

N° d'ordre: 40498

UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

THÈSE

Présentée à

L'ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

Spécialité Micro et Nanotechnologies, Acoustique et
Télécommunications

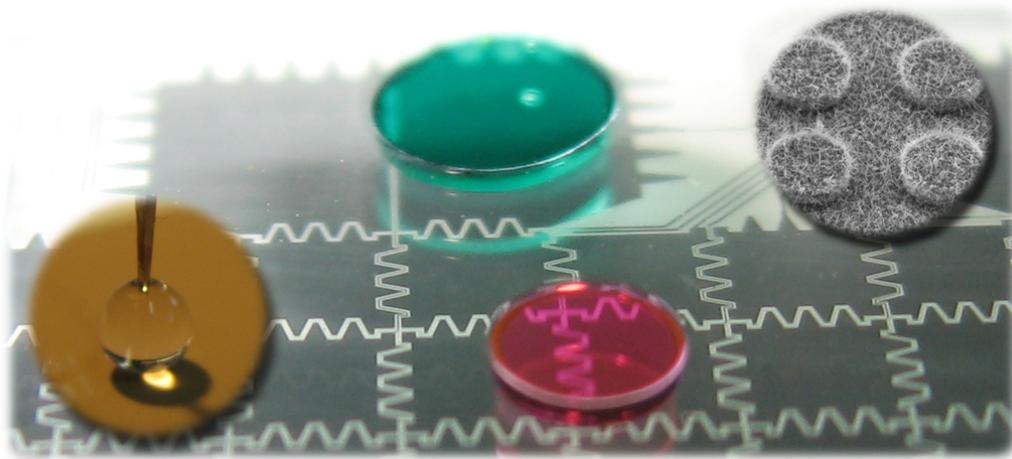
par

Florian Lapierre

titre de la thèse :

**Electromouillage sur diélectrique (EWOD) :
Conception et réalisation de dispositifs microfluidiques
originaux sur surfaces superhydrophobes**

soutenue publiquement le 30 Mars 2011



Président	Mr Tayeb Mohammed Brahim	Professeur, Université de Rennes 1
Rapporteur	Mr Dominique Rebière	Professeur, Université de Bordeaux 1
Rapporteur	Mr Yves Fouillet	Ingénieur HDR LETI, CEA Grenoble
Examineur	Mme Christine Enjalbal	Professeur, Université Montpellier 2
Examineur	Mr Hervé Willaime	Chargé de Recherche, ESPCI, Paris
Examineur	Mr Vincent Senez	Directeur de Recherche CNRS, IEMN
Directeur de thèse	Mr Rabah Boukherroub	Directeur de Recherche CNRS, IRI
Co-encadrant	Mr Vincent Thomy	Maitre de conférences, Université de Lille 1

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Messieurs **Alain Cappy** et **Lionel Buchailot**, qui ont été successivement les Directeurs de l'IEMN, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.*

*Je remercie Monsieur **Tayeb Mohammed Brahim**, Professeur à l'Université de Rennes 1, d'avoir présidé et examiné ce travail.*

*Je témoigne aussi ma reconnaissance à Monsieur **Yves Fouillet**, Ingénieur HDR au CEA-LETI à Grenoble, ainsi qu'à Monsieur **Dominique Rebière**, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame **Christine Enjalbal**, Professeur à l'Université de Montpellier 2, à Monsieur **Hervé Willaime** Chargé de Recherche à l'ESPCI, ainsi qu'à Monsieur **Vincent Senez**, Directeur du groupe BioMEMS, d'avoir accepté d'évaluer mon travail de recherche. Je remercie ce dernier d'autant plus pour m'avoir intégré dans son groupe.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **Rabah Boukherroub**, Directeur de ce travail de recherche, de m'avoir intégré au sein de son équipe NanoBiointerfaces et de m'avoir soutenu au long de ces 3 années de thèse. Je le remercie encore pour ses conseils, son dynamisme et sa disponibilité; Pour tous ces repas et soirées qui ont enrichi l'excellente ambiance du groupe.*

*Je tiens à ne pas à oublier Monsieur **Vincent Thomy**, Maître de conférence à l'Université de Lille 1, présent tant, dans le cadre de la thèse que dans l'enseignement. Je le remercie sincèrement de son soutien, de sa présence et de sa profusion d'idées. Sans lui, ce travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui...*

*Merci bien sûr à Monsieur **Yannick Coffinier**, Chargé de Recherche à l'IRI, pour son professionnalisme et surtout ses superbes nanofils VLS, je lui dis de tout mon cœur, Oh YES!!!*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **Philippe Brunet**, Chargé de Recherche dans l'équipe Films. Toujours disponible pour une discussion ou une (des) explication(s), ses approches théoriques et expérimentales ont apporté une autre dimension au travail de recherche effectué au long de ces 3 années. Je le remercie d'autant plus pour son succulent rhum arrangé.*

*Mes remerciements les plus respectueux vont à Monsieur **Oleg Melnyck**, Directeur de Recherche, pour m'avoir accueilli dans son groupe « Chimie des biomolécules » de l'Institut de Biologie de Lille (IBL) et à **Hervé Dobrecq**, Assistant Ingénieur à l'Université de Lille 2,*

pour sa collaboration, sa convivialité et son aide précieuse durant les expérimentations en spectrométrie de masse.

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur **Timothy Foat**, Directeur de l'unité « Fluid Dynamics and Indoor Dispersion » et Monsieur **Stephen Parry**, Chercheur dans la même unité, au sein du laboratoire du « Defence Science and Technology Laboratory » pour le travail mené en collaboration avec leur groupe dans la collecte de particules.*

*Je remercie aussi Madame **Christine Faille**, Directeur d'unité de la structure « Processus aux Interfaces et Hygiène des Matériaux » du laboratoire de l'INRA, de m'avoir accueilli pour les expérimentations sur les virus, bactériophages et autres biomolécules.*

*Je remercie également **Farzam Zoueshtiagh**, Maître de Conférence dans la même unité, pour sa grande disponibilité (notamment pour ImageJ) et bien sûr pour sa confiance en me donnant la chance d'utiliser les différents équipements nécessaires à la l'observation de mes petites gouttelettes.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Ralf Blossey**, Directeur de Recherche CNRS de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire, pour les discussions et réunions passées ensemble sur l'électromouillage et la superhydrophobicité.*

*Je remercie enfin Monsieur **Jean-Christophe Camart**, Directeur de l'école Polytech'Lille, pour m'avoir amené vers ce domaine de recherche qui me passionne toujours autant.*

Je tiens aussi à remercier grandement toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces travaux, en particulier les collègues du groupe BioMEMS; Aussi, dans le désordre mais chaleureusement :

***Romuald**, pour sa bonne humeur qui m'a apporté sourires et « bidonnages » au cours de ces 3 années, je lui dis encore un grand et fort « aaaTTAPPPAAAaaa »...*

***Maxime**, pour ses « petits cafés » qui furent d'un grand réconfort après une dure journée de labeur. Ses petits messages : "BOSSE", durant la rédaction de mon manuscrit ont porté leurs fruits. Je le remercie encore pour le temps passé à la relecture et sa contribution dans tous les travaux en salle blanche.*

***Damien**, pour ses grandes discussions scientifiques, politiques et/ou métaphysiques entre les repas ou autour d'un verre, qui m'ont apporté une autre vision du monde. Aussi, je le remercie pour sa bonne humeur, sa disponibilité et sa spiritualité.*

***Franco**, pour m'avoir mangé mon chocolat entre ses manip, mais aussi **Timothée**, **Chang**, **Nhung**, **Guillaume**, **Renaud**, **Nicolas**, **Philippe** et **Farida**.*

***Anthony**, **Bertrand** et **Simon** avec qui j'ai passé un agréable séjour en leur compagnie*

à Groningen lors de la conférence μ TAS2010.

Et enfin **Corinne**, sans qui tous mes problèmes administratifs seraient encore à l'ordre du jour...

Aussi, je ne saurais oublier toutes les personnes qui sont passées par le bureau 330 :

L'équipe Opto et plus spécialement, **Anisha** pour ses mets Indiens qui ont su relever mes papilles, **Arnaud**, pour ses blagues et/ou jeux de mots (que je n'ai pas toujours forcément compris), **Christophe**, Mr Grognon, toujours en forme, rempli de joie de vivre et d'humour, pour ses magnifiques représentations théâtrales, **Floriane**, la Maman du 3^{ème} étage, et encore, bien sûr, **Antoine**, **Djamila** (anciennement BioMEMS), **Naïma**, **Mathieu**, **Thomas** et tout le reste du groupe...

L'équipe LEMAC, **Christophe**, **Jérémie**, **Karim**, **Leticia**, **Nicolas**, **Romain**, **Sami (Ali-G)**, **Yannick (Louloute)** qui ont su endurer (sans plaintes) les pires défoulements que je leur affligeais. Je tiens particulièrement à remercier la plante de Sami qui a dû subir coups de ciseaux, d'agrafes et autres objets contendants qui se trouvaient sur mon passage. J'ajouterais aussi **Hélène** pour sa disponibilité à toute heure et son aide dans les problèmes administratifs.

Eléonore (EPIPHY) et **Alexandre**, pour ces grandes soirées Laser Game ou accrobranche que j'ai découvert grâce à eux.

Alex, **Salim** et **Renaud (Delfmems)**, sans qui l'ambiance en salle blanche ne serait pas ce qu'elle est. Leur (constante) présence ont rendu plus paisible ces longues heures de travaux dans ce lieu particulier.

François V., grand gourou de la carte « Fût » et coordinateur suprême des soirées IEMN avec qui, passé 18h, la bière coule à flot. Sans oublier **François L.**, pour m'avoir fait découvrir la littérature d'Asimov dans ses différents recueils scientifiques, je lui demanderai seulement une chose : « un mojito », et bien sûr **Alex B.**, **Arame**, **Aurélien**, **Benjamin**, **Cédric**, **Estelle**, **Hernance**, **Malek**, **Renaud**, **Romain C.**, **Virginie**.

A l'équipe de l'IRI et plus particulièrement à **Alexandre**, **Elisabeth**, **Gaëlle**, **Johanna**, **Keith**, **Kristen**, **Maël**, **Magalie**, **Manash**, **Manshusha**, **Dr Martin**, **Mei**, **Nadine**, **Nazek**, **Paolo**, **Sabine**, **Slimane**, avec qui j'ai vraiment passé de bons moments au cours de ces 3 années.

L'équipe de DAO, notamment **Guillaume** pour son aide généreuse dans la création des animations 3D du lab-on-chip. Je sais que tu y as consacré du temps, MERCI, MERCI, MERCI...

Adrien, **Albert**, **Augustin**, **Corentin**, **Justin**, **Yannick**, avec qui j'ai passé des moments agréables à la Traviata ou autres endroits. Des instants inoubliables...

Ahcen, Alain, Arnout, Benji, Mohamed, Mounir, Najib, Rachid et toutes les autres personnes de la salle de musculation de Mons-en-Baroeul avec qui je pouvais me dépenser quotidiennement pour mon équilibre tant physique que psychologique.

Aux moniteurs rencontrés au CIES, Aurélie, Gaylor, Rémy, Sylvain avec qui les voyages resteront gravés dans mon cœur sans oublier les personnes qu'ils m'ont fait rencontrer, notamment Adeline, Céline, Jean-Luc, Robert, et Stéphane.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'IEMN, notamment, Annie, Christiane, Dmitri, Farah, Jean-François, Jean-Michel, Jonathan, Marc, Sylvie, VD, Yves et tous ceux que j'ai pu oublier, pour leur disponibilité, leur aide et leur précieux conseils. . .

Aussi, mes pensées vont à ma famille, mes parents, mes frangins, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci notamment à ma mère pour ses légumes et fruits fraîchement cueillis du jardin et aux multiples relectures de mon manuscrit de thèse.

Sommaire

Introduction générale	1
1 Interactions liquide/surface : Mouillage et robustesse.	5
1.1 Introduction	6
1.2 Le mouillage	7
1.2.1 Type de mouillage (tension interfaciale)	7
1.2.2 Loi de Young-Dupré	7
1.2.3 Mouillabilité d'une surface	8
1.2.4 Traitement hydrophobe	9
1.2.5 Mesure d'angle de contact	9
1.2.6 Mesure d'hystérésis d'angle de contact	11
1.2.7 Conclusion	13
1.3 Texturation de surface	13
1.3.1 Modèle de base	13
1.3.2 Modèle de Wenzel	14
1.3.3 Modèle de Cassie-Baxter	16
1.3.4 Transition d'états et barrière d'énergie	17
1.3.5 Conclusion	19
1.4 Caractérisation dynamique par impact de gouttes	19
1.4.1 Impacts sur surfaces superhydrophobes	19
1.4.2 Microstructures superhydrophobes	20
1.4.3 Nanostructures superhydrophobes	23
1.4.4 Cas de micro-nanostructures superhydrophobes	23
1.4.5 Conclusion	24
1.5 Caractérisation par électromouillage	25
1.5.1 L'équation de Lippmann-Young	25
1.5.2 Saturation de l'angle de contact	27
1.5.3 Hystérésis d'angle de contact sous EWOD	29
1.5.4 Influence du signal de travail	31
1.5.5 Influence de la polarité de la tension de travail	31
1.5.6 Réduction de la tension de travail	33

1.5.7	Electromouillage sur surfaces superhydrophobes	35
1.5.8	Conclusion	41
1.6	Conclusions	41
2	Caractérisation dynamique de surfaces superhydrophobes	43
2.1	Introduction	44
2.2	Structure des surfaces et mesure de mouillabilité	44
2.2.1	La microtexturation	45
2.2.2	La nanotexturation	49
2.2.3	La micro-nanotexturation	51
2.2.4	Conclusion	52
2.3	Présentation des bancs de mesures	53
2.3.1	Banc d'impact de gouttes	53
2.3.2	Banc d'électromouillage	55
2.3.3	Conclusion	57
2.4	Étude des microstructures	57
2.4.1	Caractérisation par impact	57
2.4.2	Caractérisation par électromouillage	58
2.4.3	Discussion	60
2.4.4	Conclusion	61
2.5	Étude des nanostructures	62
2.5.1	Caractérisation par impact	62
2.5.2	Caractérisation par électromouillage	64
2.5.3	Discussion	66
2.5.4	Conclusion	68
2.6	Étude des micro-nanostructures	68
2.6.1	Caractérisation par impact	68
2.6.2	Caractérisation par électromouillage	70
2.6.3	Discussion	71
2.6.4	Conclusion	72
2.7	Remarques et observations à la ligne de contact	74
2.7.1	Interaction liquide/surface sous EW : Pression de Laplace	74
2.7.2	Elasticité et empalement à la ligne de contact	79
2.7.3	Dépiégeage de la ligne de contact : Modulation de fréquence	81
2.7.4	Conclusion	84
2.8	Conclusions	85

3	Système microfluidique digital superhydrophobe	87
3.1	Introduction	88
3.2	L'électromouillage pour la microfluidique	88
3.2.1	Configuration des systèmes de déplacement	88
3.2.2	Opérations fondamentales microfluidiques et état de l'art	91
3.2.3	Conclusion	95
3.3	Élaboration du microsystème fluide digital discret	97
3.3.1	Fabrication de la base	97
3.3.2	Fabrication des capots hydrophobes	99
3.3.3	Fabrication des capots superhydrophobes	99
3.3.4	Le support EWOD et ses composants électriques	100
3.3.5	Conclusion	103
3.4	Caractérisation du système EW-DMF	104
3.4.1	Étude de la carte relais	104
3.4.2	Tension minimale d'actuation V_{min}	105
3.4.3	Scission de gouttes, fusion de gouttes	106
3.4.4	Accès capillaires : Continue vers Digitale	107
3.4.5	Vitesse moyenne de goutte U_G	108
3.4.6	Vitesse instantanée de goutte U_I	112
3.4.7	Déformation et angles de contact	113
3.4.8	Ondulation et contraintes de cisaillement	116
3.4.9	Conclusion	117
3.5	Vers un microsystème EW-DMF 1 plan superhydrophobe	118
3.5.1	Electrodes en polysilicium dopé, diélectrique haute température	119
3.5.2	Electrodes métalliques, diélectrique basse température	120
3.5.3	Conclusion	123
3.6	Conclusions	123
4	EWOD et surfaces superhydrophobes : Applications Lab-On-Chip	125
4.1	Introduction	126
4.2	Intégration des systèmes LOC pour la collecte de particules	127
4.3	Microfluidique digitale pour le nettoyage de surfaces contaminées	129
4.3.1	Caractéristique du système	129
4.3.2	Surfaces employées	130
4.3.3	Méthode de dépôt de particules	130
4.3.4	Particules déposées	131

4.3.5	Liquides employés	132
4.3.6	Collecte de particules, protocole expérimental	132
4.3.7	Nettoyage des surfaces	134
4.3.8	Nombre de passage et redéposition	136
4.3.9	Déplacement manuel, contraintes de cisaillement	137
4.3.10	Conclusion	137
4.4	Intégration des systèmes EW-LOC à la spectrométrie de masse	138
4.4.1	Spectrométrie de masse: Principe de fonctionnement	138
4.4.2	Liquides biologiques et contaminations	142
4.4.3	Intégration EW-LOC et analyses MALDI-MS	144
4.4.4	Conclusion	146
4.5	Microfluidique digitale pour détection par fluorescence	147
4.5.1	Réalisation de plots superhydrophiles	147
4.5.2	Description du peptide fluorescent	148
4.5.3	Méthode de déplacement et caractérisation	148
4.5.4	Variation de la concentration	150
4.5.5	Variation du temps d'interaction liquide/surface	151
4.5.6	Limitation du nombre de déplacements	152
4.5.7	Conclusion	153
4.6	Microfluidique digitale pour analyse DIOS-MS	154
4.6.1	Méthode de déplacement et de caractérisation	155
4.6.2	Analyse DIOS-MS sans étape de rinçage	156
4.6.3	Analyse DIOS-MS avec étape de rinçage	156
4.6.4	Discussion	157
4.6.5	Conclusion	160
4.7	Conclusions	161

Conclusion Générale **163**

A Annexes – Procédés Technologiques **167**

A.1	Nettoyage standard	168
A.2	Photolithographie	168
A.2.1	Les résines	168
A.2.2	L'enduction	169
A.2.3	L'insolation	169
A.2.4	Le développement	169

A.2.5 Exemples de photolithographie	170
A.3 Dépôt PECVD	171
A.4 Dépôt LPCVD et dopage	172
A.5 Oxyde thermique sec	173
A.6 Pulvérisation cathodique	173
A.7 Gravure sèche	174
A.8 Bâti de gravure profonde de silicium	175
A.9 Traitements hydrophobes	176
A.9.1 L'OTS : Principe de silanisation	176
A.9.2 Le Cytop [®]	177
A.9.3 Le dépôt de C_4F_8	178
A.10 Création des nanostructures par gravure chimique assisté par métal	178
A.11 Synthèse de nanofils par croissance VLS	181
A.12 Analyse d'images automatique par ImageJ	182
Listes des symboles et abréviations	183
Références bibliographiques	186
Publications, et communications	196

Introduction générale

Au XV^{ème} siècle, l'artiste et ingénieur visionnaire Léonard de Vinci préconisait déjà « *Va prendre tes leçons dans la nature, c'est là qu'est notre futur* »¹. Ses travaux, comme celui sur les machines volantes (ex. la vis aérienne, s'inspirant des graines d'érable qui tombent en tourbillonnant, ou le planeur, imitant les ailes de chauve-souris), se basaient alors sur une observation des stratégies développées par la nature, afin de répondre à une problématique donnée. Plus récemment, au cours du dernier siècle, l'évolution des technologies et de l'instrumentation associée a ouvert un vaste champ de possibilités, notamment en direction de l'infiniment petit. **Le biomimétisme**, qui est l'art et/ou la science d'imiter artificiellement les mécanismes de la nature dans le but de les intégrer dans les différents domaines technologiques, a trouvé alors un nouveau sens. Concernant les propriétés de mouillage, la nature a développé de nombreux procédés. Citons par exemple, la toile d'araignée où la rosée matinale se condense en gouttes d'eau, des arbres dont la sève circule des racines à leur cime, l'araignée d'eau capable grâce à ses pattes longues et fines, de marcher et même de courir très rapidement sur les eaux stagnantes, etc. Barthlott *et al.* ont ainsi caractérisé les propriétés de mouillage de végétaux couplées à l'étude de leur état de surface au moyen d'un microscope à balayage électronique [1]. Ainsi, la feuille de lotus (*Nelumbo nucifera*) présente des propriétés remarquables de déperlance et d'autonettoyage permettant à celle-ci de rester propre après le passage d'une goutte d'eau ; Cette particularité a alors été reliée à l'interaction particulière entre l'eau et une topographie complexe micro- et nanométrique. La compréhension et la réplique de ces propriétés au moyen des techniques issues de la micro/nanotechnologie a fait alors l'objet de nombreuses recherches dans le domaine de la microfluidique. La justification de l'intégration de telles surfaces dans les systèmes fluidiques se base sur les avantages considérables qu'elles présentent : Energie nécessaire au déplacement moindre due à une friction quasi nulle, pollution de surface négligeable, et échanges gazeux avec le liquide. Au regard de la littérature, au commencement de ce travail de thèse, peu d'exemples existaient sur l'intégration de telles surfaces dans des dispositifs microfluidiques.

Sur ce dernier point, la technologie de l'électromouillage, reposant sur le contrôle de la mouillabilité d'un liquide sur une surface par application d'un potentiel, permet la manipulation (et le déplacement) de gouttes de liquide. Cependant, malgré le fait que cette technologie

1. Livre : L. Schuiten, P. Loze, G. Chapelle, C. Bataille, J. Crepin, « Vers une cité végétale » Editions Mardaga, pp. 164, 2010

soit suffisamment mature pour des applications commerciales, notamment dans le domaine de l'optique (lentilles microfluidiques et systèmes d'affichage), l'utilisation de surfaces superhydrophobes au sein de microsystèmes n'est actuellement pas expérimentée.

Ainsi, à la suite des travaux de thèse de Mr Nicolas Verplanck sur le développement d'un microsystème de déplacement de gouttes par électromouillage dédié à la spectrométrie de masse, deux objectifs fondamentaux ont conduit ce travail :

- La réalisation et la caractérisation de surfaces superhydrophobes multi-échelle et notamment l'étude dynamique des interactions surface/liquide lorsque ce dernier est soumis à une force extérieure (impact de gouttes et électromouillage).
- La caractérisation fluide d'un système de déplacement de gouttes de liquide (pures ou chargées en bioparticules) par électromouillage intégrant des surfaces superhydrophobes (propres ou préalablement polluées). L'utilisation de systèmes optiques ou de spectrométrie de masse justifieront l'emploi de surfaces superhydrophobes en terme de limitation de pollution de surface et de collecte de particules.

Ainsi, dans le chapitre 1, nous commencerons par un rappel sur le mouillage d'une surface par un liquide et développerons cette approche à des surfaces texturées superhydrophobes. Deux méthodes spécifiques de caractérisation dynamique de ces surfaces seront présentées, par impact de gouttes et par électromouillage. Pour chaque démarche, nous détaillerons l'état de l'art sur les différents types de structure retrouvés dans la littérature, leurs limitations, et les stratégies proposées pour optimiser l'utilisation de ces surfaces.

Le chapitre 2 présentera les travaux menés dans le cadre de cette thèse sur la réalisation de surfaces possédant différentes échelles de rugosité (micro-, nano-, et micro-nano-) et la caractérisation dynamique de leurs propriétés de mouillage. Tout d'abord, nous détaillerons les étapes technologiques nécessaires au développement de telles surfaces puis les caractériserons par les deux approches décrites ci-dessus. Nous déterminerons les seuils de robustesse pour chaque type de surface ainsi que leurs différents niveaux d'empalement. Une étude plus approfondie à la ligne triple sera également menée afin de déterminer plus précisément les interactions mises en jeu. Finalement, une solution originale de dépiégeage de liquide (sans nouvel apport d'énergie) sera proposée et démontrée.

Suite à la caractérisation de surfaces structurées superhydrophobes, l'intégration de ce type de surface dans un microsystème fluide digital par électromouillage fera l'objet du chapitre 3. Tout d'abord, la fabrication et l'étude dissociée des différents éléments composant le dispositif final seront détaillées. Dans un second temps, nous développerons les caractéristiques spécifiques du microsystème avec l'usage de surfaces hydrophobes ou superhydrophobes. Dans les deux

cas, les tensions minimales d'actuation, les vitesses moyennes et instantanées de goutte, leur déformation et angles de contact seront comparés. Aussi, une étude approchée à la ligne triple liquide/surface sera effectuée.

Nous abordons finalement dans le dernier chapitre, l'utilisation d'un tel dispositif microfluidique original dans une optique d'analyses biologiques regroupant deux thématiques :

- La collecte et concentration de particules par le déplacement de liquides non chargés par électromouillage,
- L'accrochage de biomolécules dans des zones dédiées pour leur détection ou analyse par fluorescence ou spectrométrie de masse.

Ainsi, dans les deux cas, les propriétés intrinsèques des surfaces superhydrophobes, à savoir la déperlance et leur capacité d'autonettoyage, apporteront une solution alternative aux stratégies proposées dans la littérature pour la réduction de l'adsorption non-spécifique de biomolécules lors de leur transport.

Précisons que les travaux menés dans le cadre de cette thèse, à forte coloration pluridisciplinaire, l'ont été en étroite collaboration avec plusieurs laboratoires et équipes regroupant les thèmes de la biologie (*Institut de Biologie de Lille* et *l'Institut National de la Recherche Agronomique*), la chimie (*Institut de Recherche Interdisciplinaire*), et la mécanique des fluides (équipe *Fluides, Interfaces Liquides et Micro-Systèmes* de l'IEMN, et l'unité *Fluid Dynamics and Indoor Dispersion* du laboratoire du DSTL (*Defence Science and Technology Laboratory*)).

1. Interactions liquide/surface : Mouillage et robustesse.

Sommaire

1.1	Introduction	6
1.2	Le mouillage	7
1.2.1	Type de mouillage (tension interfaciale)	7
1.2.2	Loi de Young-Dupré	7
1.2.3	Mouillabilité d'une surface	8
1.2.4	Traitement hydrophobe	9
1.2.5	Mesure d'angle de contact	9
1.2.6	Mesure d'hystérésis d'angle de contact	11
1.2.7	Conclusion	13
1.3	Texturation de surface	13
1.3.1	Modèle de base	13
1.3.2	Modèle de Wenzel	14
1.3.3	Modèle de Cassie-Baxter	16
1.3.4	Transition d'états et barrière d'énergie	17
1.3.5	Conclusion	19
1.4	Caractérisation dynamique par impact de gouttes	19
1.4.1	Impacts sur surfaces superhydrophobes	19
1.4.2	Microstructures superhydrophobes	20
1.4.3	Nanostructures superhydrophobes	23
1.4.4	Cas de micro-nanostructures superhydrophobes	23
1.4.5	Conclusion	24
1.5	Caractérisation par électromouillage	25
1.5.1	L'équation de Lippmann-Young	25
1.5.2	Saturation de l'angle de contact	27
1.5.3	Hystérésis d'angle de contact sous EWOD	29
1.5.4	Influence du signal de travail	31
1.5.5	Influence de la polarité de la tension de travail	31
1.5.6	Réduction de la tension de travail	33
1.5.7	Electromouillage sur surfaces superhydrophobes	35
1.5.8	Conclusion	41
1.6	Conclusions	41

1.1 Introduction

La conception et la réalisation de dispositifs fluidiques nécessite l'étude préliminaire de l'interaction entre liquide et surface. Elle s'opère par la définition des propriétés de mouillage d'un liquide donné sur une surface précise, défini par les tensions de surface au niveau de la ligne triple de contact liquide/solide/gaz. Ainsi, l'étude statique de **l'angle de contact** est un moyen de caractériser le mouillage d'une surface. Cependant, la présence de défauts (hétérogénéité du traitement de surface, topologie, etc.) peut amener à une variation importante de l'angle de contact pour un même couple surface/liquide. L'étude quasi-statique complémentaire de **l'hystérésis de l'angle de contact** quantifie ce phénomène, et, couplé à la mesure de l'angle de contact, détermine la qualité de mouillage d'une surface plane.

Cette qualité de mouillage peut néanmoins être amplifiée en augmentant la rugosité de surface. Nous verrons qu'il existe deux états extrêmes (Cassie-Baxter et Wenzel) dans lesquels le système (liquide + surface) peut se positionner en fonction de la structuration et de la chimie de surface. Bien que ces deux états soient synonymes de superhydrophobie, nous verrons qu'ils diffèrent fortement d'un point de vue pratique. L'état de Cassie-Baxter entraîne un angle de contact important et un hystérésis faible (liquide reposant sur le sommet des aspérités) alors que celui de Wenzel, présentant le même angle de contact, développe un hystérésis très important (liquide totalement imprégné dans la texturation). De plus, la stabilité de ces régimes n'est, en général, pas définitive et le système peut passer d'un état à un autre sous l'action d'une énergie extérieure. Les mesures statiques d'angle de contact et d'hystérésis ne sont plus suffisantes pour quantifier ce type de surface.

Nous définirons alors **la robustesse**, la capacité d'un système à rester dans un état Cassie-Baxter lors de l'apport d'énergie extérieure. Afin de quantifier cette grandeur, nous présentons dans un premier temps, **l'impact de gouttes** comme méthode de caractérisation dynamique. Dans un second temps nous présenterons **l'électromouillage**, technique au cœur de ce travail de thèse. Elle sera évoquée à double titre : Comme outils de caractérisation dynamique de surfaces superhydrophobes, mais également comme moyen de déplacement de liquides au sein de dispositifs microfluidiques. Dans ce dernier cas, bien que très largement étudié dans la littérature, l'électromouillage n'a cependant été que très peu associé à des surfaces superhydrophobes. Nous évoquerons alors l'intérêt d'une telle association.

1.2 Le mouillage

Définitions : La mouillabilité est l'aptitude d'une surface à être mouillée par une matière donnée. Le mouillage est « l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide (ou liquide) » [2].

1.2.1 Type de mouillage (tension interfaciale)

Lors d'un dépôt de gouttes¹ sur une surface, différentes interactions entrent en jeu. Elles sont le résultat d'un équilibre thermodynamique entre les différentes phases et sont définies par les **énergies de surface** ou **tensions de surface** (γ_{SL} , γ , γ_{SG} , correspondantes aux interactions entre solide/liquide, liquide/gaz, et solide/gaz) représentées en figure 1.1 et exprimées en N/m ou en J/m². D'un point de vue moléculaire, elles sont caractérisées par « l'énergie mécanique (Joules) à fournir pour augmenter la surface d'une unité (m²) ».

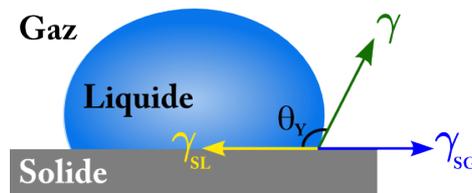


Figure 1.1: Tensions superficielles agissant sur la ligne triple. γ_{SL} , γ , γ_{SG} (mN/m), correspondant aux interactions entre solide/liquide, liquide/gaz, et solide/gaz.

1.2.2 Loi de Young-Dupré

La relation entre tensions superficielles et forme de la goutte est déterminée par l'angle de contact. En se rapprochant au plus proche de la ligne triple (figure 1.2), un angle (appelé l'angle de Young θ_Y), peut être observé.

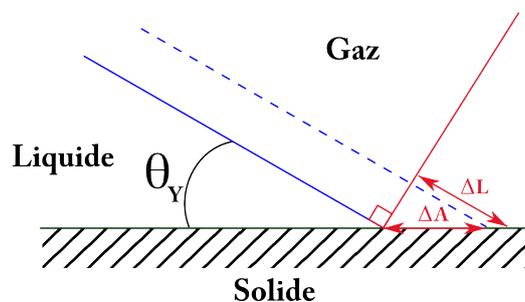


Figure 1.2: Méthode de détermination de l'angle de Young-Dupré par la méthode du travail sur une surface plane

1. Nous nous limiterons à l'eau désionisée pour la partie définition et caractérisation microfluidique.

Celui-ci est déterminé en calculant le travail ΔF pour un déplacement de la ligne de contact de ΔA .

$$\Delta F = \gamma_{SL}\Delta A - \gamma_{SG}\Delta A + \gamma \underbrace{\Delta A \cos \theta}_{\Delta L} \quad (1.1)$$

Le travail étant nul à l'équilibre (lorsque ΔA tend vers 0), la relation de Young (1805) est obtenue [3]:

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = 0 \rightarrow \boxed{\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}} \quad (1.2)$$

L'angle de Young θ_Y dépend alors de la nature :

- Du liquide.
- De l'environnement.
- De la surface.

Bien que ces trois paramètres puissent être modifiés indépendamment, nous n'étudierons durant ce travail de thèse que l'influence de la nature de la surface. Les autres paramètres seront invariants, à savoir, de l'eau désionisée (EDI, $\gamma = 72\text{mN/m}$ à 25°C) pour le liquide et de l'air pour l'environnement.

1.2.3 Mouillabilité d'une surface

La mouillabilité d'une surface varie en fonction de son énergie de surface :

- Les surfaces à « hautes énergies », $\gamma_{SG} \sim 500$ à 5000mN/m , très mouillantes pour quasiment tous les liquides (ex. le minéral Calcite).
- Les surfaces à « basses énergies », $\gamma_{SG} \sim 10$ à 50mN/m , peu mouillantes (ex. Polydiméthylsiloxane, PDMS).

Cependant, comme cité précédemment, la mouillabilité d'une surface - et implicitement l'angle de Young - dépend également de la nature du liquide. Par exemple, l'huile silicone ou l'hexane (de plus faible tension de surface $< 20\text{mN/m}$) mouilleront d'avantage une surface donnée (ex. silicium) qu'un liquide comme de l'eau (mouillage partiel). Il existe donc une tension critique γ_C pour une surface telle que :

- Si $\gamma > \gamma_C$, un mouillage partiel de la surface par le liquide sera obtenu.
- Si $\gamma < \gamma_C$, le mouillage sera total.

Avec γ est la tension superficielle du liquide.

L'utilisation d'eau désionisée, de tension de surface égale à 72mN/m , implique que γ_C doit être adaptée afin d'obtenir le mouillage désiré.

1.2.4 Traitement hydrophobe

Différentes techniques permettent de diminuer la tension de surface critique γ_C . Le passage d'une surface mouillante (de l'ordre de 150mN/m pour le verre ou le silicium) à une surface moins mouillante est obtenue par dépôt d'une couche hydrophobe de type $-(CH_2)-$ ou $-(CF_2)-$. Ces revêtements abaissent l'énergie de surface γ_C à $\sim 26\pm 2\text{mN/m}$ pour les chaînes hydrogénées et à $15\pm 2\text{mN/m}$ pour les chaînes fluorées [2]; Ces surfaces deviennent donc hydrophobes.

Cependant, en pratique, il est difficile de mesurer les tensions superficielles. Afin de quantifier l'angle de Young, les mesures statiques d'angle de contact par dépôt de gouttes déterminent si un liquide mouille ou non une surface donnée.

1.2.5 Mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact se fait par l'intermédiaire d'un goniomètre (dans notre cas, *DSA100, Krüss GmbH², Allemagne*). Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface à analyser. Le volume de la goutte est suffisamment faible pour négliger les effets de gravité ($< 5\mu\text{L}$). Une source lumineuse permet d'obtenir un contraste suffisant lors de l'acquisition vidéo (figure 1.3). Un logiciel d'analyse d'images définit le contour de la goutte et, suivant la méthode de mesure (définie par le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface), les angles de contact gauche, et droit sont calculés avec une précision de $\pm 2^\circ$.

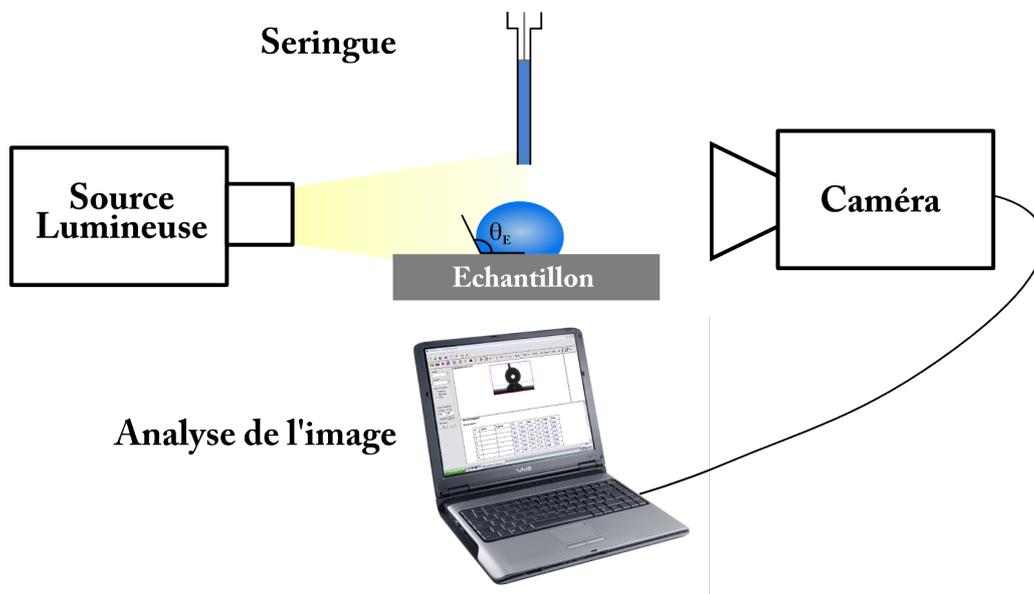


Figure 1.3: Schéma du principe de fonctionnement d'un goniomètre. Une source lumineuse éclaire l'échantillon et le liquide déposé; Une caméra enregistre la forme de la goutte; Un logiciel analyse le contour et détermine l'angle de contact apparent θ_E .

2. Site web : <http://www.kruss.de/> consulté le 05/06/10

La figure 1.4 présente une photo d'une goutte déposée sur une surface de silicium recouvert d'un revêtement hydrophobe de Cytop[®]. La surface étant hydrophobe, la méthode de la tangente est sélectionnée : Le profil de la goutte est calculé selon une fonction polynomiale et la tangente obtenue au niveau de la ligne triple permet de calculer l'angle de contact apparent θ_E .

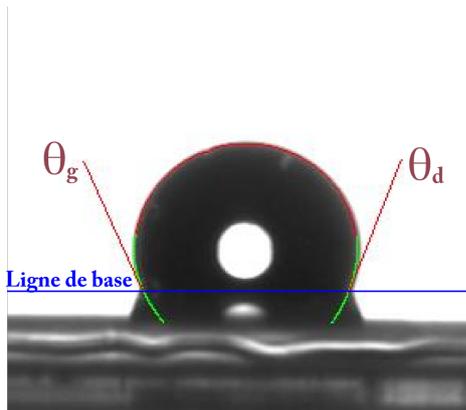


Figure 1.4: Photo de profil d'une goutte d'eau désionisée posée sur une surface de silicium recouvert d'un revêtement hydrophobe de Cytop[®]. Les angles droit θ_d et gauche θ_g , mesurés par la méthode de la tangente, sont de 114.6° et 112.9° , respectivement.

Surface	Angle de contact θ_E
Teflon	$118 \pm 2^\circ$
Cytop [®]	$112 \pm 2^\circ$
OTS	$110 \pm 2^\circ$
C_4F_8	$105 \pm 2^\circ$

Tableau 1.1: Angles de contact pour différentes surfaces hydrophobes. L'erreur de mesure est estimée à $\pm 2^\circ$.

Le tableau 1.1 regroupe les différentes mesures d'angle de contact effectuées sur une surface de silicium polie recouverte de différents traitements hydrophobes. Comme évoqué précédemment à propos des différents traitements hydrophobes, une surface plane hydrophobe (dans un environnement d'air) ne présente pas d'angles de contact supérieurs à 120° .

Cette mesure statique donne une valeur approchée de l'angle de Young ($\theta_E \sim \theta_Y$). En effet, les surfaces n'étant jamais parfaitement planes, il existe des imperfections locales provoquant un déséquilibre thermodynamique du liquide. L'angle de Young n'est alors jamais vraiment atteint.

Ces irrégularités amènent alors le liquide à un niveau d'ancrage, qu'il est nécessaire de quantifier grâce à la mesure de l'hystérésis de l'angle de contact. Cet ancrage sera non seulement dépendant de la nature de la surface mais aussi des conditions expérimentales (méthode de dépôt du liquide, pression atmosphérique où s'effectue la mesure, etc.). Dans notre cas, les différentes caractérisations seront effectuées dans un environnement contrôlé (pression, humidité, etc.).

1.2.6 Mesure d'hystérésis d'angle de contact

Définition : L'hystérésis renseigne sur l'ancrage de la ligne triple d'un liquide sur une surface. L'hystérésis de mouillage (ou hystérèse) est la différence entre l'angle à l'avancée (θ_a) et l'angle à la reculée (θ_r) d'une goutte sur une surface, au moment où celle-ci se déplace. Cette mesure quasi-statique renseigne les deux angles lorsque $\Delta A \neq 0$ (équation 1.2) ou lors de la mise en mouvement de la goutte, comme il est montré sur la figure 1.5.a.

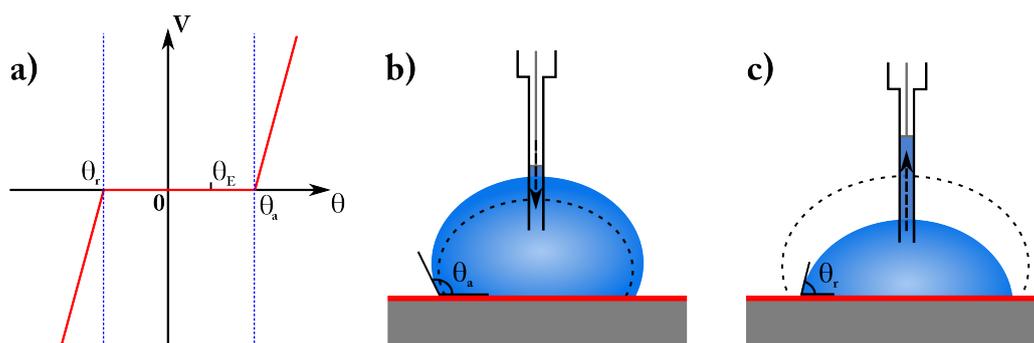


Figure 1.5: (a) Schéma représentatif de la mesure d'hystérésis. θ_r et θ_a sont les angles maximums pour lesquels la vitesse de la ligne de contact est nulle. (b-c) Principe de fonctionnement de la mesure d'angle d'hystérésis par gonflement de goutte. (b) La seringue injecte du liquide dans la goutte, l'angle d'avancée θ_a est mesuré. (c) La seringue aspire le liquide, l'angle de reculée θ_r est obtenu.

Cet hystérésis est engendré, pour les surfaces planes, par l'hétérogénéité chimique de la surface (ex. molécules organiques à la surface, défaut dans le revêtement hydrophobe, etc.) mais aussi par les imperfections physiques (irrégularités de la surface plane) qui amènent à un piégeage de la ligne de contact (figure 1.6.a et .b); L'équilibre thermodynamique n'est alors jamais atteint, impliquant des variations de l'angle de contact de Young.

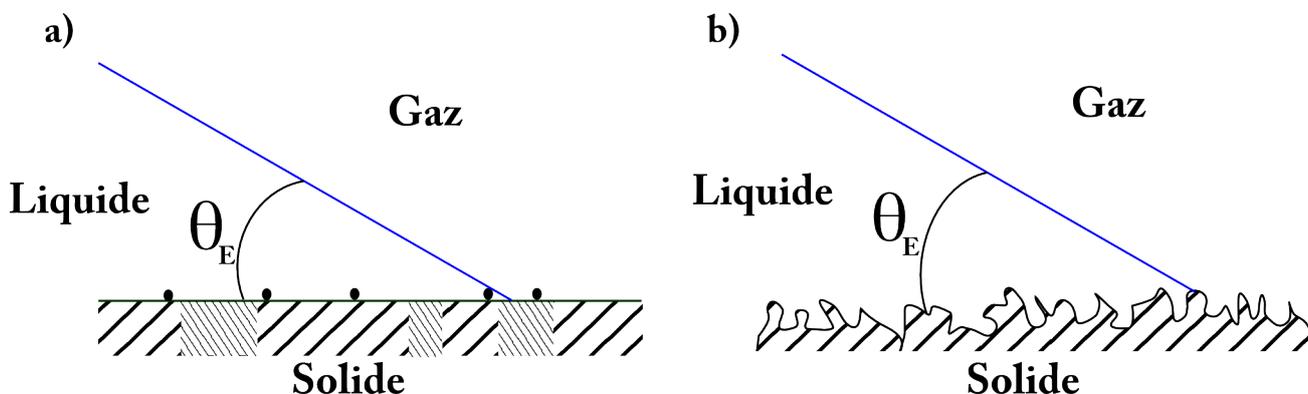


Figure 1.6: Schéma des différentes irrégularités présentes sur une surface plane. (a) hétérogénéité chimique, (b) imperfections physiques. L'angle de Young (θ_Y) n'est jamais atteint et l'angle $\theta_E \sim \theta_Y$ est caractérisé.

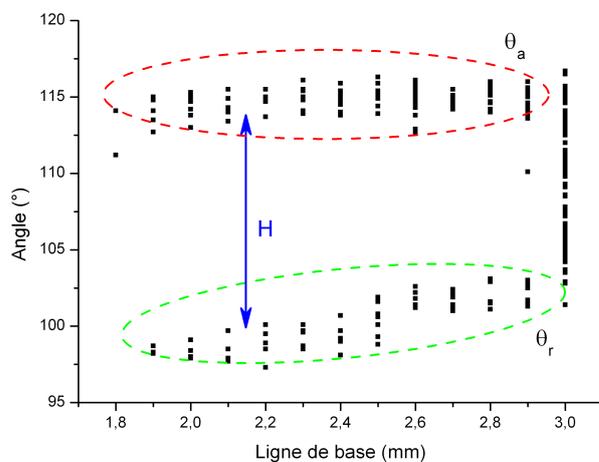
Bien que différentes techniques existent pour mesurer l'hystérésis (inclinaison du substrat, gonflement de goutte), nous ne définirons ici que celle du gonflement de goutte, seule méthode utilisée au cours de ce travail.

Gonflement de goutte

Le principe consiste à modifier le volume d'une goutte. Une fois la goutte déposée, son volume est continuellement augmenté. La ligne de base restant d'abord inchangée, la ligne triple n'avance pas. Puis, pour un certain angle θ_a , la ligne de base augmente, la goutte s'étale sur la surface; L'angle d'avancée est mesuré (figure 1.5.b).

Lorsque la goutte est aspirée, la ligne triple reste ancrée à la surface. Par conséquent, l'angle de contact diminue tandis que la ligne de base reste fixe. A partir d'un certain angle, la ligne de base décroche et diminue. L'angle de reculée θ_r est alors déterminé (figure 1.5.c).

La courbe de la figure 1.7 représente une mesure d'hystérésis d'une goutte d'eau désionisée sur une surface de silicium recouverte par un dépôt de Cytop[®] et le tableau 1.2 illustre les hystérésis pour différents revêtements.



Surface	Hystérésis H
Teflon	$13 \pm 2^\circ$
Cytop [®]	$12 \pm 2^\circ$
OTS	$14 \pm 2^\circ$
C_4F_8	$22 \pm 2^\circ$

Tableau 1.2: *Hystérésis de mouillage pour différentes surfaces hydrophobes. L'erreur de mesure est estimée à $\pm 2^\circ$.*

Figure 1.7: *Mesure d'hystérésis sur une surface de silicium recouvert d'une couche de 30nm de Cytop[®]. L'angle d'hystérésis est mesuré à 12° .*

L'angle d'avancée θ_a et de reculée θ_r sont mesurés en calculant la moyenne des points correspondant à la partie supérieure (pointillés rouges, correspondant au gonflement) et inférieure (pointillés verts, correspondant à l'aspiration) de la courbe. Dans cet exemple, l'angle d'hystérésis est estimé à 12° . D'après le tableau 1.2, les hystérésis sur surfaces hydrophobes évoluent dans la dizaine de degrés.

1.2.7 Conclusion

Le mouillage est régi par les 3 tensions de surface présentes au niveau de la ligne triple entre un liquide et une surface. Ces énergies interagissent sur la forme de la goutte et conditionnent son angle de contact de Young θ_Y . Cependant, les imperfections chimiques et/ou physiques (généralement nanométriques) empêchent le liquide d'atteindre un équilibre thermodynamique et l'angle de Young n'est jamais atteint. La mesure statique ne permet alors d'obtenir qu'un angle apparent θ_E proche de l'angle de Young. De plus, ces défauts conduisent à un ancrage du liquide dans la surface, et donc à un hystérésis de l'angle de contact.

Par conséquent, les mesures de l'angle apparent et de l'hystérésis de l'angle de contact s'avèrent nécessaires et complémentaires dans la caractérisation du mouillage d'une surface.

1.3 Texturation de surface

Dans la partie précédente, nous considérons une surface solide plane mais comportant différentes chimies de surface (Cytop[®], Téflon, OTS, etc.). Ainsi, l'angle de contact θ_E d'une goutte posée sur de tels solides varie en fonction de la chimie utilisée mais n'est jamais supérieur à 120° . Toutefois, à chimie de surface donnée, le passage d'une topologie plane à rugueuse modifie fortement la mouillabilité de la surface, amplifiant son caractère hydrophile ou hydrophobe (figure 1.8).

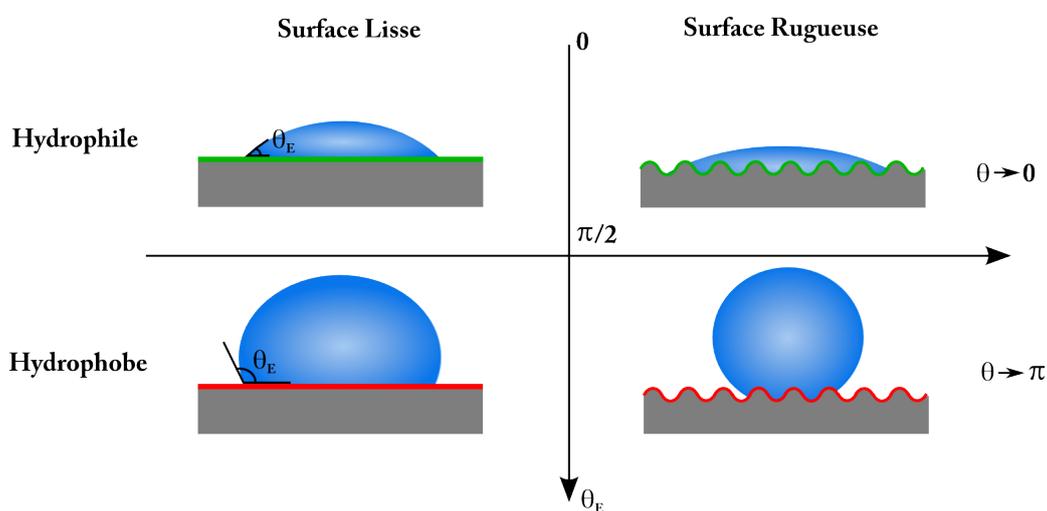


Figure 1.8: Modification de la mouillabilité d'un substrat par création de rugosité.

1.3.1 Modèle de base

Historiquement la première expérience, menée par Johnson et Dettre (1964), a mis en avant l'influence de la rugosité sur les valeurs d'hystérésis [4]. Les angles d'avancée et de reculée

ont été mesurés sur une surface de cire chimiquement homogène mais dont la rugosité était diminuée par recuits successifs. Ils ont ainsi constaté que la rugosité entraîne une influence non négligeable sur l'angle de contact, et sur l'hystérésis (figure 1.9).

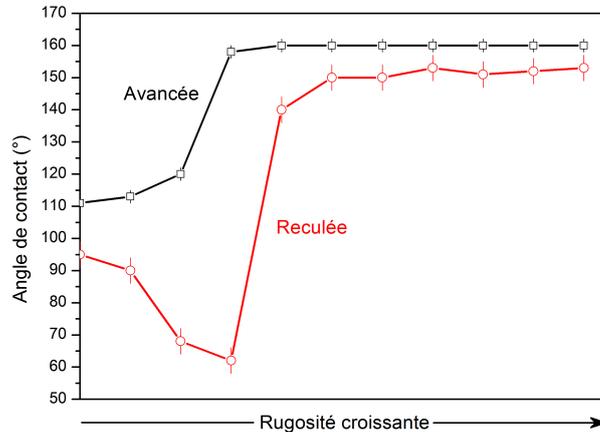


Figure 1.9: Angles de contact à l'avancée (noir) et à la reculée (rouge) de gouttes d'eau déposées sur de la cire dont la rugosité varie grâce à des recuits successifs [4].

A faible rugosité, l'angle d'avancée croît tandis que l'angle de reculée décroît, ce qui amène une forte hystérèse. Cependant, pour une certaine valeur de rugosité, l'angle de reculée augmente brusquement pour arriver à un état où l'hystérésis est quasiment nul.

Pour une aspérité donnée, l'hystérésis de l'angle de contact peut être alors supérieur à celui obtenu pour une surface plane (pour une même chimie de surface). Afin d'expliquer les différentes valeurs d'hystérésis, deux états de superhydrophobicité ont été définis :

- Le liquide remplit entièrement la structuration (état Wenzel), l'hystérésis est alors très important.
- Le liquide repose sur la partie supérieure de la texturation (état Cassie-Baxter), l'hystérésis est faible à quasi nul.

1.3.2 Modèle de Wenzel

Prenons le cas d'une surface structurée de piliers de hauteur h , de diamètre a et espacés d'une distance b . Dans ce modèle, le liquide imprègne toute la structuration de surface (figure 1.10). L'angle apparent $\theta_E = \theta_W$ est alors défini en calculant le travail à fournir ΔF_W lors du déplacement de la ligne triple de $(a + b)$.

L'équation 1.3 présente le travail du liquide sur la surface.

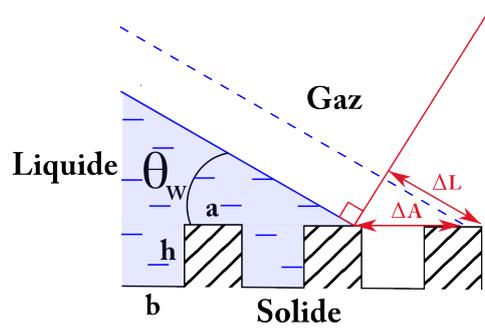


Figure 1.10: Schéma représentatif de l'état Wenzel sur une surface de piliers de hauteur h , de diamètre a , et d'espacement b . Le liquide imprègne toute la surface.

$$\Delta F_W = \gamma_{SL}(a + b + 2h) - \gamma_{SG}(a + b + 2h) + \underbrace{\gamma \cos \theta_W}_{\Delta L}(a + b) \quad (1.3)$$

La rugosité étant calculée par le rapport entre la surface totale vue par le liquide et la surface projetée (équation 1.4), l'équation 1.6 montre que l'angle θ_W dépend de la rugosité de surface, r , ainsi que de l'angle de contact donnée par la relation de Young (équation 1.2).

$$r = \text{rugosité} = \frac{\text{Surface totale}}{\text{Surface projetée}} \quad (1.4)$$

$$\frac{\Delta F_W}{(a + b)} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})r + \gamma \cos \theta_W \quad (1.5)$$

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F_W}{\Delta A} = 0 \rightarrow \boxed{\cos \theta_W = r \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} = r \cos \theta_Y} \quad (1.6)$$

Pour une rugosité $r > 1$, deux comportements sont possibles :

- Pour $\theta_Y < 90^\circ$ (surface hydrophile) $\implies \theta_W < \theta_Y$.
- Pour $\theta_Y > 90^\circ$ (surface hydrophobe) $\implies \theta_W > \theta_Y$.

Dans ce contexte, la rugosité amplifie bien la qualité de mouillage. Il existe un effet d'ancrage important du fait que le liquide imprègne totalement la texturation. Les mesures d'hystérésis affichent alors des valeurs importantes, supérieures à 20° . Cependant, r n'étant pas bornée, il existe des transitions de séchage (la surface n'est jamais mouillée, $\theta_W = 180^\circ$) ou de mouillage (la surface est totalement mouillée, $\theta_W = 0^\circ$) selon le signe de $\cos \theta_Y$; Ces états théoriques ne sont jamais atteints expérimentalement. Par conséquent, ce modèle présente des limitations et un domaine restreint de validité.

1.3.3 Modèle de Cassie-Baxter

Le modèle de Cassie-Baxter reprend la même surface mais considère que le liquide repose seulement sur la partie supérieure des piliers et n'imprègne pas la structure (figure 1.11). La base de la goutte est en contact avec une partie solide et une partie composée d'air. L'angle apparent $\theta_E = \theta_{CB}$ est déterminé par le calcul du travail ΔF_{CB} lors du déplacement de la ligne de contact sur une distance $(a + b)$.

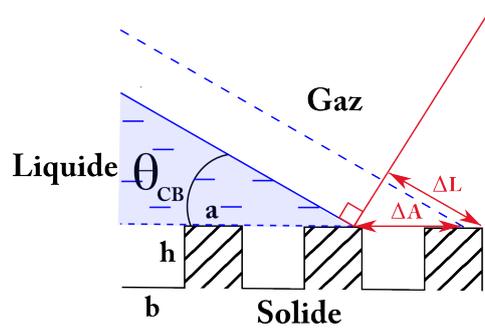


Figure 1.11: Schéma représentatif de l'état Cassie-Baxter sur une surface de piliers de hauteur h , de diamètre a , et d'espacement b . Le liquide repose sur la partie supérieure de la surface.

Ainsi, le travail de la goutte sur cette surface dépend des tensions superficielles vues par le liquide sur la fraction de surface (équation 1.7).

$$\Delta F_{CB} = \gamma_{SL}a - \gamma_{SG}a + \gamma b + \underbrace{\gamma \cos \theta_{CB}(a + b)}_{\Delta L} \quad (1.7)$$

En minimisant l'énergie à l'état le plus stable, $\frac{\Delta F_{CB}}{\Delta A} = 0$, l'équation 1.11 présente l'angle de contact θ_{CB} .

$$\frac{\Delta F_{CB}}{\Delta A} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})\frac{a}{a + b} + \gamma\frac{b}{a + b} + \gamma \cos \theta_{CB} \quad (1.8)$$

$$\text{Fraction de surface} = f_S = \frac{\text{Surface vue par la goutte}}{\text{Surface projetée}} \quad (1.9)$$

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F_{CB}}{\Delta A} = 0 \rightarrow \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SG}}{\gamma} f_S + (1 - f_S) + \cos \theta_{CB} \quad (1.10)$$

$$\boxed{\cos \theta_{CB} = f_S \cos \theta_Y + (f_S - 1)} \quad (1.11)$$

Cet angle dépend de la valeur de la fraction de surface f_S et de l'angle de Young θ_Y . Dans ce modèle, la hauteur h de la texturation n'a aucune influence sur la valeur de l'angle de Cassie-Baxter.

Le comportement de la goutte est différent de celui de Wenzel. Par exemple, le dépôt d'un revêtement hydrophobe (ex. C_4F_8 , $\theta_E = 105^\circ$) sur une surface texturée avec une fraction de surface $f_S = 0.1$, permet d'obtenir un angle apparent θ_{CB} de l'ordre de 158° ; L'angle asymptotique 180° peut être atteint en continuant à diminuer f_S . Dans cet état, le liquide n'imprègne pas la surface et de l'air subsiste dans la structuration. Des phénomènes déperlants, appelés plus communément « effet rolling-ball », apparaissent, impliquant de faibles valeurs d'hystérésis ($< 5^\circ$).

La définition de ces deux états extrêmes permet de comprendre l'influence de la rugosité sur le caractère superhydrophobe de certaines surfaces. Aussi, la seule mesure de l'angle de contact ne permet pas de définir l'état d'un système et la caractérisation de l'hystérésis devient primordiale. D'autant plus que pour les applications visées cela induit deux comportements très différents (la goutte est totalement mobile ou ancrée dans la surface).

Cependant, nous verrons dans la suite de ce manuscrit que le comportement des liquides sur surfaces rugueuses ne se limite pas seulement à ces deux états. En effet, non seulement des transitions d'un état à l'autre peuvent subvenir sous l'influence d'énergie extérieure (ex. vibration, échauffement, pression etc.) mais des régimes intermédiaires semi-Wenzel ou semi-Cassie peuvent apparaître.

1.3.4 Transition d'états et barrière d'énergie

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il existait deux états extrêmes d'empalement (Cassie-Baxter et Wenzel) dans lesquels un liquide peut se positionner. Bien que les mesures d'angle de contact pour chacun des états soient identiques, les caractérisations en hystérésis d'angle de contact présentent des valeurs distinctes. L'étude de structuration de surface est alors essentielle pour évaluer le comportement de la goutte.

L'égalisation des deux niveaux d'énergie (Wenzel/Cassie-Baxter) définit à priori quel état est le plus stable.

Prenons le cas où $\Delta F_{CB} = \Delta F_W$, alors $\theta_{CB} = \theta_W = \theta_C$.

$$\Delta F_{CB} - \Delta F_W = (f_S - r)\Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \gamma(1 - f_S)\Delta A = 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{\Delta F_{CB} - \Delta F_W}{\gamma\Delta A} = (f_S - r)(-\cos\theta_E) + (1 - f_S) = 0 \quad (1.13)$$

$$\boxed{\cos\theta_C = \cos\theta_E = \frac{1 - f_S}{r + f_S}} \quad (1.14)$$

Si les deux forces (équation 1.12) s'annulent, l'équation 1.14 introduit l'angle critique θ_C pour lequel les deux états Cassie-Baxter et Wenzel sont possibles.

Ainsi pour une surface donnée ayant un angle θ_C critique :

- Si $\theta_Y < \theta_C$: L'état Wenzel est plus stable.
- Si $\theta_Y > \theta_C$: L'état Cassie-Baxter est plus stable.

L'état du liquide sur la surface dépend donc à la fois des caractères géométriques de la surface et du matériau hydrophobe qui la recouvre.

Une description graphique de ce comportement permet de bien différencier les états pour lesquels les énergies sont différentes. La figure 1.12.a montre une vue schématique des deux comportements d'une même goutte présentant des degrés d'empalement et d'énergie ΔF différents. L'axe des ordonnées est défini en énergie de Gibbs, généralement utilisée pour les fonctions d'entropie dans l'étude de systèmes thermodynamiques. Ici, l'équilibre est atteint lorsque l'énergie est minimale mais l'ajout d'une énergie extérieure peut amener cet équilibre dans un nouvel état.

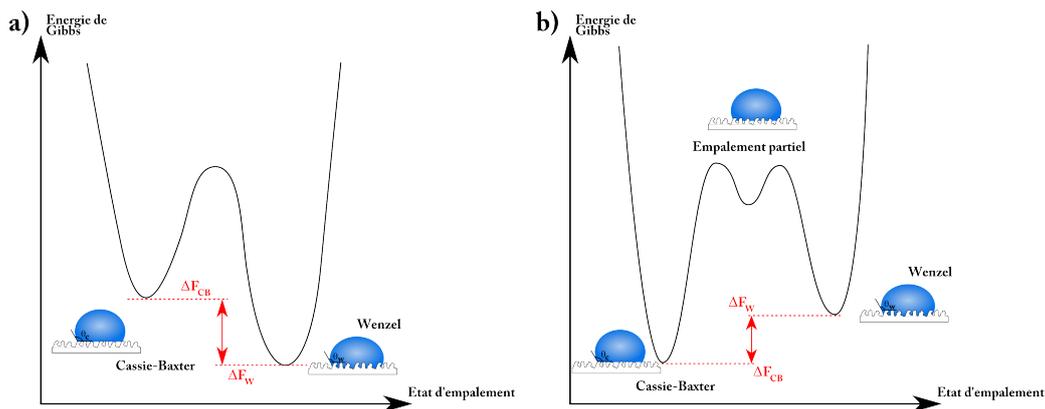


Figure 1.12: Vues schématiques des différents états Cassie-Baxter et Wenzel selon leur configuration d'empalement. (a) L'état d'énergie minimale est le régime de Wenzel. Il existe une barrière énergétique permettant la transition entre l'état Wenzel et l'état Cassie-Baxter. (b) L'état d'énergie minimale est le régime de Cassie-Baxter. Il existe un état métastable d'empalement partiel dans lequel le système peut se positionner par un apport d'énergie extérieure.

Ces graphiques ne sont qu'une vue schématique des états Cassie-Baxter et Wenzel. Il est envisageable par exemple que ces états puissent se trouver à des niveaux d'énergie différents (ex. Energie de l'état Cassie-Baxter inférieure à celle de l'état Wenzel). Aussi, des niveaux d'empalement partiel, intermédiaire entre les deux états précédents, peuvent apparaître (figure 1.12.b). Cependant, d'un point de vue pratique, il existe certains régimes métastables dans lequel l'état Cassie-Baxter est observé (poche d'air sous la goutte) alors que celui de Wenzel était attendu. La transition vers ce dernier régime peut alors s'obtenir par apport d'une énergie extérieure même faible (vibration, évaporation, etc.)

1.3.5 Conclusion

Dans les cas extrêmes de surfaces texturées, la nature hydrophobe des surfaces est amplifiée. Pour les échantillons superhydrophobes, nous avons montré qu'il existe plusieurs états d'empalement du liquide dans la structuration. Ces régimes sont alors définis par les propriétés chimiques et de structuration de la surface.

Les mesures statiques d'angle de contact et d'hystérésis (caractérisation des surfaces non-texturées) sont nécessaires pour étudier les interactions liquide/surface. Toutefois, elles s'avèrent insuffisantes pour caractériser totalement les surfaces texturées. En effet, même si l'imprégnation du liquide peut être liée à l'hystérésis, les conditions de passage dynamique d'un état à l'autre (réversibilité, coût énergétique, etc.) nécessitent une mesure complémentaire. Un nouveau paramètre doit alors être pris en compte, à savoir, **la robustesse que l'on définit comme étant la capacité d'un système (goutte + surface) à rester dans un état Cassie-Baxter malgré l'apport d'énergie extérieure.**

La connaissance de cette résistance à l'empalement (passage de l'état Cassie-Baxter à Wenzel) est alors nécessaire avant d'envisager des applications fluidiques.

1.4 Caractérisation dynamique par impact de gouttes

Sur une surface superhydrophobe, lorsqu'une goutte repose dans un état Cassie-Baxter, l'angle de contact et l'hystérésis présentent des valeurs égales à 160° et 0° , respectivement. Pourtant, ces propriétés peuvent être modifiées sous l'action d'une force extérieure, amenant la goutte à son empalement dans la texturation, synonyme d'état de Wenzel.

La méthode de caractérisation par impact de gouttes consiste à faire tomber une goutte et d'observer pour quelle hauteur apparaît un empalement. Ce dernier est caractérisé par une absence de rebond ou par la présence d'une partie du volume initial accroché à la surface. Une pression seuil peut alors être mesurée, correspondant à la hauteur minimale avant empalement. Plus cette dernière est élevée, plus le système, composé de la surface et de la goutte, est considéré comme robuste à une transition d'un état de Cassie-Baxter à un état de Wenzel, donc plus les propriétés remarquables des surfaces superhydrophobes (*rolling-ball effet*) seront maintenues en fonction des conditions de manipulation.

1.4.1 Impacts sur surfaces superhydrophobes

En général, lorsqu'une goutte d'eau tombe sur une surface superhydrophobe, celle-ci rebondit (figure 1.13).

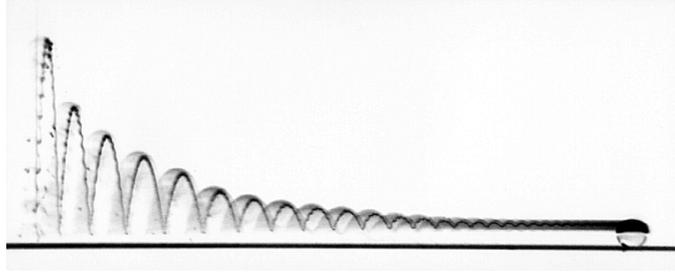


Figure 1.13: Trajectoire d'une goutte d'eau lâchée de 1cm de hauteur rebondissant sur une surface superhydrophobe très légèrement inclinée (cliché Denis Richard [2]).

L'énergie cinétique emmagasinée par la goutte lors de sa chute est stockée en énergie superficielle pendant l'impact et conduit à son rebond. Cette énergie n'est pas totalement restituée, une partie est transférée en énergie de vibration (visible sur la figure 1.13, où la trace lumineuse ondule après chaque impact), responsable de l'amortissement. Le rebond s'atténue jusqu'à l'arrêt total de la goutte.

Cependant, l'énergie cinétique de la goutte peut parfois être suffisante pour que celle-ci imprègne la structuration. Le rebond est alors d'autant plus atténué que le degré d'empalement est élevé. Une pression seuil (comparable à l'énergie cinétique) est mesurée lorsque le liquide imprègne la texture.

1.4.2 Microstructures superhydrophobes

Prenons une surface composée de micropiliers de diamètre a , de hauteur h et d'espacement b . Cette surface est recouverte d'un matériau hydrophobe (d'angle de Young $> 90^\circ$) de telle manière qu'une goutte de rayon R , de hauteur H et de tension liquide/surface, γ_{SL} , posée à sa surface repose dans l'état Cassie-Baxter (figure 1.14).

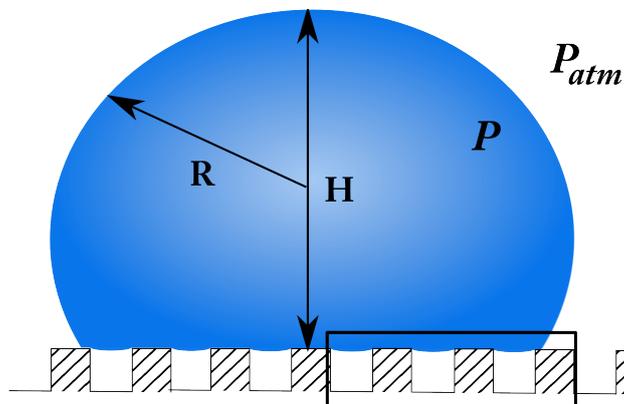


Figure 1.14: Schéma d'une goutte d'eau reposant sur une surface superhydrophobe composée de piliers. Il existe une pression P à l'intérieur de la goutte qui déterminera son niveau d'empalement dans la surface.

Il existe alors une pression P à l'intérieur de la goutte telle que :

$$P = P_{atm} + \frac{2\gamma_{SL}}{R} + \rho gH + P_{ext} \quad (1.15)$$

Avec P_{atm} , la pression atmosphérique, $\frac{2\gamma_{SL}}{R}$, la pression induite par la goutte en fonction de son rayon de courbure et de sa tension superficielle solide/liquide, ρgH , la pression due à la gravité et proportionnelle à la taille de la goutte, et P_{ext} , la pression extérieure introduite par l'utilisateur. Cette pression P_{ext} , peut être amenée de différentes manières, par exemple lors d'une simple déposition du liquide avec une pipette, par encapsulation (goutte placée entre deux plans), ou par impact.

Les caractérisations d'impact de gouttes sur surfaces micropiliers superhydrophobes ont été étudiées de manière détaillée au cours de la thèse de Mme Mathilde Calliès Reyssat en 2007 [5] sous la responsabilité du Directeur de recherches, Mr David Quéré de l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles), et ont fait l'objet de plusieurs publications dans la littérature [6, 7].

Le fait d'impacter une goutte sur ces surfaces peut apporter une énergie extérieure suffisante à son empalement dans la texturation. Cette pression est calculée par :

$$P_{ext} = \rho g t = \frac{\rho U^2}{2} \quad (1.16)$$

Avec t , la hauteur de chute de la goutte, ρ , sa densité, et U , sa vitesse lors de l'impact. Cette pression est d'autant plus élevée que les pressions P_{atm} , $\frac{2\gamma_{SL}}{R}$, et ρgH deviennent négligeables pour une goutte de dimension millimétrique.

Reyssat et Quéré ont alors décrit l'empalement du liquide (passage de l'état Cassie-Baxter à Wenzel) lorsque la pression dynamique seuil $P_{ext} = P_S = \frac{\rho U_S^2}{2}$ induite par l'impact était non seulement égale à la pression de Laplace γC , avec C , la courbure de l'interface permettant le contact, mais également proportionnelle à δ/b^2 (figure 1.15).

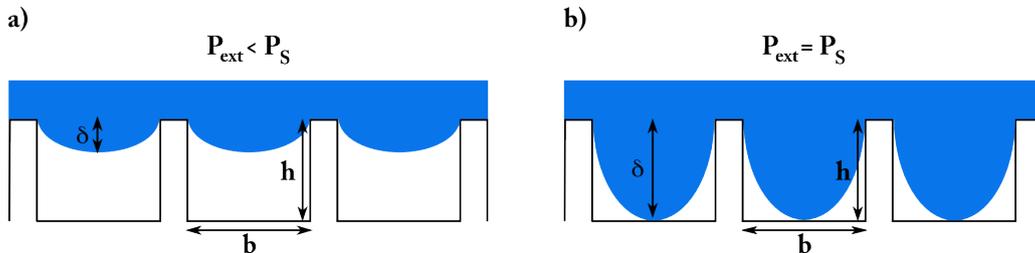


Figure 1.15: Schémas des niveaux d'empalement dans la structure micropiliers (a) lors de faibles pressions d'impact ($P_{ext} < P_S$), (b) lorsque la pression d'impact est égale à la pression seuil ($P_{ext} = P_S$). Le liquide touche le fond de la surface et le système entre dans un régime Wenzel [5].

δ est égal à h lorsque la pression dynamique atteint la pression seuil d'empalement et la relation suivante est obtenue :

$$P_S = \frac{\rho U_S^2}{2} \sim \alpha \frac{\gamma h}{b^2} \quad (1.17)$$

Où α est un paramètre dépendant de la nature hydrophobe du matériau, dans leur cas de figure égal 0.021. Ainsi, leurs mesures expérimentales ont montré que la pression seuil P_S dépendait de plusieurs paramètres de la microstructure superhydrophobe :

- **La hauteur h** : P_S est proportionnelle à h . Des piliers élevés résistent mieux à l'empalement que des piliers courts.
- **L'espace b** : P_S est proportionnelle à $1/b^2$. Les surfaces sont d'autant plus robustes à l'empalement que la distance entre plots est faible.

Pour les piliers les plus hauts et les plus resserrés, la meilleure robustesse à l'empalement est atteinte. La plus grande résistance a été trouvée pour des piliers de hauteur $h = 26\mu m$ et espacés de $b = 3\mu m$, correspondant à une pression dynamique seuil $P_S = 4.5\text{kPa}$.

Bartolo *et al.* ont également mené les mêmes types d'expérimentations [8]. Leurs résultats mettent en évidence deux points supplémentaires importants :

1. La hauteur des piliers cesse d'avoir une influence notable au-delà d'une certaine valeur (dans leur expérience, la robustesse n'est pas améliorée malgré l'accroissement de la hauteur au-delà de $25\mu m$).
2. En comparant les pressions d'empalement dans les expériences d'impact (dynamique) et d'évaporation (statique), les auteurs concluent que les forces hydrodynamiques ne jouent pas de rôle significatif dans les transitions de régimes. Ainsi, les pressions seuils sont identiques, peu importe la manière dont elles sont engendrées ; Dynamiquement par impact ou statiquement par évaporation, compression ou par exemple, par **électromouillage**.

Une remarque peut être notée sur les expérimentations par évaporation où la présence d'états d'empalement partiel (de semi-empalement) a été observée [9, 10]. Bien que ces états ne soient pas caractérisables sous impact, ils existent néanmoins et sont la cause principale des forces d'hystérésis présentes sur toute la structure (dans ce cas précis, sur les flancs des piliers). Ainsi, ces forces tendent à contrer l'empalement du liquide sous application d'une pression extérieure constante.

1.4.3 Nanostructures superhydrophobes

D'autres groupes ont expérimenté l'impact de gouttes d'eau désionisée sur surfaces nanostructurées. Le tableau 1.3 référence les travaux d'impacts les plus significatifs trouvés dans la littérature. Les seuils d'impact sont relativement faibles (inférieurs au seuil de pression sur microstructures).

Matériau	Hauteur	P_S (kPa)	Auteur, Année, [Ref]
Nanotube de carbone + PFTE	$2\mu m$	0.125	Lau <i>et al.</i> , 2003, [11]
WO_x + OTS	Quelques μm	0.135	Kwak <i>et al.</i> , 2009, [12]
n-Hexatriacontane ($0.2 \mu g/mm^2$)	65nm/pic (664nm)	0.720	Bhushan <i>et al.</i> , 2009, [13]
T. majus wax ($0.8 \mu g/mm^2$)	180nm/pic (1570nm)	> 1.125	Bhushan <i>et al.</i> , 2009, [13]
Lotus wax ($0.8 \mu g/mm^2$)	187nm/pic (1550nm)	> 1.125	Bhushan <i>et al.</i> , 2009, [13]
Nanofils de Si + Fluorosilane	> $5\mu m$	> 4.5	Deng <i>et al.</i> , 2009, [14]

Tableau 1.3: Tableau récapitulatif d'impact de gouttes sur surfaces nanotexturées.

Seule la surface de nanofils ayant une nanostructuration de $5\mu m$ de hauteur possède un seuil d'impact supérieur aux microstructures de piliers. Contrairement aux microstructures, ce type de texturation, très hétérogène et difficilement modélisable, ne permet pas de calculs théoriques et seules les mesures expérimentales quantifient leur robustesse.

1.4.4 Cas de micro-nanostructures superhydrophobes

Aujourd'hui, un certain nombre de groupes propose différentes stratégies permettant d'atteindre des pressions seuils les plus élevées. L'idée sous jacente étant toujours de pouvoir assurer un état de Cassie-Baxter quelques soient les conditions expérimentales afin de prévenir toute imprégnation du liquide. Il semble communément admis que des architectures présentant une double ou triple échelle de rugosité permettent d'obtenir des surfaces superhydrophobes plus résistantes. Ce constat est lié à une approche biomimétique, dans laquelle les scientifiques tentent de s'inscrire. Ainsi, le cas le plus célèbre demeure la feuille de Lotus, connue pour ses propriétés autonettoyantes (*self-cleaning*), surface sur laquelle aucune poussière ne réside, car la moindre goutte d'eau de pluie roulant à sa surface, chasse toute impureté. [15–17].

Bhushan *et al.* [18] ont proposé dernièrement qu'une structuration hiérarchique de la surface (multiples rugosités) pourrait améliorer la résistance à l'empalement de liquide sous pression. Ils ont ainsi testé sous impact des structures de piliers recouverts de différentes nanostructures. Bien que les pressions seuils ne soient jamais atteintes, elles sont supérieures à 1.125kPa; Ces valeurs sont, dans la plupart des cas, supérieures aux pressions obtenues sur piliers seuls ou nanostructures seules. Les auteurs concluent alors leur article sur la même problématique :

«Le contrôle de la rugosité de surface constitue le principal challenge dans l'investigation des mécanismes de transitions d'états d'un système (ex. Cassie-Baxter ou Wenzel)». L'équipe de Barberoglou confirme cette influence de la multi-échelle sur le niveau de pression seuil. Leurs surfaces micro-nanostructurées (se rapprochant de l'architecture des feuilles de Lotus, figure 1.28) présentent sous impacts des pressions seuils supérieures à 12.5kPa [17]. Ces pressions sont alors nettement supérieures à celles trouvées sur surfaces simplement microtexturées ou nanostructurées.

Bien qu'à ce jour, peu d'articles étudient la robustesse de surfaces hiérarchiques – dans la grande majorité des cas, seules les mesures d'angle de contact et d'hystérésis statiques sont effectuées – la tendance est aujourd'hui de montrer une étude complète des surfaces, par mesures statiques et dynamiques.

1.4.5 Conclusion

Nous avons montré ici qu'une caractérisation de surfaces superhydrophobes structurées doit être effectuée dynamiquement. En effet, la robustesse, capacité d'un système à rester dans un état Cassie-Baxter malgré l'apport d'énergie extérieure, est un élément devant être mesurée en corrélation avec l'étude de l'angle de contact et d'hystérésis.

Pour un système donné, lorsque la pression engendrée par l'impact de goutte sera égale à la pression nécessaire à l'empalement du liquide, la transition de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel sera observable et une pression seuil d'empalement mesurée.

Aussi, la littérature fait état de mesures sur surfaces à rugosité d'échelle variable allant de la simple microstructure de piliers aux structures hiérarchiques combinant à la fois la micro et nanotexturation. Ces dernières sont alors décrites comme les surfaces les plus robustes à l'empalement alors qu'aujourd'hui seules quelques expérimentations traitent de cette tendance.

De plus, certains groupes ont mis en évidence l'apparition d'états intermédiaires entre Cassie-Baxter et Wenzel. Difficilement quantifiable par impact, ces états peuvent être plus facilement atteints par une seconde méthode de caractérisation de l'empalement, **l'électromouillage**. Dans ce cas, l'application d'une tension entre la goutte et la surface, engendre l'imprégnation et l'étalement du liquide.

Cette méthode de caractérisation par électromouillage se rapproche de l'étude par impact de gouttes du fait qu'elle génère une pression (contrôlée par le potentiel appliqué) sur la goutte.

1.5 Caractérisation par électromouillage

Définition : L'électromouillage est la modification de l'angle de contact apparent d'une goutte de liquide par application d'une tension entre ce liquide et la surface sur laquelle elle repose.

Dans le cadre de ce travail l'électromouillage sera utilisé dans deux optiques. Cette technique d'étalement de liquide peut être alors utilisée dans la caractérisation des transitions d'états d'empalement d'un système rugueux, où l'application d'un potentiel entre le liquide et la surface génère une pression à la ligne de contact. Nous verrons dans les chapitres suivants que ce procédé s'applique aussi à des dispositifs microfluidiques par le déplacement de gouttelettes sur un réseau d'électrodes.

1.5.1 L'équation de Lippmann-Young

Historiquement, les premiers travaux sur l'électrocapillarité ont été menés par Lippmann il y a plus de 130 ans [19]. Il a montré que l'accumulation des charges électriques à l'interface du mercure et d'un électrolyte amène à une réduction de la tension interfaciale liquide/liquide. En fonction du niveau de tension appliquée, il est alors possible de mettre en mouvement une colonne de mercure dans un canal et de réaliser ainsi une pompe à très petite échelle. Cependant, ce phénomène est fortement dépendant de la qualité des matériaux utilisés en tant qu'électrodes et électrolyte, limitant les possibilités d'applications.

En 1993, Berge *et al.* tire partie des possibilités offertes par la microtechnologie et montre le premier qu'en recouvrant l'électrode d'un polymère diélectrique hydrophobe, l'application d'une tension électrique peut amener à une plus grande modularité de l'angle de contact de goutte, ainsi qu'à une meilleure réversibilité [20]. Le terme « électromouillage sur diélectrique » ou « Electrowetting-On-Dielectric » (EWOD), introduit par le groupe de C.J. Kim de l'UCLA (University of California, Los Angeles), est né. La figure 1.16.a représente son principe de base.

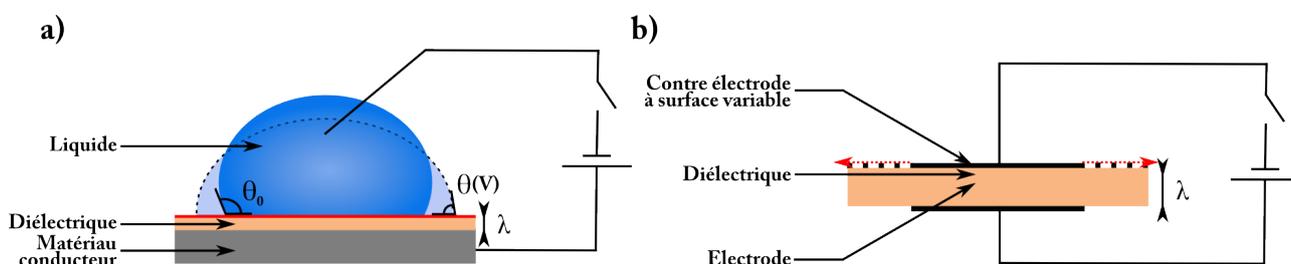


Figure 1.16: (a) Schéma de principe de l'électromouillage sur diélectrique. Lorsqu'on applique une tension entre un liquide et une surface conductrice, la goutte s'étale sur cette surface. (b) Schéma de comparaison avec un condensateur pour lequel la surface de la contre-électrode peut varier.

Le système se compose alors de trois parties :

1. Un matériau conducteur, l'électrode,
2. Un diélectrique, recouvrant l'électrode,
3. Un liquide.

Le circuit électrique est fermé en connectant un générateur de tension entre l'électrode et le liquide. La structure est équivalente à une capacité dont la surface d'une des électrodes (définie par la surface de contact liquide/solide) peut varier (figure 1.16.b).

Lorsqu'une tension est appliquée sur le liquide, une énergie, $W(x)$, dépendant des propriétés du diélectrique est accumulée et s'écrit :

$$W(x) = \frac{1}{2}C(x)V^2 = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2\lambda}xV^2 \quad (1.18)$$

Avec ε_0 , la permittivité électrique du vide égale à $8.8541 \cdot 10^{-12}$ F/m, ε_r , la permittivité du diélectrique, λ , son épaisseur, et x la longueur de la capacité. Une force F_m est alors calculée par unité de longueur :

$$F_m = \frac{\delta W(x)}{\delta x} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2\lambda}V^2 \quad (1.19)$$

Cette force agit principalement au niveau de la ligne triple et modifie l'équation 1.2 de Young-Dupré lorsqu'une tension V est appliquée :

$$\begin{aligned} \cos\theta(V) &= \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2\gamma\lambda}V^2 \\ &= \cos\theta_Y + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2\gamma\lambda}V^2 \\ &= \cos\theta_Y + \eta \end{aligned} \quad (1.20)$$

L'équation 1.20 de Lippmann-Young introduite par Bruno Berge en 1993 [20] décrit la décroissance du cosinus de l'angle de contact θ en fonction du potentiel V .

Mugele et Baret [21] proposent le nombre sans dimension, η , représentant la force d'électromouillage (sans dimension). Cependant, Mugele a démontré que même si l'angle macroscopique apparent diminue, l'angle microscopique (l'angle de Young) reste inchangé (figure 1.17) [22, 23] ; Observation réalisée avec l'immersion d'une goutte d'eau salée dans de l'huile silicone et posée sur des surfaces recouverte de téflon d'épaisseurs variables.

Il existe alors une pression due à la forte courbure locale³ créée près de la ligne triple. La

3. Cette courbure serait principalement due à un effet électromécanique à la ligne triple par accumulation de charges. Cette observation avait déjà été caractérisée par Jones en 2005 [24].

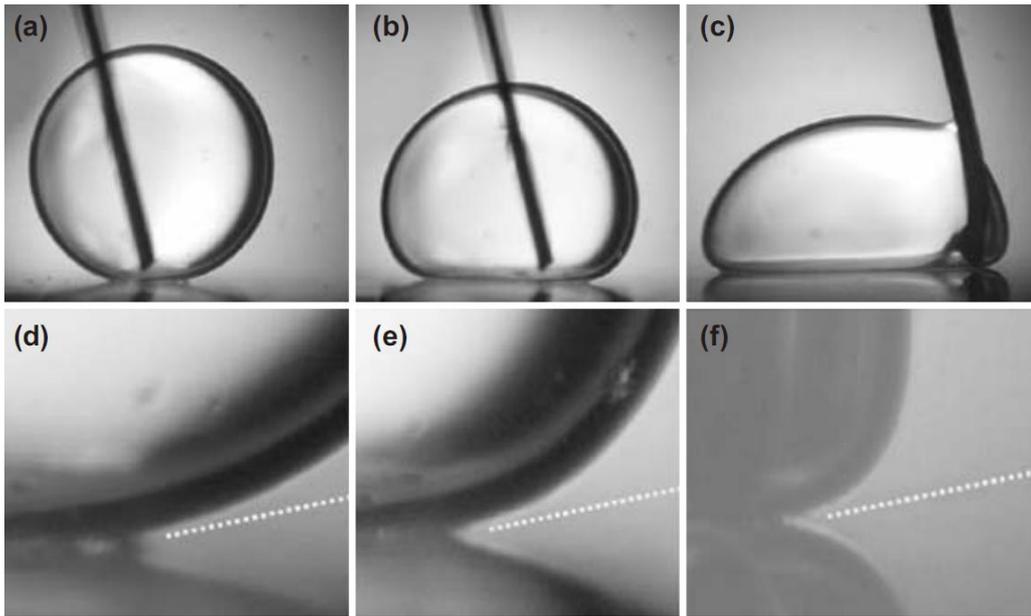


Figure 1.17: Images d'actuation d'une goutte salée (NaCl) par électromouillage sur une surface de téflon ($\lambda=150\mu\text{m}$) immergée dans de l'huile silicone. (a-c) La tension est augmentée correspondant à une force d'électromouillage $\eta \sim 0, 0.5, 1$. (d-f) La vue est agrandie au niveau de la ligne triple. Les lignes en pointillés blancs ont des pentes identiques et correspondent à l'angle de Young égal à 160° [22].

distance entre la ligne de contact et cette courbure varie en fonction de λ [22]. Plus précisément, sous l'action de l'électromouillage, l'angle apparent de la goutte θ_{app} est modifié suivant l'épaisseur de diélectrique λ . L'équation de Lippman-Young ne décrit alors que la variation de l'angle de contact apparent sous une certaine limite (l'angle de Young restant lui inchangé). En effet, elle n'est valide que jusqu'à un certain niveau de tension. Au-delà d'une tension seuil, tributaire du système, la variation de l'angle de contact n'est plus dépendante de la tension appliquée. Un phénomène de saturation de l'angle de contact est alors observé.

1.5.2 Saturation de l'angle de contact

La figure 1.18 illustre un exemple de la saturation de l'angle de contact sous électromouillage. Ainsi, le mouillage complet d'une surface ne peut se réaliser même à de très hautes tensions.

Actuellement, cette saturation n'est pas encore clairement expliquée dans la littérature, et plusieurs hypothèses sont mises en avant :

- Piégeage de charges dans ou sur la couche diélectrique [27–30],
- Ionisation de l'air au niveau de la ligne triple [31],
- Instabilité de la ligne de contact [31],
- Fuites au niveau du diélectrique [32],
- Annulation de l'énergie superficielle γ_{SL} [28, 33, 34].

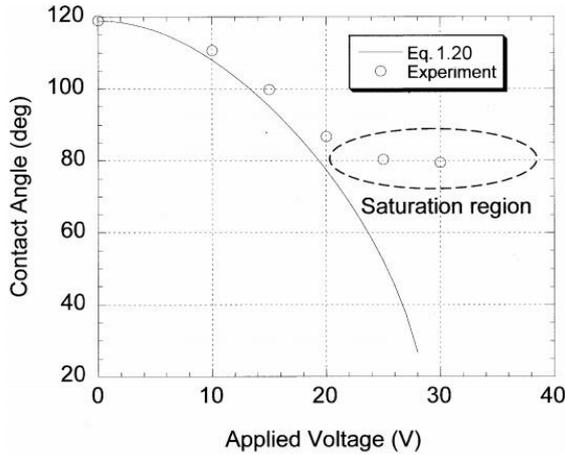


Figure 1.18: Mesure de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée entre une goutte d'eau et une surface comprenant 100nm de SiO_2 (diélectrique) et 20nm de Téflon (couche hydrophobe). Une saturation de l'angle de contact est observable pour les tensions élevées [25].

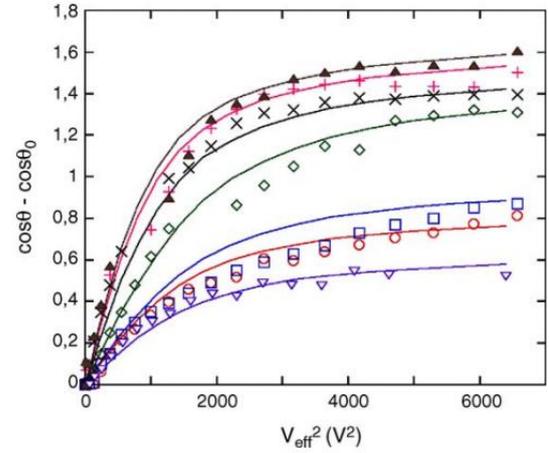


Figure 1.19: Courbes théoriques (lignes) et expérimentales (points) de l'électromouillage. La saturation de l'angle de contact pour les tensions élevées concorde avec les résultats théoriques [26].

Berthier *et al.* ont approximé l'évolution de l'angle en fonction du potentiel appliqué en utilisant la fonction de Langevin [26]. L'équation 1.21 représente la fonction de Lippmann-Young modifiée (figure 1.19).

$$\frac{\cos \theta(V) - \cos \theta_Y}{\cos \theta_S - \cos \theta_Y} = L \left[\frac{3\varepsilon_0\varepsilon_r V^2}{2\gamma t(\cos \theta_S - \cos \theta_Y)} \right] \quad (1.21)$$

Avec $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$, la fonction de Langevin et θ_S , l'angle de saturation.

Verheijen and Prins ont montré que le piégeage de charges dans ou sur le diélectrique pouvait réduire le champ électrique à l'interface liquide/solide, amenant à une force d'électromouillage plus faible [27]. Les auteurs proposent une version modifiée de l'équation de Lippmann-Young en prenant en compte le piégeage de ces charges. Celui-ci dégraderait l'effet réversible de l'EWOD et/ou générerait encore un effet EWOD même en l'absence de tension [29].

Vallet *et al.* [31] ont attribué la saturation de l'angle à 2 phénomènes lorsque la tension est supérieure à un certain seuil :

1. La formation de gouttes satellites (également mis en évidence par Mugele *et al.* [35]).
2. L'ionisation (luminescence) de l'air.

Peykov *et al.* [33] puis plus récemment Quinn *et al.* [34] ont développé un modèle décrivant la saturation de l'angle de contact à une certaine tension seuil pour laquelle l'énergie super-

ficielle $\gamma_{SL} = 0$. Les auteurs ont aussi démontré expérimentalement qu'à cette tension seuil correspondait le commencement de la saturation de l'angle de contact.

Ainsi, si $\gamma_{SL}(V) = 0$, $\cos\theta(V) = \frac{\gamma_{SG}}{\gamma}$. En insérant cette équation dans celle de Lippmann-Young (équation 1.20), la tension maximale à laquelle apparait la saturation peut être retrouvée (équation 1.22) :

$$V_{max} = \sqrt{\frac{2\lambda(\gamma_{SG} - \gamma\cos\theta_Y)}{\varepsilon_0\varepsilon_r}} \quad (1.22)$$

Bien que les hypothèses citées ci-dessus aient été validées à l'aide de dispositifs propres à chaque groupe, aucune d'entre elles ne semble acceptée de façon unanime. Il est possible également que ce phénomène de saturation ne soit pas lié à une origine unique.

1.5.3 Hystérésis d'angle de contact sous EWOD

L'hystérésis d'angle de contact, décrit précédemment, est obtenu par variation du volume de goutte. A volume constant mais à tension appliquée variable, le même comportement est observé. Lors de la variation continue de la tension appliquée (cycle d'hystérésis en tension), l'angle de contact suit différents chemins, s'écartant ainsi de la courbe théorique de Lippmann-Young. Ce phénomène est principalement dû à l'hystérésis de l'angle de contact sur la surface hydrophobe et non pas à l'EWOD [36–39]. En effet, l'application d'une tension entraîne une modification de la ligne de base, similaire à celle obtenue par la méthode de gonflement de la goutte. Ainsi, la rugosité et/ou l'hétérogénéité chimique à la surface du diélectrique peuvent induire différents angles de contact lorsque la goutte est sous tension. Par définition, l'application de tensions croissantes correspondront à des angles d'avancée tandis que les tensions décroissantes, à des angles de reculée (figure 1.20).

Dans la perspective d'utiliser l'EWOD comme technique de déplacement de goutte pour système microfluidique, la diminution de cette hystérésis de l'angle de contact sous EWOD demeure un sujet d'étude avec pour objectif de limiter la friction et donc favoriser la réversibilité sous EWOD. Ainsi Feng et Zhao ont réduit l'hystérésis d'électromouillage en réduisant l'épaisseur du film de PDMS (Polydimethylsiloxane) utilisé dans cette étude comme diélectrique et couche hydrophobe [39]. Ils parviennent à un électromouillage parfaitement réversible pour des épaisseurs de $7.7\mu m$ de PDMS avec une chute d'angle de 55° (figure 1.21). C'est, à ce jour, la modularité de l'angle de contact maximale obtenue dans un modèle discret (dans l'air), avec des tensions supérieures à 500V, sur surfaces hydrophobes.

Verheijen et Prins quant à eux, immergent leur dispositif pendant quelques heures dans de l'huile de silicone afin de réduire leur hystérésis d'électromouillage [27]. Dans les deux cas,

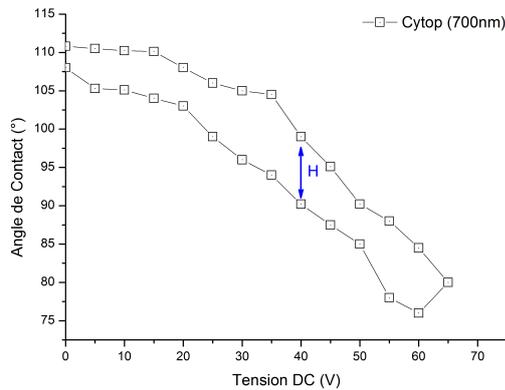


Figure 1.20: Mesure de la réversibilité d'angle de contact sous électromouillage d'une goutte d'eau posée sur une surface de Cytosol[®] (700nm d'épaisseur). L'hystérésis d'angle de contact est compris entre 8 et 10° [36].

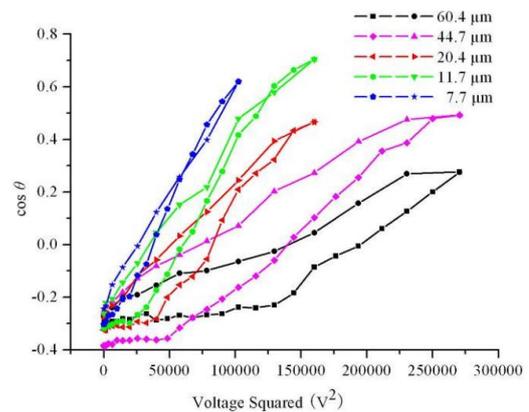


Figure 1.21: Cosinus de l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée contenant 0.1M de KCl en fonction de la tension au carré pour différentes épaisseurs de PDMS [39]. L'hystérésis d'électromouillage diminue avec l'épaisseur de PDMS.

l'angle de contact suit parfaitement l'équation 1.20 lorsque la tension croît et décroît (sauf à saturation).

Mugele fait état de l'influence de la fréquence d'actuation sur l'ancrage du liquide sur une surface plane [40]. Ainsi, il démontre que l'angle d'hystérésis d'une goutte sous électromouillage disparaît avec l'augmentation de la tension alternative (1kHz), tandis qu'il demeure constant pour les mêmes tensions DC (figure 1.22).

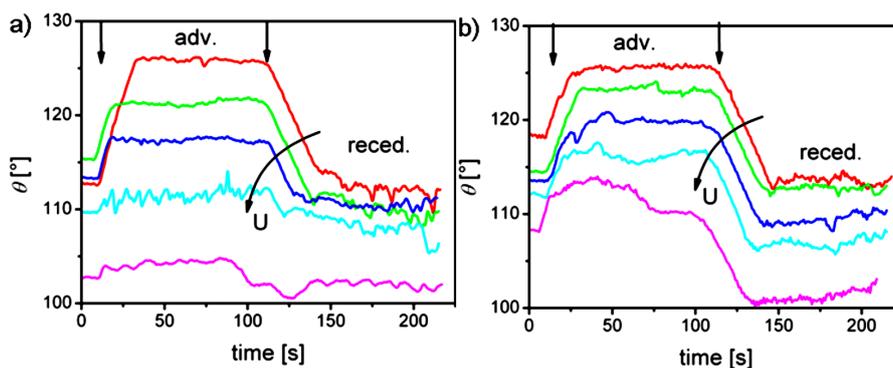


Figure 1.22: Angles d'avancée et de reculée pour (a) des tensions AC $f=1\text{kHz}$ et (b) des tensions DC. Le potentiel augmente de haut en bas : 0, 20, 40, 60 et 80V [40].

Dans ce cas, les oscillations de la goutte générées par la fréquence d'actuation – aussi mises en évidence par Malk *et al.* [41, 42] – amènent au dépiégeage de la ligne triple du liquide sur la surface.

1.5.4 Influence du signal de travail

Utiliser des tensions alternatives (AC) plutôt que des tensions continues (DC) peut fournir quelques avantages. Par exemple, comme nous l'avons vu plus haut, les tensions AC peuvent induire des phénomènes de vibrations dans la goutte qui vont minimiser les effets d'hystérésis d'angle de contact [40].

Cependant, si la fréquence de travail est trop élevée, la goutte ne peut plus être considérée comme un parfait conducteur⁴. Les travaux entrepris par François Caron au cours de sa thèse [43] ont montré que pour des tensions continues ou à faibles fréquences ($< 1\text{kHz}$), la goutte se conduit comme une équipotentielle et le champ électrique se retrouve confiné dans la couche diélectrique.

Plus la fréquence augmente, plus la capacitance interne de la goutte augmente, diminuant la tension appliquée à travers le diélectrique. Ainsi, pour des fréquences élevées ($\sim 60\text{kHz}$), la goutte se comporte comme un diélectrique. La couche diélectrique étant très petite devant le rayon de la goutte, cette épaisseur a moins d'influence lors de l'application d'une tension, ce qui réduit considérablement l'effet d'électromouillage.

L'étude a montré que pour la fréquence de 1kHz , l'effet d'électromouillage était le plus important (plus grande modularité de l'angle de contact de la goutte). C'est pourquoi, la fréquence sera fixée à 1kHz durant tous ces travaux de recherche.

1.5.5 Influence de la polarité de la tension de travail

Outre la fréquence, la polarité de la tension joue un rôle dans le phénomène d'EWOD. Même si l'équation 1.20 ne fait état d'aucun lien entre angle de contact et polarité de la tension appliquée, en pratique des études ont montré que cette polarité pouvait avoir une influence notable sur l'efficacité de l'électromouillage.

Quinn *et al.* [44] et Raj *et al.* [45] ont suggéré que les fluoropolymères, utilisés pour les couches hydrophobes, ont une grande affinité avec les anions plutôt qu'avec les cations (ex. Les ions OH^- d'une goutte sont piégés dans ou sur la couche hydrophobe de Téflon).

Une limitation importante en EWOD demeure le claquage de la couche diélectrique. La figure 1.23 publiée par Raj *et al.* [45] montre la rupture du diélectrique (Al_2O_3 , d'épaisseur 100nm recouvert d'une surface hydrophobe en Cytop[®]) en fonction des différents liquides employés :

- Avec de l'eau désionisée (EDI), aucun claquage n'est présent dans les deux gammes de tensions (positive et négative), la présence d'ions hydroxyde (OH^-) et hydronium (H_3O^+) est négligeable.

4. La goutte peut être modélisée comme une résistance en parallèle avec une capacité.

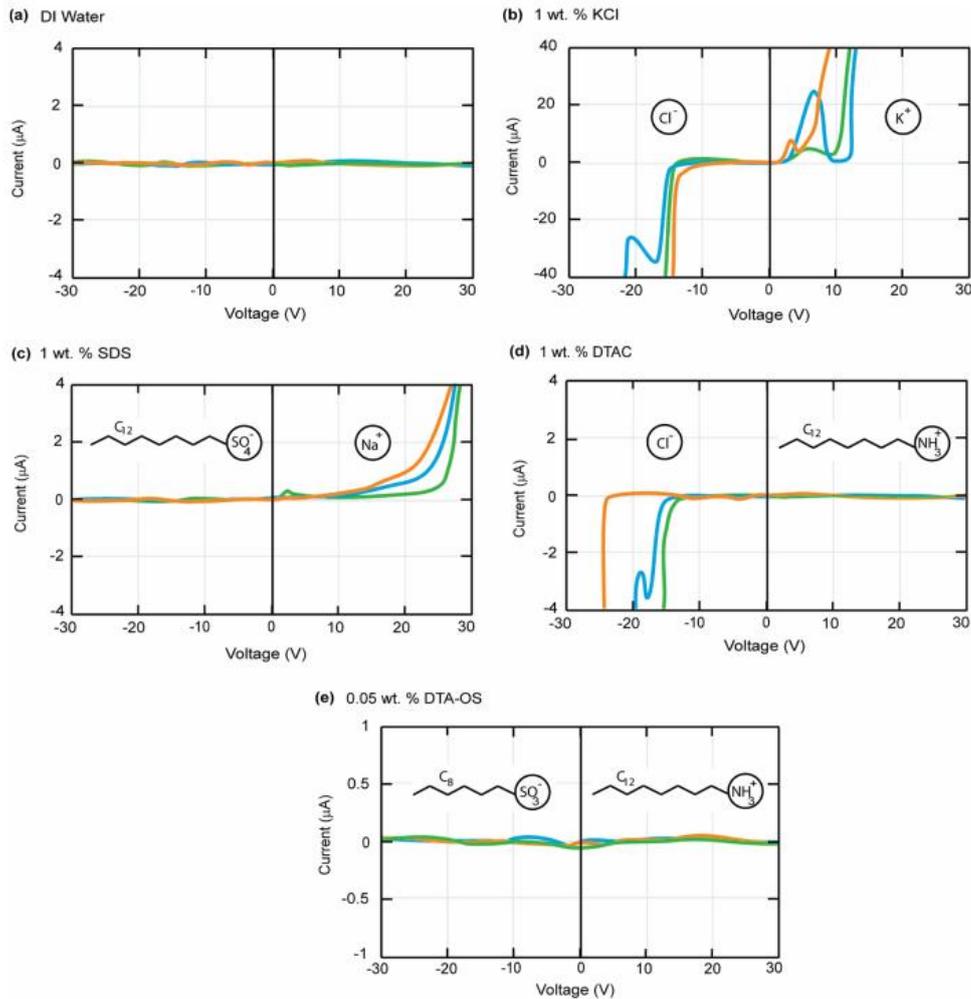


Figure 1.23: Claquage du diélectrique en fonction de la tension appliquée (positive ou négative) pour différents liquides [45].

- b. Pour un pourcentage en poids de 1% de KCl dans l'EDI, l'ion chlorure entraîne un claquage pour l'application d'une tension négative (-15V). L'ion potassium cause rapidement un claquage pour des tensions de polarisations positives (~ 10V).
- c. Pour un pourcentage en poids de 1% de Sodium dodecyl sulfate (SDS) dans l'EDI, l'ion dodecyl sulfate étant une molécule amphiphile ne cause pas de claquage pour des tensions négatives. L'ion sodium au contraire entraîne un claquage pour des tensions d'environ 20V.
- d. Pour un pourcentage en poids de 1% de dodecyltriméthylammomium chloride (DTAC) dans l'EDI, seul l'ion chlorure cause un claquage.
- e. Pour un pourcentage en poids de 0,05% de dodecyltriméthylammomium octane-sulfonate (DTA-OS) dans l'EDI, il n'y a pas de claquage.

Ainsi, en fonction des liquides employés (EDI, EDI + KCl, liquides ioniques, etc.), du diélectrique, et de la couche hydrophobe, la force d'électromouillage sera plus ou moins importante

et les effets de claquages plus ou moins prédominants. Ce phénomène serait en partie dû au piégeage de charges dans ou sur la couche diélectrique. Il est alors important de prendre en compte ce phénomène lors de l'utilisation de liquides chargés notamment dans les dispositifs fluidiques appliqués à la biologie.

1.5.6 Réduction de la tension de travail

Bien que l'électromouillage sur diélectrique présente de nombreux avantages en termes d'intégration, de réversibilité, de fiabilité, etc., et que quelques dispositifs existent au stade commercial^{5,6}, un inconvénient majeur demeure. En effet, comme décrit dans l'équation 1.20, l'EWOD nécessite de très hautes tensions (de quelques dizaines à quelques centaines de volts), incompatibles avec les technologies conventionnelles de type TTL ou CMOS (comprises entre 5 et 15V). Ainsi, un grand nombre de travaux font état de recherche sur la réduction de ces tensions d'actuation.

Dans l'équation 1.20, trois paramètres peuvent être ajustés afin de réduire la tension d'actuation pour une même variation d'angle de contact :

1. **L'épaisseur du diélectrique λ** : une couche mince de diélectrique permet l'utilisation d'une plus faible tension. Par contre, une trop faible épaisseur amènera à un claquage rapide du diélectrique.
2. **La permittivité du diélectrique ϵ_r** : De la même façon, plus grande sera la permittivité du diélectrique, plus faible sera la tension d'actuation. Pour cette raison, l'utilisation de diélectriques à haute permittivité (dit *High-K*) comme le Barium Strontium Titanate (BST, $\epsilon_r \simeq 200$, 54kV/mm), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 , $\epsilon_r \simeq 10$, 425kV/mm) ou le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5 , $\epsilon_r \simeq 20$, 600kV/mm) peut être envisageable.
3. **La tension de surface γ** : En utilisant un environnement sous huile (remplaçant l'air), et/ou des surfactants.

Plusieurs groupes ont travaillé sur cette problématique en changeant l'épaisseur et la qualité du diélectrique [25, 46–52].

Moon *et al.* [48] ont réduit les tensions d'actuation à 15V pour un changement d'angle de 40° (120° \rightarrow 80°) grâce à un dépôt de 70nm de BST ($\epsilon_r \sim 180$) sur 100nm de SiO_2 .

Li *et al.* [53] ont déplacé des gouttes avec des tensions de moins de 15V. Du pentoxyde de tantale (Ta_2O_5 , épaisseur 95nm) a été déposé par pulvérisation puis recouvert de 16nm de Téflon-AF. Cette technologie de fabrication et les tensions appliquées sont compatibles avec les technologies CMOS standard.

5. Site web : <http://www.varioptic.com/en/index.php> consulté le 29/10/10

6. Site web : <http://www.liquavista.com/default.aspx> consulté le 29/10/10

Chang *et al.* [51] quant à eux, ont utilisé de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 , épaisseur 127nm) afin d'abaisser la tension d'actuation. Ainsi, ils ont pu déplacer une goutte de $2\mu L$ par EWOD en appliquant une tension de 3V.

Enfin, l'équipe de Berry [28, 54] a pu obtenir des changements d'angle supérieurs à 100° en appliquant des tensions inférieures à 3V. Une goutte, contenant un surfactant de sulfate dodecyl de sodium (SDS), est immergée dans de l'huile dodécane et repose sur une surface de 20nm de Cytop[®] avec 11nm de SiO_2 . Ils ont alors montré que l'équation de Lippmann-Young (équation 1.20) était encore valide pour de très faibles épaisseurs de diélectrique et que la diminution de la tension de surface γ permettait d'obtenir une très grande variation d'angle de contact sous EWOD.

Nous avons regroupé ces principaux travaux sur la figure 1.24. Il apparaît que les expérimentations effectuées dans l'huile (symboles évidés) réduisent nettement les tensions seuils pour un même $(\lambda/\epsilon_r)^{1/2}$ (rapport entre épaisseur et qualité du diélectrique). De plus, la combinaison entre une faible épaisseur et une haute permittivité diélectrique amène à une réduction des tensions d'actuation de goutte.

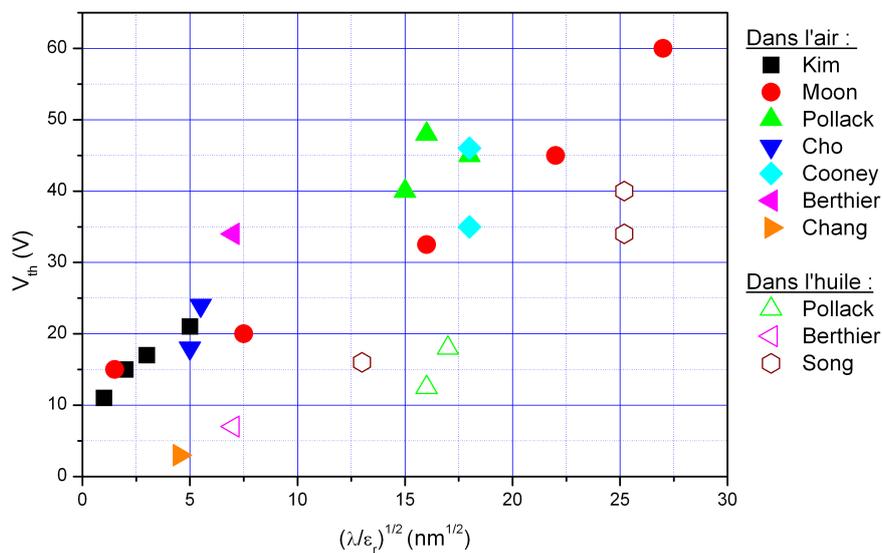


Figure 1.24: Tensions seuils en fonction des propriétés diélectriques utilisées par les différents groupes. Les mesures ont été effectuées avec de l'eau désionisée [51, 52].

Néanmoins, même si l'électromouillage dans l'huile est plus avantageux en terme de modularité de l'angle de contact, cette technique est plus contraignante pour une intégration dans des dispositifs microfluidiques (ex. difficulté d'accès au liquide, aucune interaction liquide/surface, etc.).

Les différents groupes essaient de rechercher des configurations d'électromouillage permettant d'obtenir un changement d'angle réversible le plus élevé possible, en ayant recours à la plus faible tension possible. Une des pistes explorées depuis quelques années consiste à utiliser des surfaces superhydrophobes dont les propriétés remarquables en termes de mouillage laissent entrevoir un fort potentiel. Toutefois, comme nous l'avons décrit plus haut, l'emploi d'une force extérieure comme l'EWOD, au même titre que l'impact, peut amener à une transition d'un état de Cassie à celui de Wenzel. C'est pourquoi, il est nécessaire de caractériser dynamiquement ces surfaces rugueuses en termes de robustesse à l'empalement avant de pouvoir les intégrer dans des dispositifs fluidiques.

1.5.7 Electromouillage sur surfaces superhydrophobes

Nous avons montré dans la partie 1.3 la possibilité de réaliser des surfaces superhydrophobes en augmentant la rugosité de surface et en utilisant un revêtement hydrophobe. Les angles de contact peuvent alors atteindre 160° avec des angles d'hystérésis avoisinant les 0° .

Cependant, il est essentiel de caractériser dynamiquement ces surfaces sous pression extérieure. Dès lors, différents groupes ont commencé à étudier des surfaces superhydrophobes sous électromouillage.

Une bibliographie chronologique permet de comprendre l'évolution des connaissances en la matière. Historiquement, c'est au cours de la thèse de Torkelli [55] qu'ont été effectués les premiers essais d'électromouillage sur surfaces superhydrophobes. Le diélectrique utilisé était une combinaison de couche d'oxyde de silicium ($4\mu\text{m}$) et de nitrure de silicium (50nm). La couche hydrophobe déposée était un composé rugueux d'AKD (*RAISARES A, Raisio Chemicals*) pour lequel les angles de contact avoisinaient les 174° avec un faible hystérésis. Malgré une chute d'angle d'environ 30° , l'effet d'électromouillage était irréversible. La goutte d'eau était empalée dans la nanotexturation d'AKD dont un résidu subsistait après le retrait manuel de la goutte.

En 2004, Krupenkin *et al.* [56] ont incorporé des électrodes dans une structure de micropiliers de silicium. L'angle de contact d'une goutte posée sur ces surfaces était d'environ 160° . Ils ont alors réduit cet angle d'une soixantaine de degrés par application d'une tension entre la goutte et la surface. Cependant, ce processus d'électromouillage est irréversible. Les auteurs de cette étude ont montré que la goutte, à l'origine dans un état Cassie-Baxter, remplit entièrement la structure (ex. état Wenzel) dès l'application de la tension. Elle trouve alors un nouvel état d'énergie minimal et reste dans cet état même lorsque la tension est coupée (figure 1.25). Le même groupe, dans une étude complémentaire a montré que l'échauffement de la goutte apporte alors assez d'énergie pour rendre le système réversible. La goutte revient à son état initial Cassie-

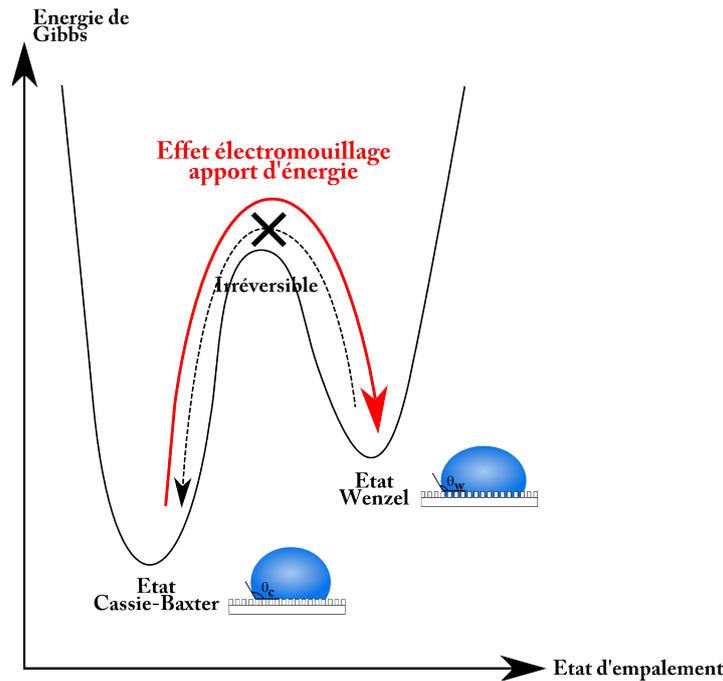


Figure 1.25: Représentation schématique des niveaux d'énergie correspondants aux différents états. Lors de l'électromouillage, l'apport d'énergie fait passer la goutte de l'état Cassie-Baxter à Wenzel, de plus faible énergie. Lorsque la tension est coupée, la goutte ne peut revenir dans l'état précédent.

Baxter [57]. D'autres travaux similaires ont été reportés sur des piliers en SU-8 par Herbertson *et al.* [38].

Mugele *et al.* ont ensuite observé l'empalement progressif du liquide à l'intérieur de micropiliers de SU-8 transparents [58]. Ils ont alors remarqué qu'il existe un phénomène d'imprégnation dans la microstructuration à la périphérie de la goutte. Le piégeage du liquide s'effectue d'abord au niveau de la ligne triple au-delà d'une tension seuil (figure 1.26).

Seul Wang *et al.* ont pu obtenir un électromouillage semi-réversible sur certaines microstructures de silicium recouvert de C_4F_8 . Les micropiliers dont la fraction de surface (f_s) était égale à 0.35 présentaient les meilleurs résultats avec un électromouillage passant de 137° à 85° sous 160V et revenait à 110° lorsque la tension était coupée [59].

Zhu *et al.* [60] ont ensuite montré un électromouillage irréversible sur des nanotubes de carbone superhydrophobes mais avec des changements d'angle relativement importants ($\sim 110^\circ$) et des tensions d'actuation faibles ($\sim 8V$), résultat d'un système sans diélectrique.

Wang *et al.* [61] ont repris alors le même procédé et ont déposé une couche diélectrique hydrophobe de Parylène (150nm). La conséquence a été une augmentation de la tension d'actuation mais avec un effet réversible. Néanmoins, la chute d'angle n'est que d'une vingtaine de degrés étant donné que l'angle de contact sans tension est de 110° .

Malgré cela, d'autres groupes ont réussi à effectuer un électromouillage réversible sur sur-

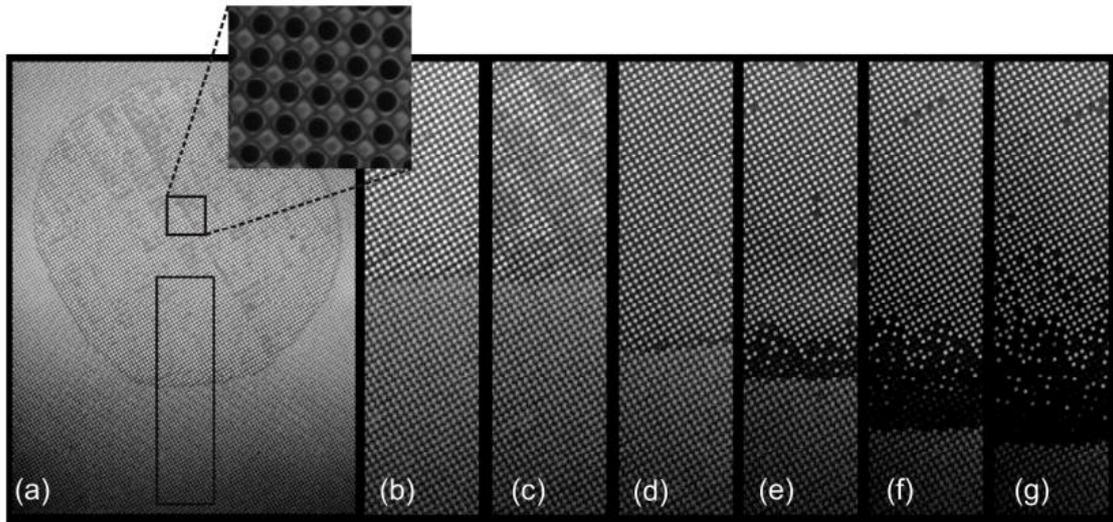


Figure 1.26: Images de l'étalement d'une goutte sur une surface superhydrophobe de micropiliers $P_5^5(5)$ de SU-8 pendant un cycle d'électromouillage. (a) Vue dézoomée à 0V, la goutte repose dans un état Cassie-Baxter. (b-g) Vues agrandies au niveau de la ligne triple pour des tensions $V= 0 \rightarrow 250V$, par pas de 50V. Des points noirs apparaissent près de la ligne de contact (d-g) confirmant l'imprégnation du liquide dans la microstructuration au-delà d'une tension seuil de 100V [58].

faces superhydrophobes. Verplanck *et al.* [62] ont été les premiers à rapporter un effet d'électromouillage réversible sur surfaces nanofils de silicium dans l'air. Les changements d'angle de contact variaient entre 160° à 140° sous une tension de 150V.

Aussi, Vranken *et al.* [63] ont démontré, par l'utilisation de surfaces ondulées de Su-8, un effet EWOD réversible de 130° à 50° sous 150V. Cependant, la goutte ne revient pas totalement à son angle d'origine ($\sim 120^\circ$) lorsque la tension est coupée et la réversibilité n'est pas instantanée (4-10s).

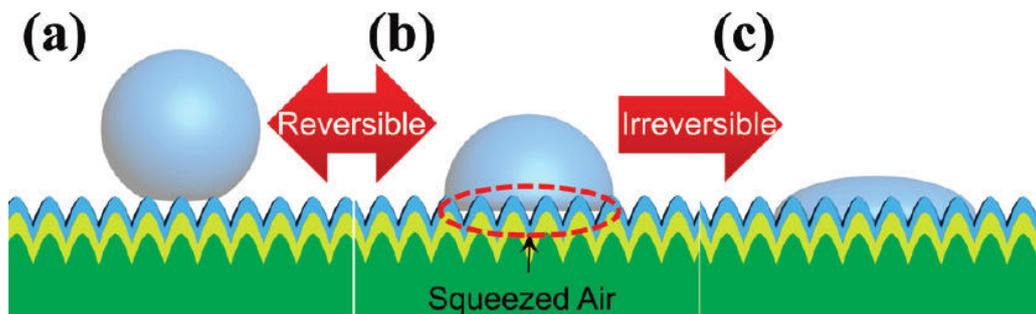


Figure 1.27: Diagrammes représentatifs des trois niveaux de mouillage sur une surface de PDMS. (a) A l'origine, la goutte est dans un état Cassie-Baxter, sans la tension d'actuation. (b) La goutte est actée ($\sim 100V$) et est dans un état semi-empalé; L'effet d'électromouillage est réversible. (c) L'état Wenzel est atteint et la goutte mouille complètement la surface. Après ce seuil de transition, le changement d'angle de contact est irréversible [64].

Plus récemment, Im *et al.* [64] ont réussi à effectuer un électromouillage réversible sur substrat de Polydimethylsiloxane (PDMS) microtexturé flexible. Les plots ont des diamètres de $10\mu\text{m}$ et des hauteurs de $13\mu\text{m}$. Deux couches de Parylène ($1\mu\text{m}$) et de Téflon (500nm) recouvrent la surface et la rendent superhydrophobe avec des angles de contact de 140° et hystérésis faibles.

L'application d'une tension au sein d'une goutte sur cette surface a permis d'observer une tension seuil pour laquelle l'effet d'électromouillage n'est plus réversible. Cependant, sous cette tension seuil, les auteurs mettent en évidence la présence d'air coincé entre la goutte et la structuration permettant ainsi la réversibilité du phénomène (figure 1.27).

De plus, les chutes d'angle sont de l'ordre de 62° pour une actuation réversible sous 100V et de plus de 80° pour une actuation non réversible (200V). La goutte d'eau désionisée change entre un état superhydrophobe (140°) et un état hydrophile (78°) sous électromouillage.

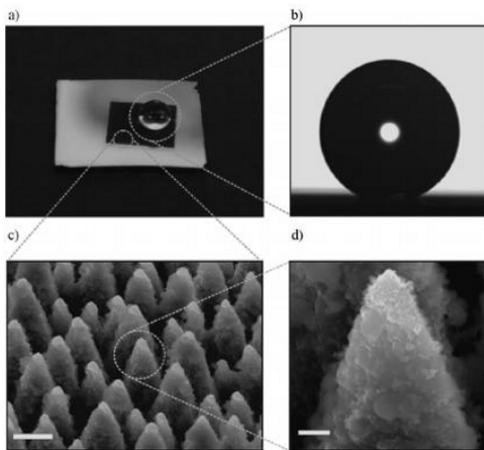


Figure 1.28: (a) photo d'une goutte d'eau sur une surface de silicium micro-nanostructurée (gravure par laser ($2.47\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 500 pulses) en présence de SF_6 (500Torr)). (b) L'angle de contact statique est mesuré à $154\pm 1^\circ$. (c) Image MEB de cette même surface, la taille des aspérités pyramidales est de $\sim 10\mu\text{m}$ avec une densité de $1.0 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ (échelle $5\mu\text{m}$). (d) Fort grossissement sur un des piliers, la nanotexturation est de l'ordre de la centaine de nanomètres (échelle $1\mu\text{m}$) [65].

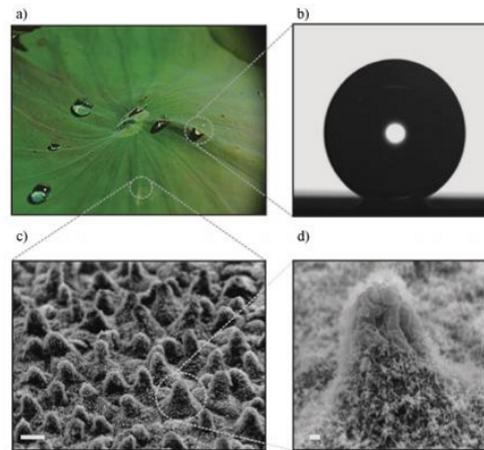


Figure 1.29: (a) Photos de gouttes sur une feuille de lotus *Nelumbo nucifera*. (b) L'angle de contact statique mesuré est de $153\pm 1^\circ$. (c) Image MEB de cette même feuille, les piliers mesurent entre $5\text{-}10\mu\text{m}$ avec une densité de $4.2 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ (échelle $10\mu\text{m}$), (d) Fort grossissement sur un des piliers, la nanotexturation mesure environ 150nm (échelle $1\mu\text{m}$) [65].

L'équipe de Barberoglou a montré également un électromouillage quasi-réversible sur surfaces double micro-nanostructurées (figure 1.28) se rapprochant de l'architecture des feuilles de lotus (figure 1.29) [17]. L'angle de départ à 0V est de 151° et diminue jusque 108° sous 40V .

Cependant, il ne revient pas à son angle initial lors de la mise hors tension ($\sim 147^\circ$). Les auteurs ont également entrepris des expérimentations sous impact de gouttes de ces mêmes surfaces et ont montré la robustesse importante de leurs surfaces avec des seuils de pressions supérieures à 12.5kPa.

Le tableau 1.4 récapitule les principales publications sur ce sujet classées par ordre chronologique. Un nombre croissant de publications à ce sujet font l'objet de structuration de plus en plus complexes (allant de la simple microstructuration en 2003 jusqu'à la fabrication de structure multi-échelles, de nos jours).

Aussi, la réversibilité de l'EWOD sur surfaces superhydrophobes commence à être de plus en plus observée, avec des changements d'angle de plus en plus important ($\sim 40^\circ$ sur surfaces planes contre $\sim 62^\circ$ sur surfaces texturées) et des tensions d'actuation de plus en plus réduites. L'originalité de ces surfaces permet alors d'atteindre les différents objectifs (ex. variation de l'angle de contact, tensions réduites, faible hystérésis, etc.) nécessaire à l'amélioration de l'effet d'électromouillage.

Néanmoins, la compréhension des phénomènes de réversibilité et/ou d'irréversibilité sont encore à explorer. Par exemple, comment quantifier le comportement d'une goutte sur une surface superhydrophobe soumise à l'électromouillage ? Quelle stratégie adopter afin de réaliser des surfaces les plus robustes possibles ?

Structure	Diélectrique (Epaisseur)	Variation de l'angle sous électro- mouillage ($\Delta\theta_V$)/ Tension appliquée	Réversible	Méthode de dé- mouillage	Auteurs, année, [Ref]
- Structures diverses	SiO_2/Si_3N_4 ($4\mu m$)	$\sim 34^\circ/250V$	Non	-	Torkelli, 2003, [55]
- Piliers	Silicium ($7\mu m$)	$\sim 60^\circ/50V$	Non	-	Krupenkin <i>et al.</i> , 2004, [56]
- Piliers	Su-8 ($6,5\mu m$)	$\sim 55^\circ/130V$	Non	-	Herbertson <i>et al.</i> , 2006, [38]
- Nanofibres de carbone	Al_2O_3 (200nm)	$\sim 40^\circ/68V$	Oui	Environnement huileux	Dhindsa <i>et al.</i> , 2006, [66]
- Nanotubes de carbone	Sans diélectrique	$\sim 45^\circ/8V$	Non	-	Zu <i>et al.</i> , 2006, [60]
- Piliers	Silicium ($4,8\mu m$)	$\sim 60^\circ/50V$	Oui	Echauffement	Krupenkin <i>et al.</i> , 2007, [57]
- Nanofils de silicium	SiO_2 (600nm)	$\sim 20^\circ/150V$	Oui	-	Verplanck <i>et al.</i> , 2007, [62]
- Nanofils de silicium	SiO_2 (600nm)	$\sim 50^\circ/150V$	Oui	Environnement huileux	Verplanck <i>et al.</i> , 2007, [62]
- Nanotubes de carbone	Parylène ($\sim 150nm$)	$\sim 20^\circ/80V$	Oui	-	Wang <i>et al.</i> , 2007, [61]
- Nanofils de ZnO	ZnO ($1-2\mu m$)	$\sim 10^\circ/35V$	Oui	-	Campbell <i>et al.</i> , 2008, [67]
- Surfaces ondulées	Su-8 ($18\mu m$)	$\sim 30^\circ/150V$	Oui	-	Vrancken <i>et al.</i> , 2010, [63]
- Piliers	PDMS ($13\mu m$)	$\sim 62^\circ/100V$	Oui	-	Im <i>et al.</i> , 2010, [64]
- Nanofils de ZnO	ZnO ($1\mu m$)	$\sim 45^\circ/50V^*$	Oui	-	Wu <i>et al.</i> , 2010 [68]
- Micro/Nano structuration	SiO_2 ($200\pm 10nm$)	$\sim 47^\circ/44V$	Oui ($\sim 140^\circ$)	-	Barberoglou <i>et al.</i> , 2010 [17]

Tableau 1.4: Résumé des travaux effectués dans la littérature en électromouillage sur surfaces superhydrophobes. * représente les expérimentations effectuées avec une solution saline.

1.5.8 Conclusion

L'électromouillage sur diélectrique a été présenté comme moyen de contrôle de la mouillabilité de surfaces hydrophobes et superhydrophobes. Cependant, malgré de multiples études sur ce sujet, l'électromouillage est encore mal compris et certains problèmes restent encore à résoudre. L'abondance d'applications potentielles force les scientifiques à mieux la comprendre mais aussi à l'améliorer. Le but étant d'augmenter la variation d'angle durant l'électromouillage tout en gardant une tension la plus faible possible ainsi qu'une réversibilité totale du phénomène.

Aussi, avec l'émergence des surfaces superhydrophobes, l'électromouillage trouve un nouveau champ à explorer. En effet, avec des angles de contact élevés, de faibles hystérésis, des propriétés autonettoyantes et déperlantes, de telles surfaces présentent un fort potentiel pour les applications microfluidiques par électromouillage. Cependant, des phénomènes d'empalement du liquide dans la texturation empêchent une réversibilité totale du système.

Des études sont alors mises en œuvre pour comprendre et améliorer l'électromouillage sur surfaces structurées superhydrophobes ; En particulier les passages entre les différents régimes d'empalement. L'interaction liquide/surface lors de l'application d'une force extérieure seuil doit être envisagée et la robustesse sera alors définie par le régime réversible sous électromouillage. **En d'autres termes, la réversibilité traduit la robustesse du système à l'application d'un potentiel extérieur.**

1.6 Conclusions

La microfluidique en gouttes pilotées par électromouillage est largement étudiée, caractérisée, et optimisée sur surfaces hydrophobes. Cependant, jusque récemment, peu ou pas d'exemples n'avaient été publiés dans la littérature concernant l'utilisation de surfaces superhydrophobes au sein de dispositifs EWOD, et ce, malgré leurs propriétés exceptionnelles. Une des raisons est la complexité de ces surfaces structurées (jusqu'à plusieurs niveaux d'échelle) qui implique une compréhension du mouillage au-delà des caractérisations classiques de l'angle de contact et d'hystérésis. Ainsi, sur ce type de surface, différents états d'empalement (Cassie-Baxter ou Wenzel) coexistent ; Un liquide peut alors passer d'un régime à l'autre sous l'action d'une énergie extérieure seuil (ex. cinétique, pression, etc.). Il est donc nécessaire d'introduire un nouveau paramètre dans l'étude de ces surfaces : **La robustesse**. Pour un système (surface + goutte) reposant dans un régime Cassie-Baxter par défaut, la robustesse définit alors sa propension à rester dans cet état malgré un apport d'énergie extérieur.

Afin de définir cette grandeur, **l'impact de gouttes**, présenté dans ce chapitre, est l'une des méthodes la plus communément utilisée, mais peut s'avérer limitée quant à la définition

d'états de mouillage partiel (compris entre Cassie et Wenzel).

Nous avons donc proposé l'électromouillage comme moyen complémentaire de caractérisation de la robustesse mais également du niveau d'imprégnation du liquide dans la surface. Un bref rappel du développement de la technique EWOD a été présenté, en particulier couplée à l'utilisation de surfaces hydrophobes dans un modèle discret (dans un environnement d'air). Bien que largement étudiée et optimisée, cette technique présente comme inconvénient de provoquer un changement d'angle de contact limité et d'être dépendante de la pollution de surface créée par adsorption de biomolécules. C'est pourquoi, les études se tournent vers la caractérisation de surfaces superhydrophobes dans les applications d'électromouillage. Ces surfaces présenteraient l'avantage de produire une plus grande modularité de l'angle de contact et, à priori de limiter l'adsorption non spécifique. Cependant, il est nécessaire d'adopter une structure suffisamment robuste pour rendre le phénomène totalement réversible.

Dans le second chapitre, nous allons donc caractériser différentes surfaces superhydrophobes, dont la rugosité d'échelle varie entre la micro-, nano- et micro-nanotexturation. L'étude de ces surfaces par les deux méthodes de caractérisation (impact et EWOD) conduira alors à une meilleure compréhension des mécanismes de transition d'état du système.

Les conséquences liées à l'intégration de telles surfaces superhydrophobes dans des dispositifs microfluidiques en gouttes seront détaillées dans les chapitres suivants tant au niveau caractérisation fluide qu'au niveau applicatif.

2. Caractérisation dynamique de surfaces superhydrophobes

Sommaire

2.1	Introduction	44
2.2	Structure des surfaces et mesure de mouillabilité	44
2.2.1	La microtexturation	45
2.2.2	La nanotexturation	49
2.2.3	La micro-nanotexturation	51
2.2.4	Conclusion	52
2.3	Présentation des bancs de mesures	53
2.3.1	Banc d'impact de gouttes	53
2.3.2	Banc d'électromouillage	55
2.3.3	Conclusion	57
2.4	Étude des microstructures	57
2.4.1	Caractérisation par impact	57
2.4.2	Caractérisation par électromouillage	58
2.4.3	Discussion	60
2.4.4	Conclusion	61
2.5	Étude des nanostructures	62
2.5.1	Caractérisation par impact	62
2.5.2	Caractérisation par électromouillage	64
2.5.3	Discussion	66
2.5.4	Conclusion	68
2.6	Étude des micro-nanostructures	68
2.6.1	Caractérisation par impact	68
2.6.2	Caractérisation par électromouillage	70
2.6.3	Discussion	71
2.6.4	Conclusion	72
2.7	Remarques et observations à la ligne de contact	74
2.7.1	Interaction liquide/surface sous EW : Pression de Laplace	74
2.7.2	Elasticité et empalement à la ligne de contact	79
2.7.3	Dépiégeage de la ligne de contact : Modulation de fréquence	81
2.7.4	Conclusion	84
2.8	Conclusions	85

2.1 Introduction

L'abondance de littérature dans le domaine de la superhydrophobicité révèle un intérêt croissant pour ces surfaces biomimétiques, dont les propriétés de déperlance et de nettoyage semblent très attractives. Le développement de surfaces micro- et/ou nanotexturées réalisées grâce à des techniques de plus en plus sophistiquées permet l'étude des interactions liquide/surface. En particulier, la transition d'un état Cassie-Baxter vers Wenzel, défini comme paramètre de la robustesse dans le chapitre précédent, est l'un des enjeux majeurs de ce type d'étude.

La littérature suggère alors que les surfaces multi-échelles peuvent présenter les meilleures résistances à l'empalement.

C'est pourquoi, à partir des technologies issues des micro/nanotechnologies, nous présentons dans ce chapitre, la réalisation de 3 types de surfaces micro-, nano-, micro-nanotexturées. A partir d'observations macroscopiques, la caractérisation de leur propriété de mouillage statique puis dynamique par impact de gouttes et par EWOD sera présentée, détaillant leur robustesse à l'empalement. Nous proposerons alors une quantification des transitions entre les états Cassie-Baxter et Wenzel afin de définir les surfaces superhydrophobes les plus robustes.

Ensuite, une étude à plus petite échelle permettra d'acquérir des informations sur les interactions liquide/solide au niveau de la ligne triple, sous électromouillage. Une corrélation avec la méthode par impact sera alors proposée suivie d'une caractérisation des propriétés de piégeage/dépiégeage d'une goutte de liquide.

La fabrication des nanostructures a été effectuée par l'équipe de l'IRI (*Institut de Recherche Interdisciplinaire*) avec Monsieur Yannick Coffinier et sous la direction de Monsieur Rabah Boukherroub. Aussi, ce travail de recherche a été mené en collaboration avec Monsieur Philippe Brunet (équipe Films (*Fluides, Interfaces Liquides et Micro-Systèmes*)) du laboratoire de l'IEMN) lors des caractérisations et interprétations sous impacts.

2.2 Structure des surfaces et mesure de mouillabilité

Nous nous proposons d'étudier les propriétés de mouillage de différentes surfaces superhydrophobes, en caractérisant 3 gammes de surface à rugosité variable :

- Les surfaces microtexturées,
- Les surfaces nanotexturées,
- Les surfaces micro-nanotexturées.

Pour chacune des surfaces la fabrication est réalisée sur des substrats de silicium fortement dopé ($0.009 - 0.01\Omega/\text{cm}$) d'épaisseur égale à $380 \pm 25\mu\text{m}$ et d'orientation $\langle 100 \rangle$.

2.2.1 La microtexturation

Comme cité dans le chapitre 1, les surfaces texturées de micropiliers cylindriques superhydrophobes ont été les plus expérimentés en impact de gouttes et électromouillage [8, 9, 13, 56]. Aussi, nous reprenons des structurations similaires à celles de Wang *et al.* dont les observations en électromouillage présentaient un comportement semi-réversible.

Nature des piliers

Les dimensions des micropiliers cylindriques $P_b^a(h)$, représentés en figure 2.1, évoluent avec :

- Un diamètre a de $4\mu m$ et $10\mu m$.
- Un espacement b entre piliers de 2, 5, et $7\mu m$.
- Une hauteur h variant entre 5 et $54\mu m$.

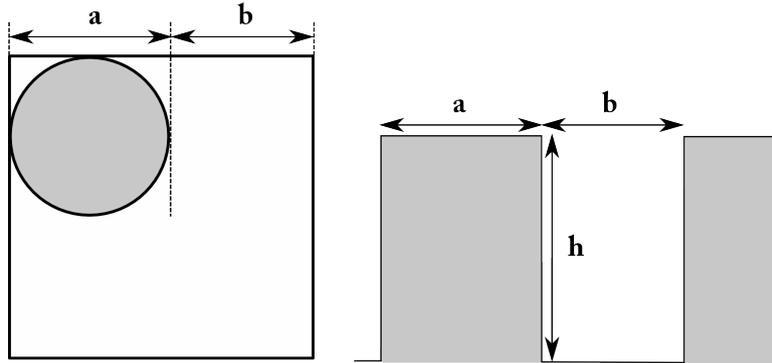


Figure 2.1: Schéma de piliers cylindriques de diamètre a , d'espacement b , et de hauteur h .

Pour ces dimensions, la fraction de surface f_S est calculée en reprenant l'équation 1.9 du chapitre 1, et ramenée à des piliers cylindriques :

$$\begin{aligned}
 f_S &= \frac{\frac{\pi a^2}{4}}{\frac{4(b^2 + 2ab + a^2)}{4}} = \frac{\frac{\pi a^2}{a^2}}{4\left(\frac{b^2}{a^2} + \frac{2ab}{a^2} + \frac{a^2}{a^2}\right)} \\
 &= \frac{\pi}{4\left(\frac{b}{a} + 1\right)^2}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

De la même manière, la rugosité r est obtenue au moyen de l'équation 2.2. Elle correspond à la surface vue par la goutte d'eau (totalement empalée dans la structuration) par rapport à la surface apparente (figure 1.10) :

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{a^2 + b^2 + 2ab + \pi ah}{a^2 + b^2 + 2ab} \\
 &= 1 + \frac{\pi ah}{(a+b)^2} = 1 + \frac{\pi \frac{h}{a}}{(\frac{b}{a} + 1)^2} \\
 &= 1 + 4f_S \frac{h}{a} \tag{2.2}
 \end{aligned}$$

Ainsi, f_S varie entre 0.27 et 0.55 et r entre 1.43 et 19.8 correspondant donc à la gamme où l'électromouillage est partiellement réversible sur ce type de surface d'après Wang *et al.* Le tableau 2.3 présente ces valeurs pour les différentes dimensions.

Étape de fabrication

La microstructuration des piliers se réalise de la manière suivante : Un nettoyage standard (expliqué en annexe A.1) des substrats est d'abord effectué. Ensuite, le procédé de lithographie optique est utilisé pour créer les motifs des piliers. Pour cela, une résine photosensible (*AZnLOF2070*) est déposée à la tournette sur la surface (tableau 2.1). Cette résine servira de masque lors de la gravure ICP du silicium.

Résine	Enduction	Recuit1	Insolation	Recuit2	Révélation
AZnLOF2070	2700/1000/20	90sec@110°C	88mJ.cm ⁻²	1min@110°C	90sec@AZ326 MIF

Tableau 2.1: Paramètres de dépôt de résine pour la réalisation des micropiliers sur une surface de silicium.

A noter qu'un détournage est nécessaire avant l'insolation. En effet, les plus petits motifs sont séparés de $2\mu m$, la diffraction induite par les bords de résine altérerait le développement de ces motifs.

Les piliers sont obtenus par gravure sèche profonde ICP (*Induced Coupled Plasma*); Le mode de fonctionnement de ce bâti est décrit en annexe A.8. L'alternance entre les étapes de gravure et de passivation permet d'obtenir des flancs droits à faible rugosité (tableau 2.2).

Une visualisation par microscopie confocale et électronique à balayage (MEB) vérifie l'homogénéité et la profondeur de gravure. La figure 2.2.a-c montre quelques exemples d'imagerie confocale sur les microstructures. Les images MEB affichées en figure 2.2.e-f montrent la qualité de la gravure ICP.

Pour les mesures en électromouillage, il est nécessaire de déposer un matériau diélectrique. Le SiO_2 ($e = 300nm$), déposé par croissance thermique sèche à 1100°C (annexes A.5) a été retenu pour ses qualités diélectriques ($\epsilon_r = 3.9-4.5$, 400-1000kV/mm).

Matériau	Puissance gravure	Débit SF_6	Temps gravure	Puissance passivation	Débit C_4F_8	Temps passivation
Silicium	2500W	450sccm	3sec	1000W	100sccm	2.8sec

Tableau 2.2: Paramètres de gravure profonde ICP du silicium. L'alternance entre les étapes de gravure et de passivation permet d'obtenir des flancs droits (Procédé « Bosch »).

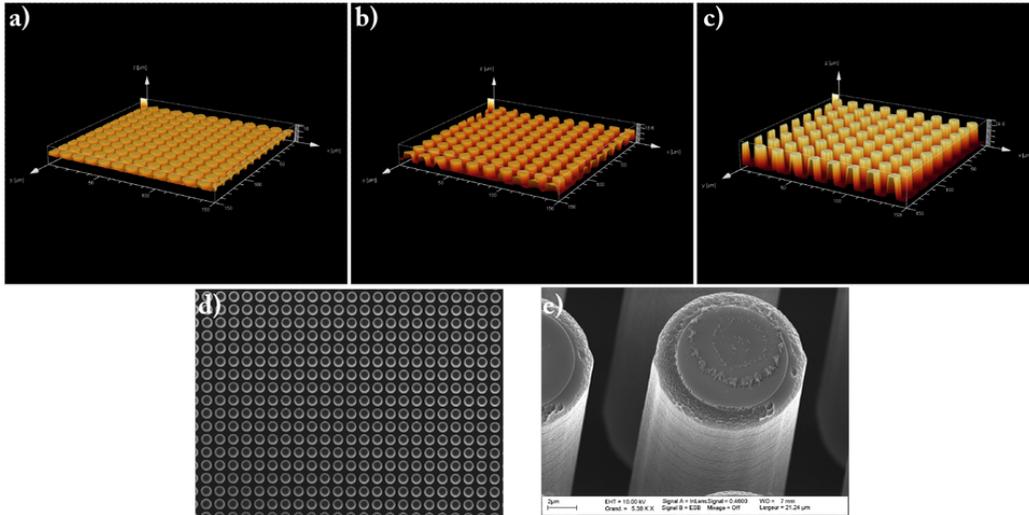


Figure 2.2: Photos réalisées en imagerie confocale pour des piliers (a) $P_2^{10}(4)$, (b) $P_5^{10}(10)$, (c) $P_7^{10}(19)$ (en μm). (d-e) présentent les images MEB de ces mêmes piliers ; Une faible rugosité, typique du procédé « Bosch » (gravure ICP), est apparente sur les flancs des piliers.

Mesures d'angle de contact et d'hystérésis

Les piliers sont initialement hydrophiles. Un dépôt de C_4F_8 est effectué afin de rendre les surfaces superhydrophobes (les paramètres sont présentés en annexes A.9.3 dans le tableau A.13). Il est alors nécessaire de calculer l'angle critique θ_C pour connaître dans quel régime le système se positionne. Les valeurs de r et f_S sont intégrées dans l'équation 1.14 présentée dans le chapitre 1. L'angle θ_C résultant, varie entre 64° (Pour les piliers $P_7^{10}(4)$) et 88° (Pour les piliers $P_2^4(54)$) et est inférieur, dans tous les cas, à l'angle de Young du C_4F_8 (Egal à 105° sur une surface plane de silicium). Le système repose donc dans un état Cassie-Baxter pour toutes les surfaces piliers. Des mesures d'angle de contact et d'hystérésis sont alors effectuées et comparées aux résultats théoriques. Le tableau 2.3 récapitule ces mesures.

Les micropiliers sont superhydrophobes (leur angle de contact varie entre 134 et 151°) et le système repose dans un état Cassie-Baxter. Les mesures d'hystérésis montrent que l'effet « rolling-ball » n'est pas présent mais s'accordent avec les valeurs obtenues dans la littérature avec $H \sim 20^\circ$ [5].

$P_b^a(h) + C_4F_8$	f_s	r	Angle de contact statique (°)			Angle d'hystérésis (°)
			θ_{CB}^{theo} (°)	θ_W^{theo} (°)	θ_0^{Exp} (°)	H^{Exp}
$P_2^4(4)$	0.35	2.40	138	128	145	25
$P_2^{10}(4)$	0.55	1.87	127	119	148	35
$P_5^{10}(4)$	0.35	1.56	138	114	140	23
$P_7^{10}(4)$	0.27	1.43	143	112	138	19
$P_2^4(10)$	0.35	4.49	138	-	145	23
$P_2^{10}(10)$	0.55	3.18	127	145	134	24
$P_5^{10}(10)$	0.35	2.40	138	128	137	26
$P_7^{10}(10)$	0.27	2.09	143	123	148	19
$P_2^4(19)$	0.35	7.98	138	-	145	23
$P_2^{10}(19)$	0.55	5.15	127	-	144	24
$P_5^{10}(19)$	0.35	3.65	138	161	146	26
$P_7^{10}(19)$	0.27	3.07	143	143	151	19
$P_2^4(30)$	0.35	11.4	138	-	145	26
$P_2^{10}(30)$	0.55	7.54	127	-	141	34
$P_5^{10}(30)$	0.35	5.19	138	-	145	29
$P_7^{10}(30)$	0.27	4.26	143	-	147	31
$P_2^4(54)$	0.35	19.8	138	-	146	25
$P_2^{10}(54)$	0.55	12.7	127	-	142	31
$P_5^{10}(54)$	0.35	8.54	138	-	146	26
$P_7^{10}(54)$	0.27	6.87	143	-	147	23

Tableau 2.3: Angles de contact et d'hystérésis théoriques et expérimentaux pour les deux états (Cassie-Baxter ou Wenzel). Les piliers $P_b^a(h)$ ont des diamètres a , espacés de b , et de hauteurs h (en μm). Les tirets montrent les limites du modèle théorique de Wenzel.

En reprenant les équations Cassie-Baxter et Wenzel théoriques, la figure 2.3 illustre les résultats obtenus pour les deux régimes pour chaque hauteur de piliers (La hauteur n'influence pas l'état Cassie-Baxter résultant d'une seule et même courbe). Aussi, l'axe des abscisses représente la variation de fraction de surface par l'espacement b entre chaque pilier. Les valeurs expérimentales¹ (points rouges) suivent bien la courbe de l'équation de Cassie-Baxter.

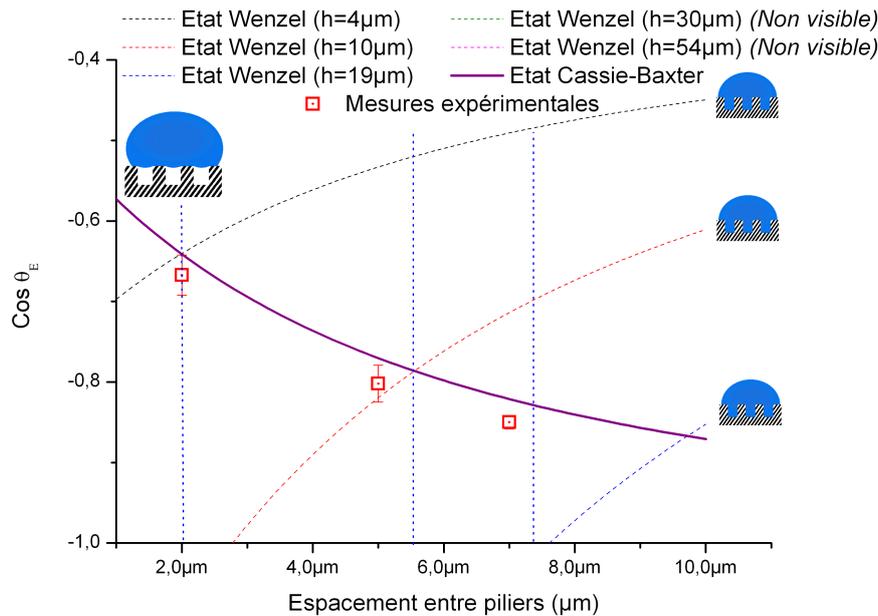


Figure 2.3: Courbes théoriques des états Wenzel et Cassie-Baxter pour les différentes hauteurs h de piliers. Les valeurs expérimentales suivent la courbe de Cassie-Baxter. La barre d'erreur, est égale à ± 0.025 .

2.2.2 La nanotexturation

Des surfaces nanotexturées ont été développées en collaboration avec l'équipe de l'IRI. C'est au cours de la thèse de Mr Nicolas Verplanck qu'ont été obtenus les 1^{ers} résultats concernant l'emploi de nanofils de silicium pour les applications d'électromouillage statique sur surfaces superhydrophobes [69]. Ici, nous reprenons la suite du travail de recherche avec pour objectif de mieux comprendre les phénomènes de mouillage de ces surfaces afin d'optimiser leur comportement. Nous nous sommes alors focalisés sur la réalisation de 4 types de surfaces présentant des topologies distinctes (d'échelles de rugosité, de densité et d'architecture).

1. Chaque point représente une série de 15 mesures. L'insignifiante barre d'erreur justifie l'homogénéité de la structuration.

NW_l^L	Dépôt d'or (Å)	Temps (min)	Pression (Torr)	Hauteur (l/L) (μm)
NW_1^1	40	10	0.4	1/1
NW_3^4	40	60	0.1	3/4
NW_{10}^{40}	20	60	0.4	10/40
NW_{25}^{25}	40	60	0.4	25/25

Tableau 2.4: Paramètres de croissance de nanofils VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) à 500°C. 4 surfaces nanostructurées sont ainsi réalisées en modifiant les paramètres de dépôt d'or, de temps de croissance et de pression.

Nature des nanofils

La technique de croissance « bottom-up » par VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) a été retenue pour réaliser les surfaces superhydrophobes nanotexturées ; Plusieurs paramètres (épaisseur du catalyseur, pression, température, temps, etc.) peuvent être modifiés afin d'obtenir différentes structures. Ces surfaces sont alors développées sur substrats de silicium dopés recouvert d'une couche de 300nm d'oxyde thermique sec. Cette croissance préalable de l'oxyde est requise du fait qu'il est proscrit d'insérer des métaux (dans le cas des nanofils, de l'or) dans les fours d'oxyde thermique au risque de les polluer.

Étape de fabrication

La surface de silicium est nettoyée suivant le processus de nettoyage standard (annexe A.1) et une couche de 300nm est crue par oxydation thermique sèche à 1100°C (annexe A.5, tableau A.6). Une couche d'or est ensuite déposée sur la surface et jouera le rôle de catalyseur sous forme de nanoparticules. Ainsi, le démouillage de l'or (formation des nanoparticules) se produit lorsque le substrat est introduit dans le four à 500°C et la croissance de nanofils de silicium s'effectue par la réaction entre ces nanoparticules d'or et le gaz de silane SiH_4 . Une explication plus exhaustive du processus de croissance de nanofils par VLS se trouve en annexe A.11. Les paramètres de croissance des différentes surfaces nanofils sont exposés dans le tableau 2.4 et leurs photos MEB, figure 2.4.

Ainsi, les diamètres des fils sont directement liés aux diamètres du catalyseur (de l'ordre de 100nm), tandis que la longueur et la densité seront fonction du temps et de la pression (une pression et un temps élevés impliqueront une nanostructure plus conséquente). Par rapport à la nanostructure NW_{25}^{25} (caractérisée et publiée dans le journal *Nanoletters* par Verplanck *et al.* [62]), un unique paramètre (épaisseur d'or, temps de croissance, ou pression) est modifié pour chacune des surfaces.

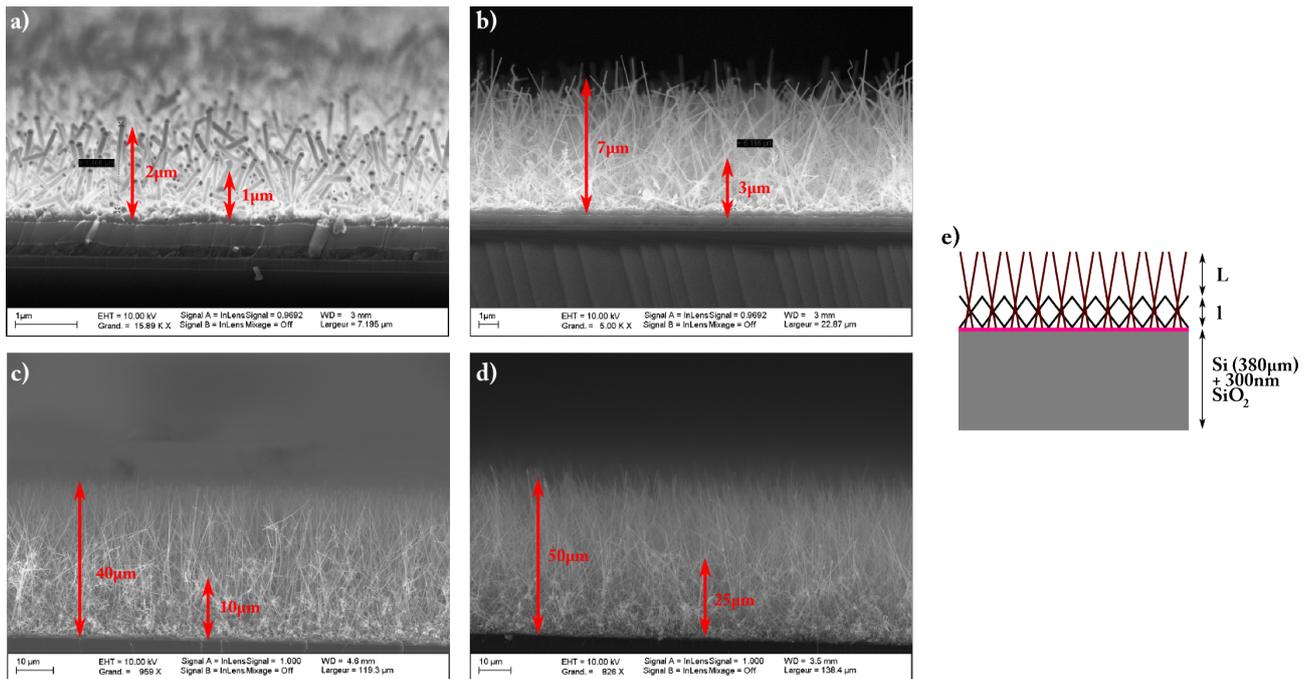


Figure 2.4: Photos MEB des surfaces nanofils réalisées par croissance VLS : (a) NW_1^1 , (b) NW_3^4 , (c) NW_{10}^{40} , (d) NW_{25}^{25} . (e) Schéma représentatif de la double nanostructuration obtenue par croissance de nanofils VLS sur un substrat de silicium oxydé. l symbolise l'épaisseur de la couche inférieure de nanofils et L , l'épaisseur de la couche supérieure.

Ces surfaces présentent alors une structure à double échelle nanométrique, schématisée en figure 2.4.e, avec :

- l , épaisseur de la couche inférieure de nanofils, denses, et courts,
- L , épaisseur de la couche supérieure de nanofils composée de nanofils plus longs et plus clairsemés, émergeant de la partie inférieure.

Mesures d'angle de contact et d'hystérésis

Les nanofils étant initialement superhydrophiles, il est nécessaire de déposer un matériau hydrophobe. Un dépôt de C_4F_8 d'une trentaine de nanomètres est déposé par plasma de façon conforme. Les surfaces présentent des angles de contact avoisinant les 160° et des hystérésis proches de 0° synonymes d'un comportement superhydrophobe dans un régime Cassie-Baxter.

2.2.3 La micro-nanotexturation

Dans l'optique d'une étude complète de la robustesse sur 2 niveaux d'échelle, la réalisation de surfaces réunissant à la fois une microstructuration et une nanotexturation a été développée.

Nature des surfaces

Nous associons les deux méthodes de fabrication commentées précédemment pour la réalisation de micro-nanostructures $P_b^a(h) + NW_l^L$ avec :

- Une microtexturation de piliers $P_b^a(h)$ recouvert d'une couche de 300nm de SiO_2 .
- Une nanotexturation de nanofils VLS (NW_1^1) ; La hauteur totale de cette architecture est du même ordre de grandeur que la microtexturation (et plus spécifiquement l'espacement entre pilier). De ce fait, à la fois micro et nanostructuration conditionnent le comportement du liquide.

Étapes de fabrication

La fabrication de telles surfaces s'opère de la façon suivante :

1. Après un nettoyage standard des surfaces de silicium et les étapes photolithographiques, les piliers sont gravés par procédé « Bosch » ICP.
2. 300nm d'oxyde de silicium est déposé à 1100°C et un dépôt de 4nm d'or est effectué.
3. Des nanofils NW_1^1 VLS sont réalisés à 500°C dont les paramètres de croissance sont répertoriés dans le tableau 2.4.
4. Un dépôt de C_4F_8 (30nm) rend les surfaces superhydrophobes.

Les figures 2.5a-d illustrent les surfaces obtenues. Les nanofils recouvrent la surface entière de piliers et n'ont pas changé de morphologie malgré la présence de la microstructuration.

Mesures d'angle de contact et d'hystérésis

Les mesures statiques d'angle de contact et d'hystérésis sont similaires à celles obtenues sur surfaces nanotexturées, à savoir, 160° et 0°, respectivement. Ce résultat s'accorde avec le fait que le liquide n'est en regard qu'avec la nanotexturation.

2.2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie les différentes étapes de fabrication des surfaces micro-, nano- et micro-nanotexturées. Pour chacune d'entre elles, les mesures statiques d'angle de contact et d'hystérésis ont montré que le régime Cassie-Baxter dominait par défaut. Seules les mesures sur surfaces micropiliers révèlent des hystérésis de l'ordre de 20°, valeurs qui coïncident avec les expérimentations trouvées dans la littérature. Dans les sections suivantes, nous allons alors étudier les propriétés de mouillage dynamique de ces surfaces, par impact et EWOD afin d'en déduire leur robustesse à l'empalement. Nous détaillons d'abord les deux bancs de caractérisation.

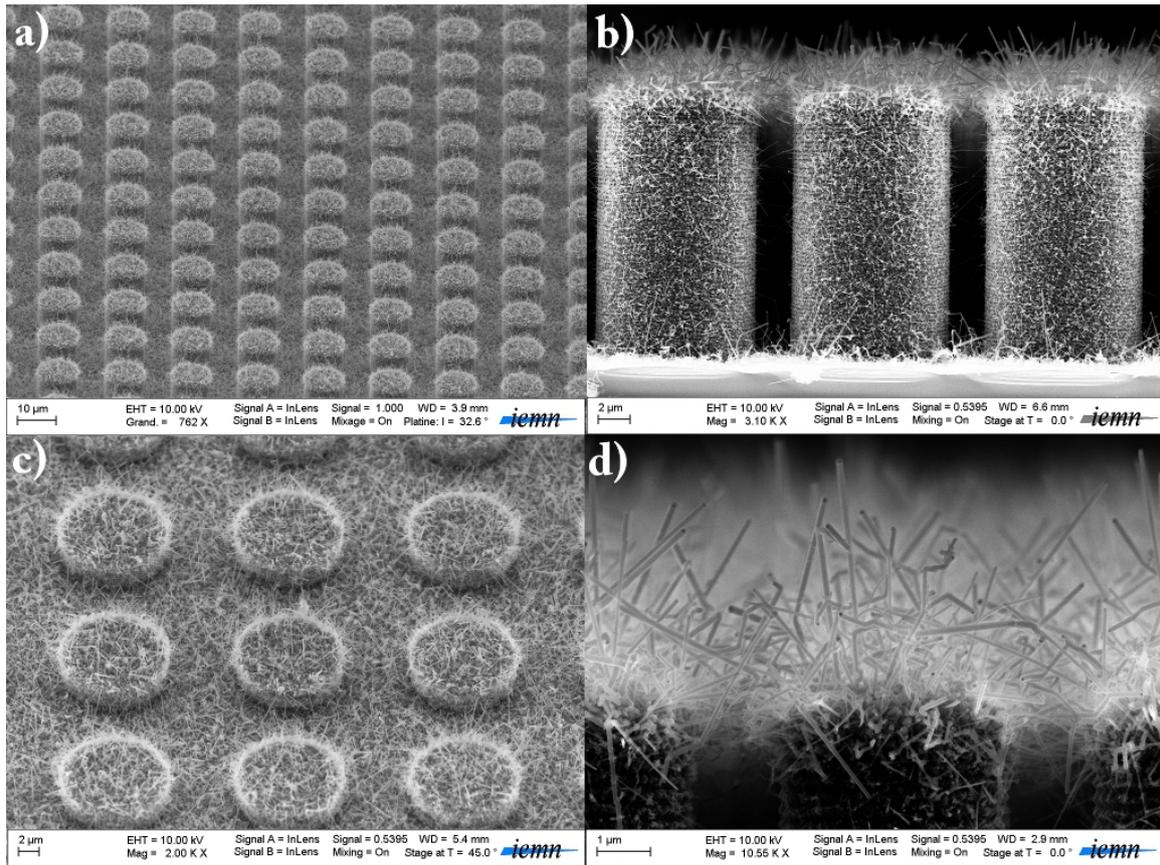


Figure 2.5: Photo MEB des surfaces micro-nanostructurées. (a, c) vue de dessus d'une surface $P_7^{10}(10) + NW_1^1$ et $P_7^{10}(4) + NW_1^1$, (b) vue de profil d'une surface $P_2^{10}(20) + NW_1^1$, (d) zoom sur la partie supérieure d'un pilier ; les nanofils NW_1^1 n'ont pas changé de morphologie.

2.3 Présentation des bancs de mesures

2.3.1 Banc d'impact de gouttes

Cette manipulation a été réalisée en collaboration avec Mr Philippe Brunet (équipe *Films*, IEMN). L'installation comprend une valve libérant une goutte de liquide (mélange eau/glycérol 1:1 v/v) d'un embout de seringue. Cette goutte se détache sous l'action de la gravité qui devient prépondérante devant les forces capillaires de rétention. Ainsi, son diamètre est déterminé à $d = 2.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ par sa longueur capillaire. Les paramètres physiques du mélange sont les suivants :

- Viscosité cinématique $\nu = 6.2 \text{ cSt}$.
- Tension de surface $\gamma = 66 \text{ mN/m}$.
- Densité $\rho = 1126 \text{ kg/m}^3$.

Ce mélange a une viscosité et une densité supérieure à l'eau ($\nu = 1,061 \text{ cSt}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$), empêchant à la fois la nébulisation – la fragmentation de la goutte principale en plusieurs gouttes

plus petites – et les ondulations sur les bords de gouttes après impact lors des phases d'étalement et de rétractation. Pendant ces phases, le liquide restera principalement axisymétrique.

La hauteur de chute t impose la vitesse de la goutte à l'impact par l'expression 2.3 :

$$U = \sqrt{2gt} \quad (2.3)$$

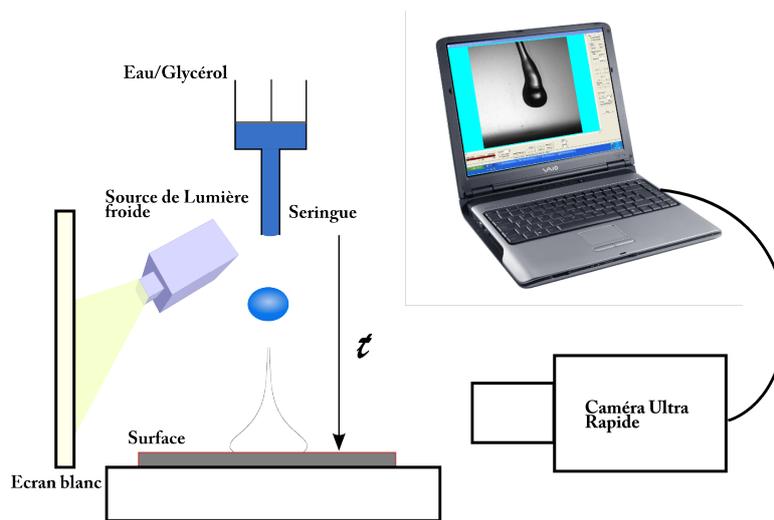


Figure 2.6: Schéma représentatif du banc d'impact. Une goutte de liquide (eau + glycérine) est détachée de l'embout de seringue et atterrit sur la surface. Une caméra ultra rapide enregistre la séquence lors de la collision.

Cette vitesse U peut alors atteindre 5.5m/s pour une hauteur² de 154cm.

En utilisant un retro-éclairage et une caméra ultra rapide (*Photron*³, 4700im/s, résolution 576x576) de part et d'autre de la zone d'impact, l'acquisition de la forme de la goutte pendant la collision est possible (figure 2.6). La précision est de l'ordre de 15 μ m par pixel.

La pression seuil limite avant empalement P_S , définie dans l'équation 1.17 du chapitre 1, sera identifiée lorsqu'un volume de liquide sera apparent sur la surface après son rebond. A titre d'exemple, la figure 2.7 illustre 3 exemples d'impact de gouttes sur une surface superhydrophobe, où la pression extérieure P_{ext} est (a) légèrement inférieure, (b) égale à, et (c) supérieure à la pression P_S .

Si la pression à l'impact est suffisamment forte pour entraîner l'empalement total du liquide (état Wenzel), la goutte est alors localement sujette à une importante force de rétention. Pendant son rebond, les forces de rétractation (d'origine capillaire) éjectent la goutte hors de la surface. Cependant, si le liquide est ancré d'une manière irréversible, la rétractation n'est pas

2. Hauteur maximum possible compte tenu de l'aménagement du banc d'impact. De plus, au cours de ce travail de recherche, le banc d'impact a été localisé à deux endroits différents présentant 2 hauteurs de plafond. Deux pressions seuils maximum différentes seront évoquées.

3. Site web : <http://www.photron.com/> consulté le 24/08/10

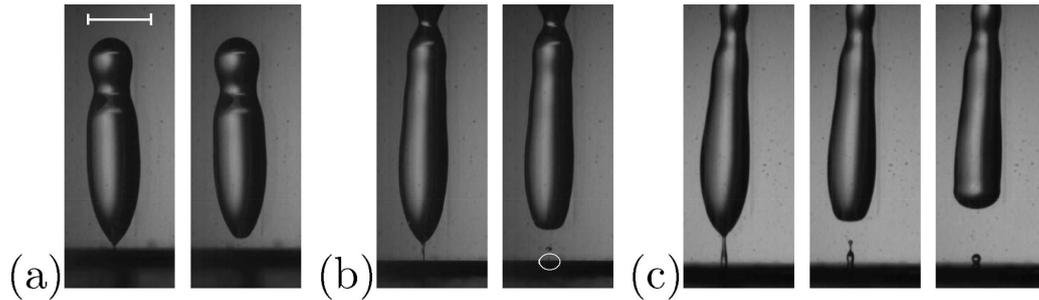


Figure 2.7: Détails du processus d'empalement d'une goutte sur une surface superhydrophobe. (a) $P_{ext} \leq P_S$, (b) $P_{ext} \simeq P_S$, le diamètre de goutte est de $30\mu\text{m}$, (c) $P_{ext} \geq P_S$. La barre d'échelle mesure 2mm .

assez suffisante pour désempaler le liquide en dehors de la structuration. En conséquence, le cylindre de liquide s'amincit près de la surface jusqu'au détachement complet de la goutte (dû aux instabilités de Rayleigh-Plateau [2]) et une faible quantité de liquide subsiste sur la surface.

2.3.2 Banc d'électromouillage

Le banc de caractérisation en électromouillage (EW) se présente de la façon suivante : Un signal carré est généré par un GBF (*Centrad GF 265, ELC, France*⁴) et est paramétré pour fournir une tension entre 0.5 et 21V à 1kHz . Ce générateur est couplé à un amplificateur haute-tension (*Tegam 2340, 50dBm, USA*⁵). La plage de tension en sortie de l'amplificateur varie alors entre 12.5 et 250V ($V = V_{pp}/2$)⁶.

Une goutte d'EDI (considérée comme conductrice à 1kHz) est déposée sur le substrat à analyser au moyen d'une aiguille métallique recouverte de Téflon. Le circuit électrique est fermé en connectant le générateur à l'aiguille et au substrat. Un goniomètre enregistre et mesure les variations de l'angle de contact de la goutte au cours de l'expérimentation. La figure 2.8 expose le banc expérimental de la caractérisation en électromouillage.

La mesure en électromouillage suit alors le protocole suivant :

1. Une goutte de $3 \pm 0.1\mu\text{L}$ est formée sur la surface par l'intermédiaire de l'aiguille hydrophobe métallique. Le volume est suffisamment faible pour que l'effet de la gravité n'influe pas sur la forme de la goutte (volume inférieur à $5\mu\text{L}$). L'aiguille restera en contact avec le liquide tout au long de l'expérimentation.
2. Une tension est appliquée entre le liquide et la surface pendant 0.5 seconde (début du 1^{er} cycle).

4. Site web : http://www.selectronic.fr/article.asp?article_ref_entier=10.8655-1 consulté le 16/08/10

5. Site web : <http://www.tegam.com/product.asp?modelName=2340> consulté le 16/08/10

6. Les tensions sont mesurées en TRMS (*True Root Mean Square*).

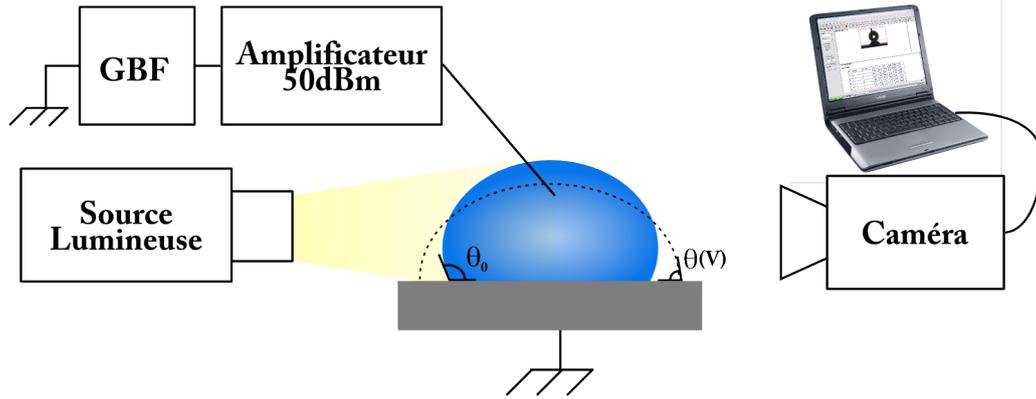


Figure 2.8: Schéma représentatif du banc d'électromouillage. Une goutte d'EDI est déposée sur l'échantillon. Un GBF couplé à un amplificateur 50dBm est connecté entre le liquide et la surface. Un goniomètre enregistre et mesure la variation de l'angle de contact pendant l'expérimentation en électromouillage.

3. Puis, retour à 0V pendant 0.5 seconde (fin du 1^{er} cycle).
4. Les étapes 2 et 3 sont répétées 10 fois avec la même tension. A chaque cycle, 25 angles de contact sont mesurés (correspondant à la vitesse d'acquisition de la caméra égale à 25images/s).

Des angles de contact spécifiques ressortiront de ces mesures :

- $CA_0 = \theta_0$: L'angle de contact à l'origine, généralement égal à 160° .
- CA_1 : L'angle de contact lors de la mise sous tension.
- CA_2 : L'angle de contact lors de la mise hors tension à la fin du 10^{ème} cycle.

Dans un deuxième temps, une mesure de l'hystérésis après EWOD est effectuée. Pour cela, à la fin du 10^{ème} cycle (la tension est coupée), le volume de la goutte est soit augmenté (mesure de l'angle d'avancée θ_a^{EW}) soit réduit (mesure de l'angle de reculée θ_r^{EW}). L'équation 2.4 donne alors la valeur de l'hystérésis après EW:

$$H^{EW} = \theta_a^{EW} - \theta_r^{EW} \quad (2.4)$$

De ces mesures, trois informations sont obtenues :

- La réversibilité du phénomène d'électromouillage est validée, pour une tension donnée, par comparaison de l'angle de contact entre le début (CA_0) et la fin du 10^{ème} cycle (CA_2), à l'erreur de mesure donnée.
- La force d'électromouillage η en soustrayant les cosinus des angles CA_1 et CA_0 .
- L'hystérésis après électromouillage H^{EW} donne une indication sur le niveau d'imprégnation du liquide dans la structuration. Une valeur de H^{EW} supérieure à celle obtenue en statique identifiera l'imprégnation du liquide dans la structure.

2.3.3 Conclusion

Nous avons présenté ici deux bancs d'expérimentation, mis en place pour la caractérisation de la mouillabilité dynamique de surfaces structurées superhydrophobes par impact de gouttes et par électromouillage. Nous pourrions alors quantifier, et confronter la pression seuil d'empalement sous impact (P_S), les angles de contact pendant les cycles d'électromouillage (CA_0 , CA_1 , et CA_2) et d'hystérésis après électromouillage (H^{EW}).

2.4 Étude des microstructures

2.4.1 Caractérisation par impact

Comme décrit dans le chapitre 1, section 1.4.2, de nombreux groupes ont caractérisé sous impact des surfaces microtexturées similaires aux nôtres. Nous nous sommes donc volontairement limités à effectuer quelques caractérisations afin de valider nos surfaces (identiques à celles de D. Quéré, ESPCI) en comparant nos résultats à ceux de littératures.

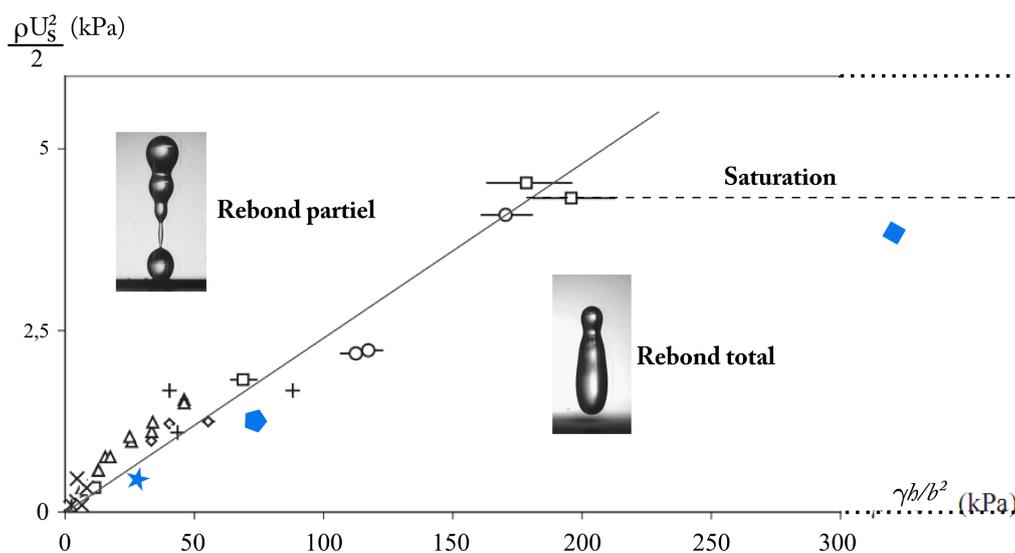


Figure 2.9: Mesures expérimentales d'impact sur piliers superhydrophobes pour différentes géométries. La goutte empale pour des pressions supérieures à la courbe théorique et la surface est suffisamment robuste pour des pressions inférieures [6]. En bleu, les mesures expérimentales obtenues avec nos piliers de hauteur $h=30\mu\text{m}$ et espacés de 2 (carré), 5 (pentagone) et 7 (étoile) μm .

Les caractérisations effectuées sur des piliers $P_2^{10}(30)$, $P_5^{10}(30)$ et $P_7^{10}(30)$ montrent des seuils d'impact correspondant à 4.1kPa, 1.23kPa, 700Pa, respectivement. Une représentation de ces résultats (points bleu) en fonction de la pression seuil atteinte pour une certaine rugosité (voir section 1.4.2) permet de comparer nos surfaces avec celles étudiées par Quéré (figure 2.9). Leurs

mesures avaient été réalisées sur le même type de micropiliers ayant des espacements b variant entre 3 (\square) et $26\mu m$ (\times) et des hauteurs h allant de 1 à $37\mu m$. Non seulement nos 2 premiers points coïncident avec leurs mesures mais également nous observons une saturation (estimée à 4.5kPa) de la pression seuil pour des rugosités importantes. Ces deux observations concordent avec le modèle théorique de Quéré et avec les mesures de Bartolo pour des piliers de hauteur plus importante. Ainsi, les piliers les plus hauts et les plus rapprochés présentent des pressions seuils maximales.

2.4.2 Caractérisation par électromouillage

Les expérimentations en électromouillage ont été menées en parallèle des mesures d'impact de gouttes sur surfaces microstructurées (piliers $P_b^a(h)$) en suivant le protocole décrit dans la partie 2.3.2.

Quelque soit la surface microstructurée testée sous EWOD, le comportement de la goutte est identique : L'évolution de l'angle de contact est irréversible dès le 1^{er} cycle, même à faibles tensions (avec de faibles changements d'angle) ; L'angle au départ est mesuré à 160° ⁷ et diminue en fonction de la tension appliquée. La figure 2.10 illustre l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour différentes tensions d'électromouillage sur piliers $P_2^4(5)$. Par exemple, à 46V, l'angle de contact sur surfaces piliers $P_2^4(5)$ diminue à $CA_1 = 127^\circ$, tandis qu'à 190V, l'angle décroît jusque $CA_1 = 98^\circ$. Le retour à 0V ne change pas l'état du système et $CA_1 = CA_2$ pour chaque tension. Le système est totalement irréversible même à faibles tensions.

L'ensemble des mesures sur surfaces microtexturées est présenté figure 2.11 en fonction de la force engendrée par électromouillage η . Pour rappel (voir section 1.5) cette force est déterminée par l'équation 2.5 ci-dessous et représente la différence des cosinus des angles de contact lors de l'application d'un voltage. Elle est aussi dépendante de l'épaisseur et de la qualité du matériau diélectrique.

$$\begin{aligned}\eta &= \cos\theta(V) - \cos\theta_0 \\ &= \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2\gamma\lambda}V^2\end{aligned}\quad (2.5)$$

Avec $\theta_0 = CA_0$, l'angle de contact statique (dans notre cas correspondant à un état de Cassie-Baxter) égal à $\sim 160^\circ$, ε_r , la permittivité relative du diélectrique et λ son épaisseur effective.

Ainsi, cette figure 2.11 présente ces mesures en fonction de la hauteur des piliers (de la figure

7. L'aiguille influence le mouillage du liquide. Les angles de contact ne sont donc pas similaires aux mesures d'angle de contact statiques.

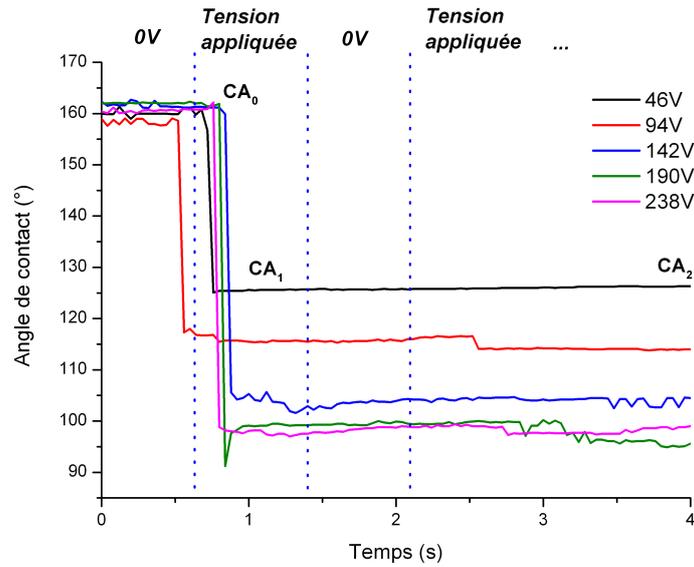


Figure 2.10: Mesures de l'angle de contact lors des cycles d'électromouillage sur les surfaces microtexturées $P_2^4(5)$, pour différentes valeurs de tensions. Le système, à l'état Cassie-Baxter à l'origine, migre vers un état Wenzel lors de l'actuation et reste dans ce régime au retour à 0V.

a à d, la hauteur varie de 4 à $54\mu m$). Sur chaque mesure, la distance entre piliers varie (l'indice correspond au diamètre alors que l'exposant indique l'espacement).

En comparant ces différentes surfaces, plusieurs observations peuvent être relevées :

- Pour une hauteur h fixe (c'est-à-dire pour un même graphique), les surfaces dont les piliers sont les plus espacés arrivent à saturation plus rapidement (triangle vert).
- Plus la hauteur de piliers augmente (c'est-à-dire entre chaque graphique), plus la force d'électromouillage est faible. Au delà d'une certaine hauteur ($\sim 30\mu m$), η reste à une valeur maximale égale à 0.3.
- Les mesures d'hystérésis après électromouillage H^{EW} donnent des angles supérieurs à 50° : L'état Wenzel est atteint de manière irréversible dès l'application d'une tension (même faible), le système ne revient jamais au régime initial de Cassie-Baxter lorsque la tension est coupée.

Ces surfaces présentent alors une irréversibilité de l'évolution de l'angle de contact sous électromouillage et sont en adéquation avec les expérimentations retrouvées dans la littérature et détaillées en chapitre 1. Cependant, même si les fractions de surface de nos microstructures sont similaires à celles de Wang *et al.*, la semi-réversibilité observée par ce groupe n'a pas été obtenue sur nos surfaces. Une raison à cela est la différence de diélectrique utilisé. Alors que ce groupe déposait $\sim 1.5\mu m$ de C_4F_8 , nos structures sont composées de 300nm de SiO_2 recouvert

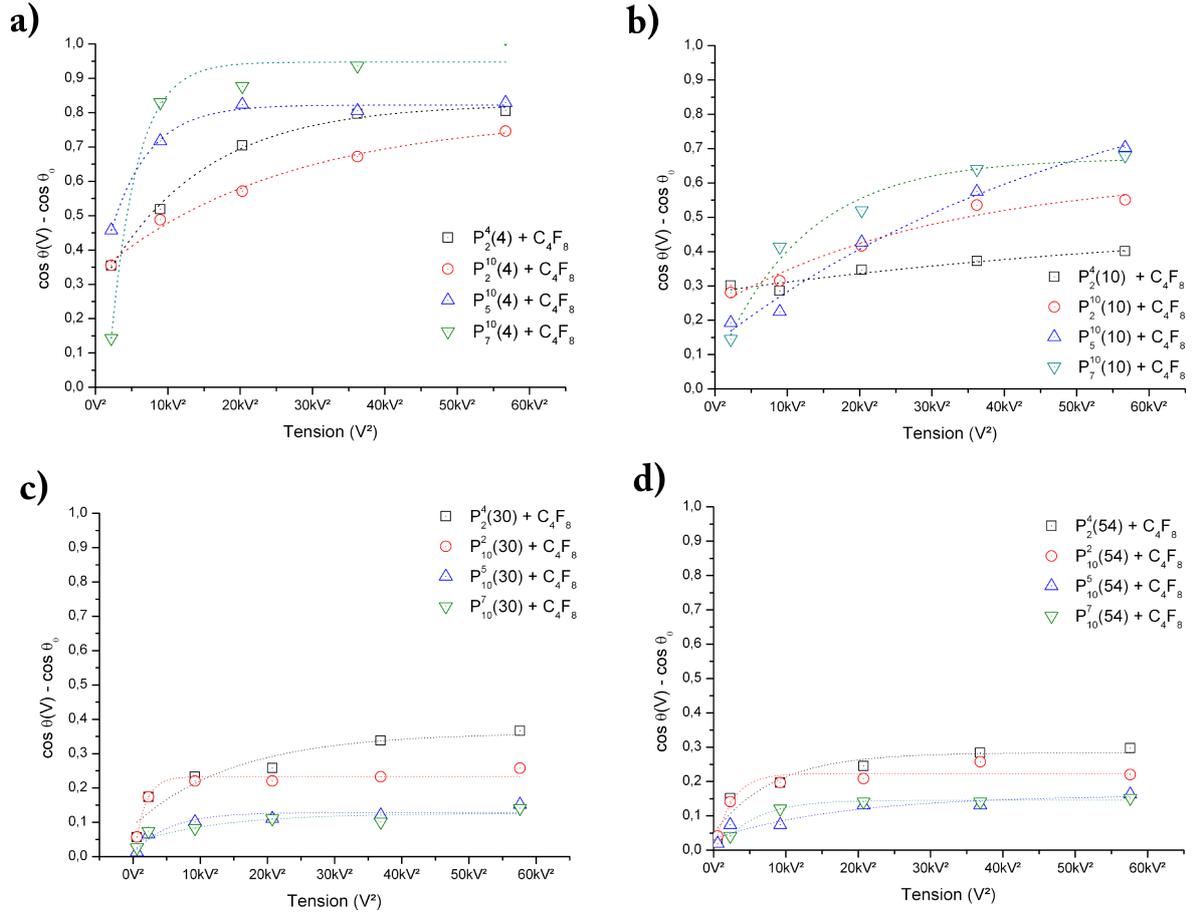


Figure 2.11: Variation de la force d'électromouillage $\eta = \cos\theta(V) - \cos\theta_0$ en fonction de la tension V^2 après le premier cycle d'EW sur les surfaces microtexturées $P_a^b(h)$ superhydrophobes.

de $30\mu m$ de C_4F_8 . L'influence du diélectrique (qualité et épaisseur) est alors primordiale dans la recherche de la réversibilité du phénomène d'électromouillage.

2.4.3 Discussion

En comparant les expérimentations en impact et électromouillage, les conclusions restent identiques. Les surfaces microstructurées présentent des seuils d'empalement relativement faibles, dépendant des caractéristiques géométriques. La même saturation est observée, que ce soit sous impact ou sous EW pour des hauteurs de microstructures supérieure à $30\mu m$. Avant cette saturation, les mesures sous impact ont montré que les surfaces testées suivaient bien le modèle proposé par Quéré *et al.* (équation 1.17). L'énergie apportée par impact ou électromouillage est alors suffisante pour que le liquide imprègne la structuration et reste dans un régime Wenzel. En schématisant ce type de microtexturation en énergie de Gibbs, la figure 2.12 illustre la barrière d'énergie permettant la transition d'un état Cassie-Baxter à un état Wenzel.

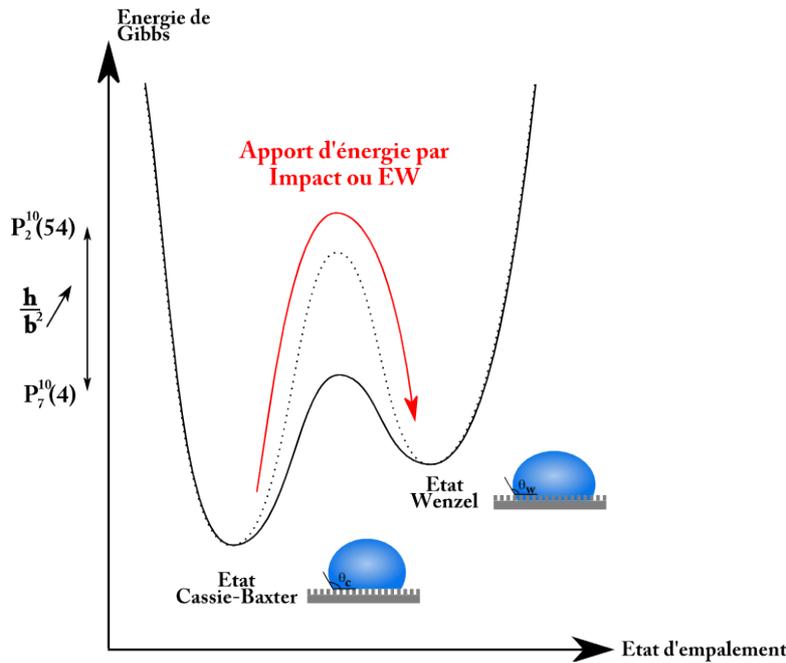


Figure 2.12: Représentation schématique en énergie de Gibbs du comportement observé pendant les mesures sous impact et EW sur des surfaces microtexturées. La barrière d'énergie évolue en fonction des dimensions géométriques h/b^2 .

Cette barrière d'énergie est fonction des paramètres géométriques de la microtexturation et plus spécifiquement (Comme le montrent les expérimentations sous impact) en fonction de la relation h/b^2 . L'énergie apportée par impact ou par électromouillage est suffisante pour surpasser cette barrière et changer le régime vers un état Wenzel.

2.4.4 Conclusion

Les études en impact et en électromouillage montrent que les surfaces microstructurées ne sont pas robustes à l'empalement. En effet, soumises à des pressions extérieures de quelques kPa ou $\eta < 0.1$ (correspondant à une dizaine de volts), le liquide pénètre de manière irréversible dans la texturation. Ces mesures sont en accord avec celles trouvées majoritairement dans la littérature.

Basée sur ces résultats quantitatifs sur micropiliers, il est clair que la robustesse peut être améliorée en utilisant des textures plus rugueuses et plus denses. Les nanostructures génèrent ainsi une fraction de surface plus faible et un hystérésis d'angle de contact avoisinant les 0° .

2.5 Étude des nanostructures

2.5.1 Caractérisation par impact

La robustesse des surfaces nanotexturées est caractérisée par impact de gouttes. Les figures 2.13-2.14-2.15 illustrent 3 collisions de gouttes sur :

- Une surface NW_1^1 ; Vitesse d'impact seuil $U_S = 2.21\text{m/s}$.
- Une surface NW_3^4 ; Vitesse d'impact seuil $U_S = 3.74\text{m/s}$.
- Une surface NW_{25}^{25} ; Vitesse d'impact seuil $U_S = 5.5\text{m/s}$.

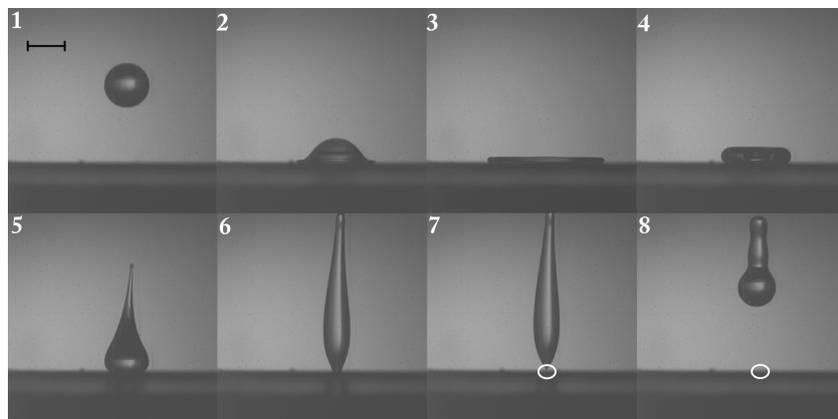


Figure 2.13: Rebond partiel d'une goutte sur une surface nanotexturée NW_1^1 . La vitesse U_S à l'impact est calculée à 2.21m/s pour une hauteur, t , de 25cm . L'échelle est de 2mm et les images sont espacées de 3ms .

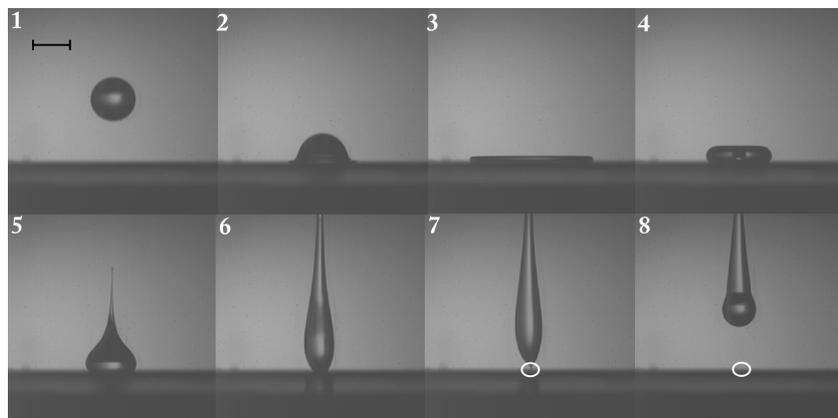


Figure 2.14: Rebond partiel d'une goutte sur une surface nanotexturée NW_3^4 . La vitesse U_S à l'impact est calculée à 3.74m/s pour une hauteur, t , de 71cm . L'échelle est de 2mm et les images sont espacées de 3ms .

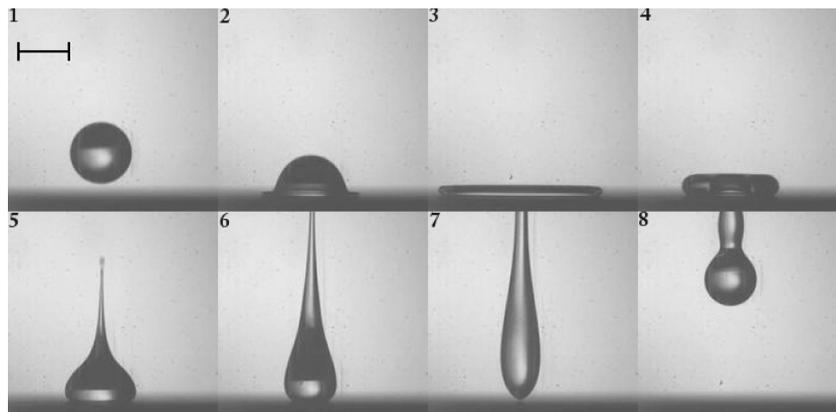


Figure 2.15: Rebond *total* d'une goutte sur une surface nanotexturée NW_{25}^{25} . La vitesse U_S à l'impact est calculée à 5.5m/s pour une hauteur, t , de 154cm . L'échelle est de 2mm et les images sont espacées de 3ms .

Sur chaque figure, les photos (1-8) révèlent les phases successives d'étalement (1-3), de rétractation (4-5), et de rebond (6-8) où la goutte s'élève hors de la surface en adoptant la forme d'une quille. Cependant, sur les figures 2.13 et 2.14, la phase de rebond est légèrement différente de celle de la figure 2.15. Une partie du liquide reste ancrée sur la surface (cercle blanc). Une remarque peut être aussi ajoutée sur la réduction de la hauteur du rebond sur ces surfaces. Cela suggère qu'il existe un processus de dissipation d'énergie, due à une haute valeur d'hystérésis d'angle de contact, au niveau de la ligne de contact lors des phases d'étalement et de rétractation. Au contraire, lorsque le liquide ne pénètre pas dans la structuration, cette dissipation est seulement due à la friction de la goutte avec le haut des nanofils, constituant une faible zone effective d'interaction. Le rebond est alors plus important et la surface est sèche.

Le tableau 2.5 regroupe les pressions seuils d'empalement pour les surfaces nanotexturées.

	NW_1^1	NW_3^4	NW_{10}^{40}	NW_{25}^{25}
P_S (kPa)	2.7	7.9	11	>17.5

Tableau 2.5: Mesures des pressions seuils nécessaires à l'empalement du liquide dans les surfaces nanofils NW_l^L . Pour les nanostructures NW_{25}^{25} , le seuil d'empalement n'a pas été atteint.

Ces surfaces présentent des seuils largement supérieurs à ceux trouvés dans la littérature et répertoriés dans le tableau 1.3 du chapitre 1. A titre de comparaison, seuls les nanofils de Deng *et al.* [14] se rapprochent des résultats sur NW_3^4 avec des seuils d'empalement supérieurs à 4.5kPa . Cependant, la surface à double nanotexturation NW_{25}^{25} présente un seuil d'empalement supérieur à 17kPa . En effet, les conditions expérimentales ne nous ont pas permis d'atteindre des vitesses de chutes supérieures à 5.5m/s (ou hauteur de chute supérieure à 154cm). Il n'a donc pas été possible de provoquer d'empalement sur de telles surfaces. Elles présentent à ce jour la

meilleure robustesse à l'empalement et aucune transition de l'état Cassie-Baxter à Wenzel n'a pu être observée sous impact.

2.5.2 Caractérisation par électromouillage

Les mêmes surfaces nanotexturées ont été soumises à des cycles d'électromouillage présentés dans la section 2.3.2. La figure 2.16 illustre la variation de l'angle de contact en fonction du temps pour les surfaces (a) NW_1^1 , (b) NW_3^4 , (c) NW_{10}^{40} , (d) NW_{25}^{25} pendant les cycles d'EW.

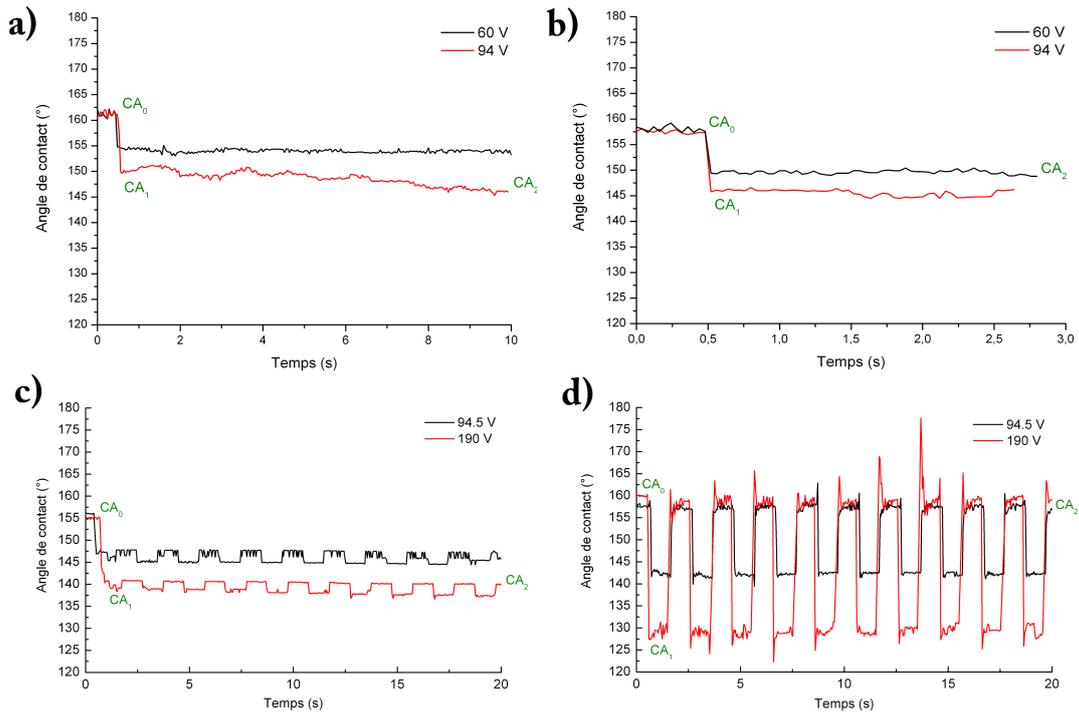


Figure 2.16: Variation de l'angle de contact pendant 10 cycles d'EW sur les surfaces (a) NW_1^1 , (b) NW_3^4 , (c) NW_{10}^{40} , (d) NW_{25}^{25} . L'effet est irréversible pour les surfaces NW_1^1 et NW_3^4 , semi-réversible (à faible changement d'angle) pour la surface NW_{10}^{40} et totalement réversible (à grand changement d'angle) pour la surface NW_{25}^{25} .

Pour les surfaces NW_1^1 (figure 2.16.a) : Quelque soit la tension appliquée, le comportement est le même. L'angle de contact initialement à 160° à 0V diminue lorsque la tension est appliquée durant les 10 cycles d'EW pour atteindre un angle minimum égale à CA_2 (proportionnel à la tension avant saturation). L'électromouillage est totalement irréversible. La variation d'angle ($CA_0 - CA_1 = 10 \pm 3^\circ$) et, par conséquent η , est relativement faible et un phénomène de saturation est rapidement atteint pour des tensions supérieures à 90V (figure 2.17.a-b, courbe noire). Les mesures d'hystérésis après électromouillage H^{EW} montrent que le système entre dans un régime Wenzel complet ($H^{EW} > 20^\circ$) au-delà de 50V (figure 2.17.c, courbe noire).

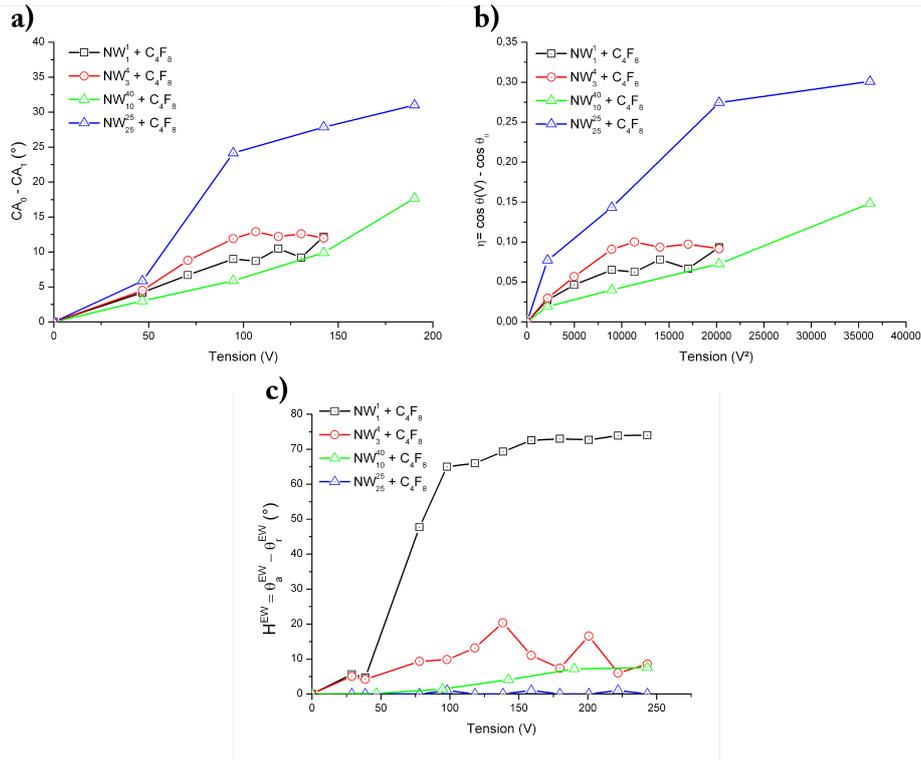


Figure 2.17: Variation de (a) l'angle de contact, (b) de la force d'EW η , et (c) de l'hystérésis après EW H^{EW} lors des cycles d'électromouillage sur les surfaces nanostructurées.

Pour les surfaces NW_3^4 (figure 2.16.b) : L'angle de contact suit la même évolution temporelle que les surfaces NW_1^1 lors des cycles d'EW. La variation de l'angle de contact $CA_0 - CA_1$ et par conséquent la force d'EW sont identiques. Cependant, les mesures d'hystérésis après électromouillage (figure 2.17.c, courbe rouge) montre un empalement de la goutte moindre par rapport à la surface précédente ($H^{EW} \sim 15 \pm 6^\circ$ au-delà de 50V).

Pour les surfaces NW_{10}^{40} (figure 2.16.c) : L'évolution de l'angle de contact est différente des précédentes surfaces. Bien que les changements d'angle sous EW lors du premier cycle suivent la même évolution que les surfaces précédentes, une semi-réversibilité entre chaque cycle est observée ($\pm 3^\circ$), indépendamment du potentiel appliqué. η varie linéairement et aucune saturation n'apparaît (figure 2.17.b, courbe verte). H^{EW} reste faible et inférieur à 10° (figure 2.17.c, courbe verte).

Pour les surfaces NW_{25}^{25} (figure 2.16.d) : L'électromouillage est totalement réversible. L'angle de contact varie entre l'angle initial ($CA_0 = \theta_0 = 160^\circ$) et l'angle CA_1 en fonction du voltage. La modulation de l'angle $CA_0 - CA_1$ est maximale à 190V avec 35° de réversibilité (figure 2.17.a, courbe bleue). La force d'EW η atteint alors une valeur de 0.3. De plus, des sauts d'angle ($120-170^\circ$) sont observés correspondant aux angles mesurés lors de rebonds de la goutte

à la mise hors tension (figure 2.18). La surface éjecte totalement le liquide. $H^{EW} = 0 \pm 1^\circ$ et aucun empalement de liquide n'est observé (figure 2.17.c, courbe bleue).

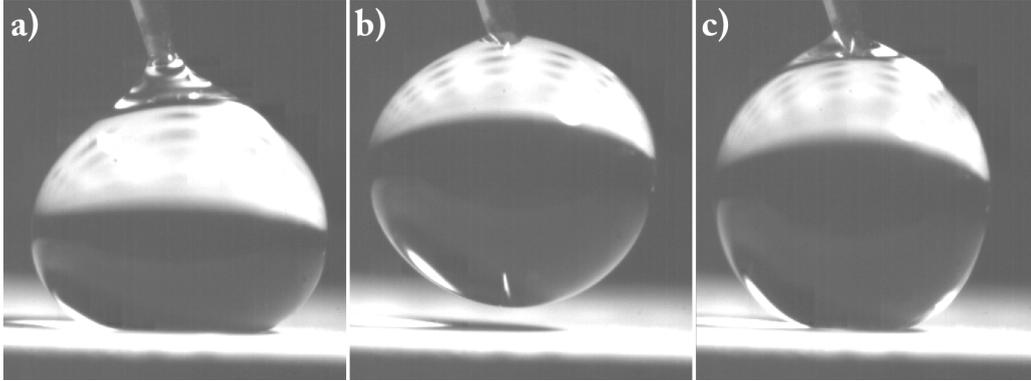


Figure 2.18: Images d'une goutte ($3\mu L$) sous EW sur une surface NW_{25}^{25} pendant les phases (a,c) d'actuation, (b) de rebond.

Une remarque peut être aussi effectuée sur les mesures d'hystérésis après électromouillage sur les surfaces nanostructurées (exceptées les NW_{25}^{25}) : lors de l'aspiration du liquide, un ancrage au niveau de la ligne triple a été observé, diminuant l'angle de contact de reculée jusqu'à un point de rupture à partir duquel le dépiégeage du liquide se produit et l'angle de contact retrouve son angle initial de 160° . Les mesures de θ_r^{EW} s'effectuent alors avant le décrochage. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la section 2.7.2.

2.5.3 Discussion

Lors des expérimentations d'électromouillage sur surfaces nanotexturées, différents comportements ont été observés :

- Irréversibilité et hystérésis H^{EW} élevée ($\sim 20-70^\circ$), pour les surfaces NW_1^1 et NW_3^4 .
- Semi-réversibilité et hystérésis H^{EW} faible ($\sim 5-10^\circ$), surface NW_{10}^{40} .
- Réversibilité totale et hystérésis H^{EW} nul ($\sim 0^\circ$) surface NW_{25}^{25} .

Sur une échelle d'énergie de Gibbs, ces résultats sont illustrés figure 2.19.

Ainsi, en fonction de la structure et de la hauteur de la double nanostructuration, les surfaces présentent des profils d'énergie différents. D'un état d'énergie minimal en régime Cassie-Baxter, l'application d'une énergie (cinétique ou électrique) amène le système à évoluer vers un autre régime. Un scénario peut être avancé expliquant les phénomènes observés en fonction de nos expérimentations et de nos observations.

Pour les surfaces NW_1^1 et NW_3^4 (figure 2.19, courbe verte ①) : Les cycles d'EW ou d'impacts apportent suffisamment d'énergie au système pour générer son empalement total

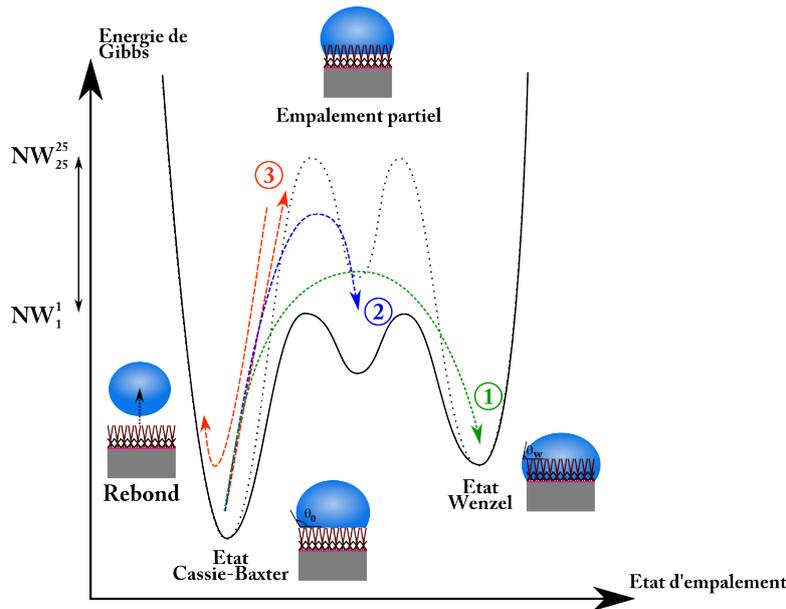


Figure 2.19: Représentation schématique en énergie de Gibbs des comportements observés sur les surfaces nanotexturées. En fonction des surfaces employées, l'énergie apportée par impact ou par électromouillage amène le système dans un régime totalement empalé, semi-empalé ou non empalé.

(régime Wenzel). Le système trouve alors un nouvel état d'équilibre et ne revient jamais à son état d'origine. Le phénomène est irréversible avec les caractéristiques spécifiques du régime Wenzel (fort hystérésis). En comparaison avec les mesures sous impact, les pressions seuils sont respectivement de 2.7kPa et 7.9kPa pour les surfaces NW_1^1 et NW_3^4 tandis que l'imprégnation du liquide sous EW se produit à des tensions proches de 50V (ou $\eta_{emp} = 0.025$) et 140V (ou $\eta_{emp} = 0.1$, proche de la saturation) pour chacune des nanostructures.

Pour les surfaces NW_{10}^{40} (figure 2.19, courbe bleue ②) : La barrière d'énergie est plus importante que les surfaces précédentes et un niveau d'empalement partiel est présent. Dès l'apport d'énergie, le système se retrouve dans un régime semi-empalé et l'angle de contact varie dans ce régime à chaque cycle. Un état intermédiaire entre Wenzel et Cassie-Baxter semble atteint lorsque H^{EW} s'approche de 10° à potentiel élevé ($\sim 200V$). En comparant avec les mesures d'impact, la pression seuil reste élevée (11kPa) tandis qu'il faut appliquer un fort potentiel ($\sim 200V$ ou $\eta_{emp} = 0.15$) pour que le liquide imprègne la structuration.

Pour les surfaces NW_{25}^{25} (figure 2.19, courbe rouge ③) : L'association entre les deux épaisseurs de nanofils permet au système de ne pas passer dans un état Wenzel complet ni d'atteindre un degré d'empalement partiel. Il n'est d'ailleurs actuellement pas possible de connaître les niveaux d'énergie nécessaires pour atteindre un réel état d'empalement. Lors de chaque mise

hors tension, le système revient en régime Cassie-Baxter, et ce revirement expulse le liquide de la surface amenant à son rebond et à un H^{EW} nul. La combinaison entre l'élasticité des nanofils VLS⁸ [70] et l'architecture de la nanostructure peut expliquer la restitution de l'énergie accumulée pendant l'impact et/ou les cycles d'EW sous forme d'énergie mécanique, engendrant l'expulsion totale du liquide. Cependant, on peut envisager que d'autres énergies (charges résiduelles emmagasinées durant les cycles d'EW, friction du liquide avec le haut des nanofils, etc.) puissent jouer un rôle dans l'éjection du liquide ou freinant son rebond.

Une relation entre pressions seuils sous impact P_S et forces d'électromouillage d'empalement η_{emp} sous EW peut être envisagée. En effet, il existe une corrélation entre ces deux valeurs démontrant la complémentarité de ces deux mesures (une faible valeur de η_{emp} implique une faible valeur de P_S).

2.5.4 Conclusion

Les mesures de robustesse en impact et en électromouillage indiquent que ces surfaces nano-texturées présentent des pressions seuils nettement supérieures aux surfaces microstructurées. Un état transitoire d'empalement partiel a été identifié par la mesure sous électromouillage où le liquide n'imprègne pas totalement la structuration. Cependant, après un certain seuil de tension (ou force d'électromouillage η_{emp}), le liquide pénètre intégralement dans la nanostructuration et une corrélation peut être envisagée entre cette force et la pression seuil P_S mesurée par impact.

L'architecture spécifique (double nanostructuration) de ces surfaces leur attribue une robustesse élevée et supérieure à celle trouvée dans la littérature ; En particulier la surface NW_{25}^{25} pour laquelle ni le seuil d'impact ni l'imprégnation du liquide sous EW n'a pu être observé.

2.6 Étude des micro-nanostructures

2.6.1 Caractérisation par impact

Les surfaces à double échelle micro-nano⁹ ont été caractérisées en impact et leurs seuils d'empalement sont présentés dans le tableau 2.6. Il est à noter qu'il n'a pas été possible de mesurer avec exactitude les pressions seuils de certaines surfaces à cause de la hauteur accessible limitée dans notre banc d'impact. Dans ces cas, nous indiquons que ce seuil est supérieur à la

8. Vidéo : <http://www.youtube.com/watch?v=pYHU1oA4oto&feature=related> consultée le 31/08/10

9. Une indisponibilité prolongée de l'équipement de croissance de nanofils n'a pas permis d'obtenir des micropiliers de hauteur $h = 30$ et $54\mu m$ recouvert de nanostructures.

pression dynamique maximale¹⁰ (correspondant à $P_{S_{max}} = 13\text{kPa}$, ou $U_{S_{max}} = 4.7\text{m/s}$, ou $t_{max} = 1.12\text{m}$).

Piliers $P_b^a(h) + NW_1^1$	P_S (kPa)	$P_S^{piliers\ seuls}$ (kPa)
$P_2^4(4) + NW_1^1$	7.025	1.41
$P_2^{10}(4) + NW_1^1$	6.53	1.41
$P_5^{10}(4) + NW_1^1$	11.264	0.225
$P_7^{10}(4) + NW_1^1$	5.66	0.115
$P_2^4(10) + NW_1^1$	-	3.52
$P_2^{10}(10) + NW_1^1$	8.19	3.52
$P_5^{10}(10) + NW_1^1$	≥ 13	0.562
$P_7^{10}(10) + NW_1^1$	-	0.287
$P_2^4(19) + NW_1^1$	7.36	6.68
$P_2^{10}(19) + NW_1^1$	10.62	6.68
$P_5^{10}(19) + NW_1^1$	≥ 13	1.07
$P_7^{10}(19) + NW_1^1$	≥ 13	0.545
NW_1^1 seuls	2.7	-

Tableau 2.6: *Seuils d'impact sur surfaces micro-nanostructurées $P_b^a(h) + NW_1^1$. A titre de comparaison, $P_S^{piliers\ seuls}$ représente la pression seuil obtenue théoriquement avec les surfaces microtexturées avec l'équation 1.17.*

Ainsi, les surfaces micro-nanostructurées présentent des seuils d'empalement de l'ordre de 10kPa avec des exceptions pour lesquelles le seuil d'empalement n'a pas été atteint ($>13\text{kPa}$). A titre de comparaison, les pressions seuils théoriques sur piliers seuls sont nettement inférieures, évoluant de quelques centaines de Pa à 6kPa¹¹.

En confrontant ces résultats, il s'avère que :

- Les expérimentations sur micropiliers et les résultats obtenus dans la littérature montrent que la présence de nanofils augmente significativement la robustesse à l'empalement.
- En comparaison avec les résultats d'impacts sur surfaces de nanofils NW_1^1 seuls, la combinaison piliers/nanofils augmente également la pression seuil d'empalement. De plus, cette double échelle semble donner une robustesse plus importante lorsque les micropiliers sont plus hauts et quand leur espacement est comparable à deux fois la longueur totale des nanofils ($2\mu\text{m}$).

A la lecture de la littérature, ces surfaces présentent des seuils d'impact similaires aux

10. Ces mesures ont été effectuées dans une autre infrastructure. La pression seuil de 17kPa précédemment établie, n'a pas pu être atteinte.

11. Cette pression n'est expérimentalement pas atteignable sur les piliers seuls.

mesures de Barberoglou *et al.* ($P_S > 12.5\text{kPa}$). D'ailleurs, les pressions seuils n'avaient pas été atteintes pour des raisons similaires aux nôtres (problèmes d'infrastructure). Les micro-nanostructures sont alors majoritairement plus robustes que les nanostructures¹² et nettement plus robustes que les microstructures.

2.6.2 Caractérisation par électromouillage

Différents comportements ont été observés sous électromouillage conformément aux propriétés géométriques de chaque surface. La figure 2.20 illustre les degrés de réversibilité de chaque système sous électromouillage (à 225V). Comme précédemment, les surfaces ayant des piliers de hauteur $h = 30$ et $54\mu\text{m}$ n'ont pu être caractérisées pour les mêmes raisons.

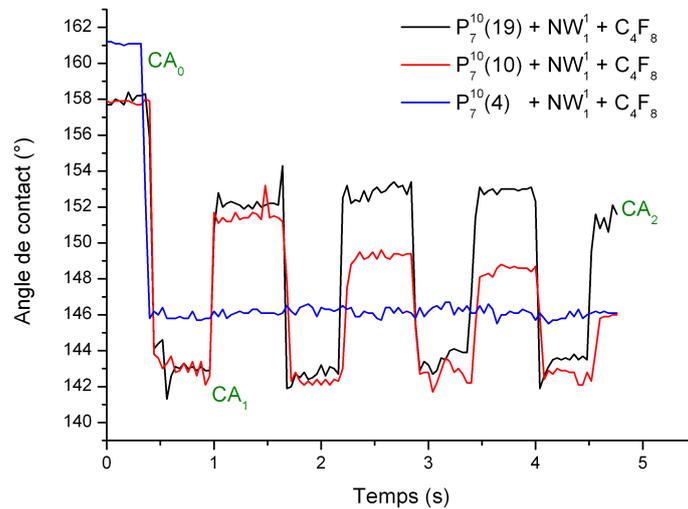


Figure 2.20: Mesures d'angle de contact pendant 4 cycles d'électromouillage sous 225V sur différentes surfaces micro-nanotexturées. CA_1 correspond à l'angle de contact durant le premier cycle d'EWOD, et CA_2 , l'angle final après 10 cycles [71].

Pour plus de clarté, nous ne présentons ici que les 3 comportements les plus significatifs observés sur chaque surface, à savoir :

- Pour les piliers courts $P_7^{10}(4) + NW_1^1$, l'angle de contact initialement égal à 160° sans actuation. Lorsque la tension est appliquée entre le liquide et la surface, cet angle décroît à $CA_1 = 146^\circ$ et reste stationnaire à cette valeur lorsque le potentiel revient à 0V : $CA_1 = CA_2 \pm 2^\circ$. La variation de l'angle de contact est totalement irréversible sous électromouillage. Le comportement est alors similaire à celui des nanofils NW_1^1 seuls. La double micro-nanotexturation n'apporte aucune différence.

12. L'exception reste pour les surfaces NW_{25}^{25} où le seuil n'a pas pu être aussi atteint.

- Pour les piliers intermédiaires $P_7^{10}(10) + NW_1^1$, l'angle de contact initialement à 158° à 0V, diminue à $CA_1 = 141^\circ$ sous actuation puis revient à 152° sous 0V. Cependant, à chaque cycle d'EW, l'angle sous actuation est constant tandis qu'à chaque relaxation, l'angle diminue jusqu'à atteindre CA_1 . Ainsi, après le premier cycle d'électromouillage, le système semble être dans un état intermédiaire partiellement empalé avant d'atteindre un état Wenzel complet.
- Pour les piliers hauts $P_7^{10}(19) + NW_1^1$, l'angle de contact initial est de 160° à tension nulle puis tombe à $CA_1 = 141^\circ$ sous actuation. A la fin du premier cycle, l'angle revient à 152° et retourne à cette valeur spécifique lors de chaque cycle ; $CA_2 = 152^\circ$. La surface reste dans un état semi-empalé après chaque cycle d'électromouillage.

Pour toutes les surfaces micro-nanotexturées, la force d'électromouillage η atteint une valeur maximale de saturation égale à 0.15, proche des mesures sur surfaces nanofils NW_1^1 . Cependant, le niveau d'empalement du liquide est différent et est fonction de la hauteur des piliers¹³.

2.6.3 Discussion

En confrontant les mesures d'impact et d'EW sur ces surfaces micro-nanotexturées (figure 2.21), il apparait que le degré de réversibilité $CA_2 - CA_1$ est en adéquation avec les pressions seuils sous impact (exception faite des piliers $P_2^4(19) + NW_1^1$ et $P_5^{10}(4) + NW_1^1$).

Le comportement d'une goutte sur une surface à double micro-nanotexturation sous EW ou sous impact dépend alors de deux paramètres :

- **La rugosité r** , liée principalement à la hauteur des piliers. Plus cette hauteur est importante, plus le degré de réversibilité (et P_S) augmente.
- **La fraction de surface f_S** , combinaison entre l'architecture des nanofils et l'espacement entre piliers. Dans notre cas, plus l'espacement est important, plus $CA_2 - CA_1$ est élevé. A l'opposé, les surfaces à faible espacement de piliers se rapprochent géométriquement d'une nanostructure NW_1^1 (avec $CA_2 - CA_1 \sim 0$ et une pression seuil P_S faible).

La figure 2.22 présente les niveaux d'énergie des états et comportements observés sous EW pour les surfaces $P_b^a(h) + NW_1^1$. La hauteur des piliers fixe alors les barrières d'énergie amenant à la transition du régime Cassie-Baxter à Wenzel tandis que la combinaison nanostructuration/espacement entre piliers détermine les différents niveaux d'empalement partiel (ex. n niveau d'imprégnation).

- Pour les faibles hauteurs de piliers ($5\mu m$, courbe verte ①), l'ajout d'énergie amène à une transition de l'état Cassie-Baxter vers l'état Wenzel directement. Cette observation est

13. Les mesures d'hystérésis après électromouillage H^{EW} n'ont pu être réalisées pour cause de panne de four de croissance de nanofils. Toutes les mesures n'ont alors pu être effectuées mais la caractérisation $CA_2 - CA_1$ peut donner une idée du niveau d'imprégnation du liquide.

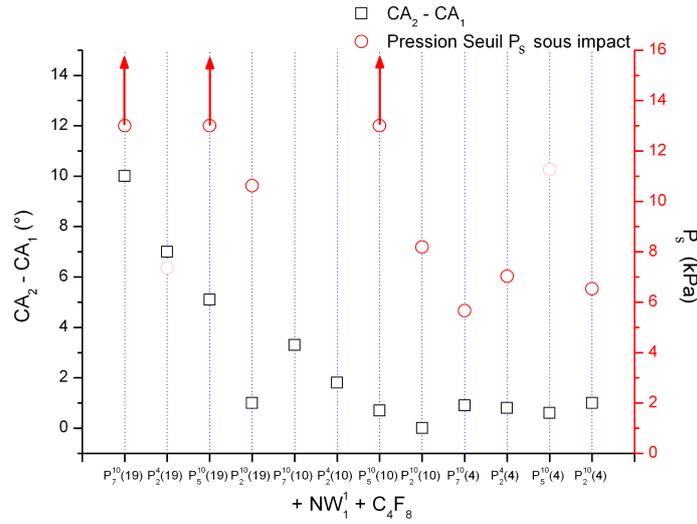


Figure 2.21: Corrélation entre les mesures de pressions seuils sous impact de gouttes et les degrés de réversibilité pour chaque surface micro-nanostructurée $P_b^a(h) + NW_1^1$. Les flèches indiquent que P_S est plus élevée que 13kPa [71].

d’ailleurs comparable aux nanostructures NW_1^1 et NW_3^4 qui présentaient des comportements similaires.

- Pour les piliers de $10\mu m$ (courbe bleue, ②), le liquide passe d’un niveau d’empalement partiel à un autre plus profond jusqu’à atteindre un régime Wenzel.
- Pour les piliers de $19\mu m$, (courbe rouge, ③), le liquide s’imprègne dans un état de semi-empalement et reste dans ce régime à chaque cycle. Il est à noter que pour les faibles pressions ou faibles tensions ($< 50V$), le système est totalement réversible mais avec de faibles changements d’angle ($\sim 3^\circ$).

L’empalement total du liquide à l’intérieur des piliers est largement diminué lorsque ces piliers sont suffisamment grands. Ensuite, la fraction de surface peut être liée à la réversibilité du phénomène ; En d’autres termes, la transition vers l’état Wenzel est limitée par la hauteur des piliers et la modulation de l’angle est fonction de la fraction de surface.

2.6.4 Conclusion

La caractérisation, par impact et EWOD des surfaces présentant différentes échelles de rugosité (micro-, nano- et micro-nano-) amène plusieurs conclusions :

- D’un point de vue méthode de caractérisation, nous arrivons aux mêmes conclusions que ce soit par impact ou EWOD, en ce qui concerne le niveau d’empalement, ou la réversibilité. Néanmoins, l’EWOD permet de caractériser des états intermédiaires d’imprégnation du

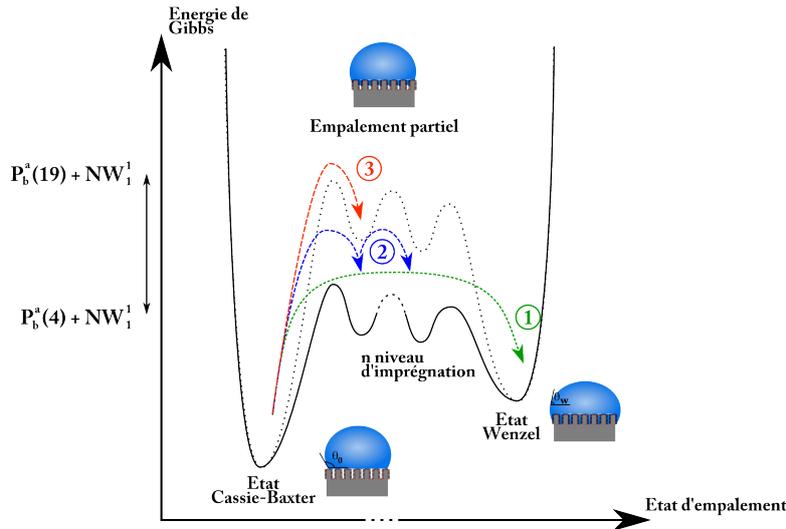


Figure 2.22: Représentations schématiques en énergie de Gibbs des 3 comportements observés pendant les cycles d'EW sur (a) $P_7^{10}(4) + NW_1^1$, (b) $P_7^{10}(10) + NW_1^1$, (c) $P_7^{10}(19) + NW_1^1$. Il existe n niveaux d'empalement partiel.

liquide même si le comportement du liquide est différent au niveau de l'empalement pour chaque mesure (ligne triple pour EWOD et au centre pour impact)

- Exceptés les surfaces NW_{25}^{25} , la combinaison micro-nanostructuration génère différents niveaux d'empalement conditionnés par chaque échelle de rugosité. Les expérimentations en impact et en EWOD ont déterminé ces états en présentant le même comportement pour chaque surface. Cette double échelle de rugosité a su apporter une meilleure robustesse à l'empalement (en comparaison aux microstructures et nanostructures NW_1^1 seules).
- Néanmoins, la double micro-nanotexturation n'est pas nécessairement synonyme de robustesse accrue. En effet, dans la partie précédente, une surface possédant une double nanotexturation a présenté des comportements de résistance à l'empalement et une réversibilité sous EW, encore à l'état de l'art.

Le tableau 2.7 récapitule alors les principaux résultats obtenus par impact et électromouillage sur les différentes structurations. On remarquera les résultats exceptionnels des surfaces nanostructurées NW_{25}^{25} en termes de réversibilité, de force d'électromouillage, d'hystérésis après électromouillage et de pression seuil sous impact.

Cependant, même si nous avons pu décrire à l'aide de diagramme de Gibbs des scénarios possibles quant à l'évolution de la mouillabilité en fonction d'une pression extérieure, les caractérisations effectuées ne sont faites qu'à partir d'une observation macroscopique alors que les interactions fondamentales se trouvent aux échelles microscopiques, près de la ligne de contact, à l'interface liquide/surface (où le liquide s'imprègne dans la structuration). Bien que ces visualisations soient extrêmement difficiles pour les expérimentations sous impact, le banc

		Micro	Nano	Micro-Nano	NW_{25}^{25}
EW	η_{max}	0.3-1	0.1	0.15	0.3
	Réversibilité	IR	IR - SR	IR-SR	R
	H^{EW}	$>50^\circ$	$>50^\circ - 10^\circ$	-	0°
Impact	P_S (kPa)	0.5 - 4.5	2.7 - 11	$\sim 7 - >13$	>17

Tableau 2.7: Tableau récapitulatif des mesures sous impact et sous électromouillage.

d'électromouillage peut encore apporter une mesure supplémentaire dans la compréhension des phénomènes d'imprégnation d'un liquide dans une structure.

2.7 Remarques et observations à la ligne de contact

2.7.1 Interaction liquide/surface sous EW : Pression de Laplace

L'analyse macroscopique par électromouillage ou par impact a montré que les deux méthodes de caractérisation donnaient des résultats complémentaires. Cependant, l'étude par électromouillage apporte plus d'informations sur le niveau d'imprégnation du liquide et par conséquent sur les seuils d'empalement partiel. Une observation microscopique à la ligne de contact, effectué par Mugele *et al.* [22], a mis en évidence que, lors des expérimentations sous électromouillage même si l'angle macroscopique change, l'angle microscopique reste inchangé sur surfaces hydrophobes (voir chapitre 1 section 1.5). La différence entre ces deux angles induit alors une pression à la courbure de la goutte et la distance entre cette courbure et la surface quantifie l'épaisseur effective de diélectrique λ . Cette étude était alors réalisée dans un milieu huileux sur surfaces planes hydrophobes en Téflon.

Nous avons alors adapté notre dispositif (environnement d'air et surfaces superhydrophobes) afin de pouvoir quantifier la pression de Laplace P_L induite sous électromouillage et l'épaisseur effective λ du diélectrique.

Dans l'étude précédente, nous avons caractérisé trois comportements du liquide soumis à l'électromouillage :

- **Irréversible**
- **Semi-réversible**
- **Totalement réversible**

Pour chacun d'eux, nous visualisons la goutte au niveau de la ligne triple afin de quantifier leur courbure à l'échelle microscopique. Nous fixons la tension d'actuation à une valeur suffisamment élevée (ex. 225V) pour une plus grande facilité d'observation (courbure du profil de goutte importante); Une tension trop faible amène à un faible changement d'angle de contact et par

conséquent à une mauvaise visualisation de cette courbure.

La figure 2.23 représente 3 images (a) avant, (b) pendant et (c) après 1 cycle d'EW sur une surface pour laquelle le liquide s'empale (irréversible ou semi-réversible). Il s'avère que la transition Cassie-Baxter à Wenzel est visible près de la ligne de contact. Lorsque le liquide s'imprègne dans la structuration, le profil de la goutte ne montre qu'une seule pente : Quand le liquide mouille la structuration, la pression de Laplace à la ligne triple est inexistante et aucune courbure locale de la goutte n'est visible.

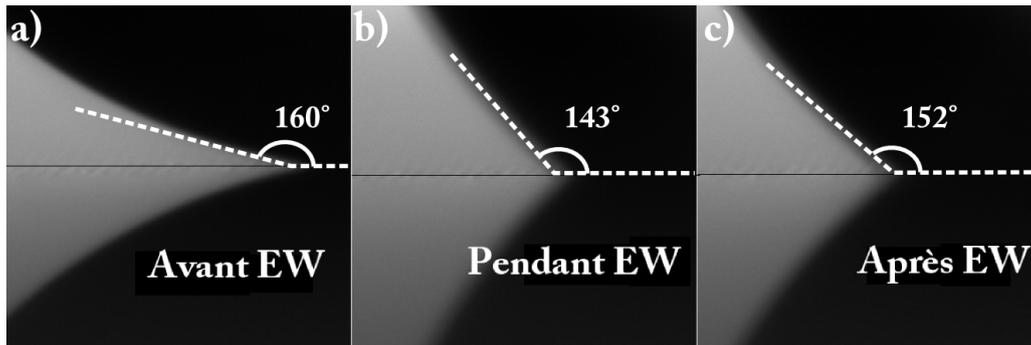


Figure 2.23: Vue zoomée au bord de la ligne de contact lors d'une actuation de goutte semi-réversible, (a) avant ($\theta_0 = 160^\circ$), (b) pendant ($\theta(V) = CA_1 = 143^\circ$ à $225V$), et (c) après ($CA_2 = 152^\circ$ à $0V$) 1 cycle d'électromouillage.

De ce fait, à fortes tensions, ces surfaces ne sont pas suffisamment robustes pour empêcher le piégeage du liquide dans leur structuration¹⁴.

Néanmoins, dans les cas où la réversibilité est totale sous EW (ex. nanostructure NW_{25}^{25}), les deux angles sont observables (figure 2.24) :

- L'angle apparent macroscopique $\theta_{app} = CA_1 = \theta(V)$,
- L'angle de Cassie-Baxter microscopique $\theta_0 = 160^\circ$.

La surface est suffisamment robuste à l'empalement pour que le liquide ne soit en contact qu'avec la nanostructure supérieure ; Le liquide glisse sur la partie supérieure des nanofils. Le système s'apparente alors à une goutte d'eau posée sur une surface plane qui présente un angle de contact et d'hystérésis égaux à 160° et 0° , respectivement.

La transition entre l'angle macroscopique de Lippmann et l'angle microscopique est alors mesurée à $\lambda' = 35\mu m$ (figure 2.25) correspondant approximativement à la hauteur totale de la double nanotexturation ($\sim 45-50\mu m$).

En intégrant cette valeur λ' dans l'équation 1.20 de Lippmann-Young sur surface plane et en estimant la constante diélectrique effective air/nanostructure de silicium¹⁵ à $\epsilon r' = \frac{\epsilon_{air} + \epsilon_{Si}}{2}$

14. Comme cité précédemment, à faibles tensions, le liquide ne s'imprègne pas dans la structure mais le changement d'angle est tellement faible que la mesure de la courbure est impossible.

15. Nous supposons que le rapport air/nanostructure est proportionnel à 1:1.

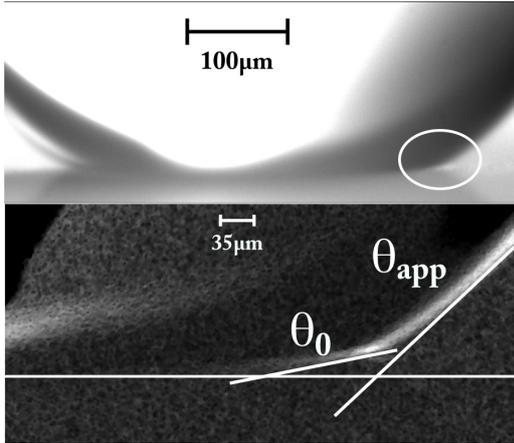


Figure 2.24: Zoom sur la ligne de contact lors d'un cycle d'électromouillage réversible sur une surface double nanostructurée NW_{25}^{25} . La transition de l'angle apparent microscopique θ_{app} à l'angle de Cassie-Baxter θ_0 est observable.

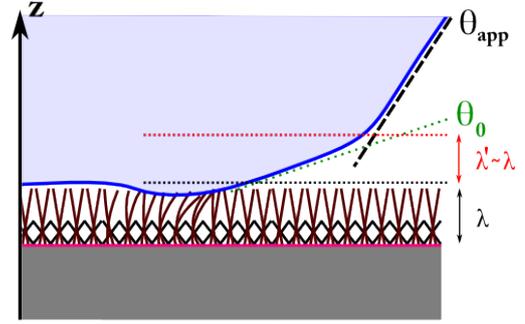


Figure 2.25: Vue schématique de la goutte au niveau de la ligne triple de contact. La couche supérieure des nanofils est courbée (figure 2.28). Les angles macroscopiques θ_{app} et microscopiques θ_0 sont observables. La transition entre ces deux angles se produit à une distance λ de la ligne de contact.

$= 6.45$, la courbe théorique est obtenue en figure 2.26 (courbe rouge) et comparée aux mesures expérimentales (courbe noire).

Le modèle théorique est alors en adéquation avec l'étude expérimentale; Le système est suffisamment robuste pour empêcher le piégeage du liquide dans la nanotexturation. Le système se comporte comme sur une surface plane tout en intégrant les propriétés superhydrophobes dans un modèle discret (contrairement aux systèmes superhydrophobes sur surfaces planes dans l'huile présent dans la littérature). De plus, la saturation n'est pas atteinte même aux tensions élevées ($\sim 225V$).

Calculons maintenant la pression de Laplace P_L induite par la courbure de la goutte sous électromouillage pour **tout type de surface** (nanostructurée ou non) : Cette courbure locale est donnée par la seconde dérivée du profil de la goutte $r(z)$, avec z la coordonnée verticale. Si λ est suffisamment petit, cette seconde dérivée peut être approximée par la différence entre les premières dérivées. Ainsi, la pression de Laplace avoisinant la ligne de contact égale :

$$P_L = \gamma\kappa = \gamma \left(\frac{d^2r}{dz^2} \right)_{z=\lambda} \simeq \frac{\left(\frac{dr}{dz} \right)_{z=\lambda} - \left(\frac{dr}{dz} \right)_{z=0}}{\lambda} \quad (2.6)$$

Les dérivées $\frac{dr}{dz}$ sont alors liées aux angles apparents et de Cassie-Baxter, amenant à l'équation 2.7 :

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} (\cot(\theta_{app}) - \cot(\theta_0)) \quad (2.7)$$

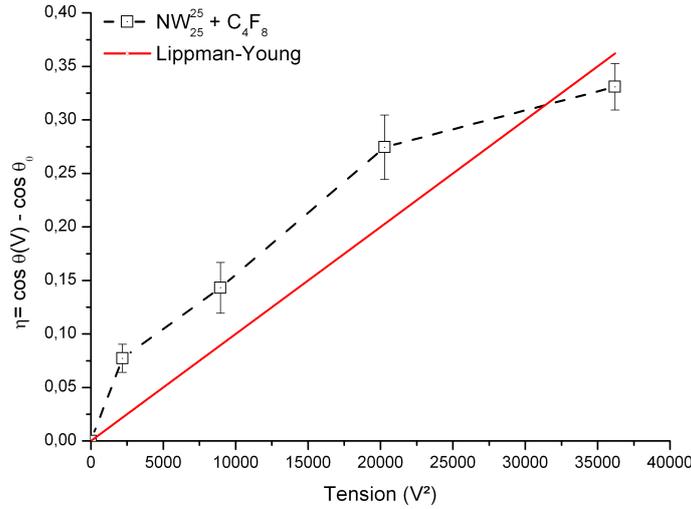


Figure 2.26: Courbe théorique (rouge) et expérimentale (noire) de la force d'électromouillage η en fonction du carré de la tension. Le modèle théorique sur surface plane est en adéquation avec les valeurs expérimentales. Aucune saturation de l'angle de contact n'est apparente même aux tensions les plus élevées.

De cette équation, nous obtenons alors l'expression de la pression de Laplace :

$$\begin{aligned}
 P_L = \gamma \kappa &= \frac{\gamma}{\lambda} \left| \frac{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2\gamma\lambda} V^2 + \cos(\theta_0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2\gamma\lambda} V^2 + \cos(\theta_0)\right)^2}} - \cot(\theta_0) \right| \\
 &= \frac{\gamma}{\lambda} \left| \frac{\eta + \cos(\theta_0)}{\sqrt{1 - (\eta + \cos(\theta_0))^2}} - \cot(\theta_0) \right| \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Cette pression P_L est représentée en fonction de la force d'électromouillage η et de l'épaisseur effective du diélectrique λ en figure 2.27 (surface multicouleur). Trois remarques peuvent alors être apportées :

- Une faible épaisseur de diélectrique λ implique une pression P_L élevée même pour une faible valeur de la force d'électromouillage η .
- Plus η augmente, plus P_L augmente. Par contre, cette pression peut être constante lorsque l'épaisseur du diélectrique est suffisamment importante ($\sim 50\mu m$), malgré l'augmentation de η .
- A force d'électromouillage η fixe, plus λ augmente, plus P_L est faible.

En reprenant les paramètres de notre surface nanostructurée réversible (NW_{25}^{25}) et en les

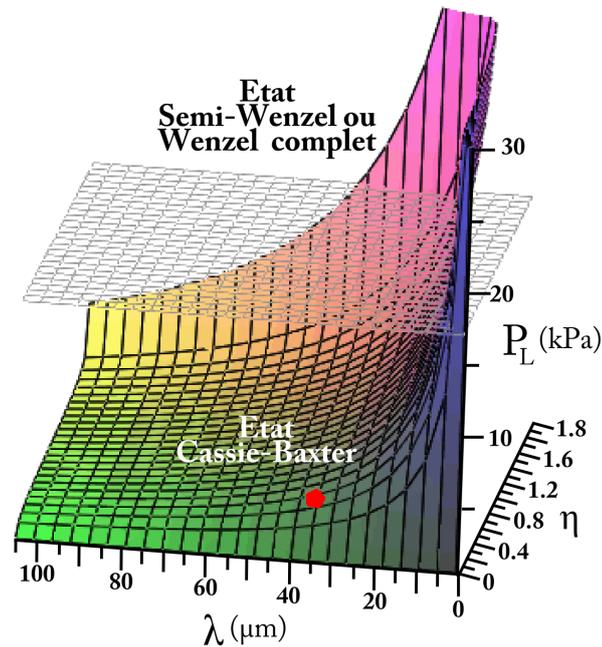


Figure 2.27: (surface multicolore), Pression de Laplace P_L en fonction de l'épaisseur du diélectrique λ et de la force d'électromouillage η calculée dans l'équation 2.8. (surface grisée), Pression seuil d'empalement sur une surface NW_{25}^{25} ($P_S > 17\text{kPa}$) mesurée par impact de goutte. (point rouge), Pression de Laplace mesurée expérimentalement en électromouillage sur la même surface pour une tension de 225V. $P_L < P_S$, le système reste dans un état Cassie-Baxter.

appliquant à ce modèle, la pression de Laplace sous électromouillage est calculée; Avec les valeurs de $\eta = 0.35$ – Force d'électromouillage maximale obtenue expérimentalement (figure 2.26) – et de $\lambda' = 35\mu\text{m}$, – Epaisseur effective du diélectrique mesurée en figure 2.24. La pression P_L maximale sous EW est alors estimée à 4kPa (point rouge sur la figure 2.27). En comparaison avec la mesure de pression seuil sous impact ($P_S > 17\text{kPa}$, représenté par le plan gris figure 2.27), la pression de Laplace obtenue par EWOD est nettement inférieure. La pression induite par EW est si faible que la surface nanostructurée s'apparente à une surface plane; **Le liquide n'imprègne en aucune manière la nanostructuration.**

D'après ce graphique, pour atteindre par EW un niveau de pression similaire au maximum obtenu par impact (soit 17kPa), il faut que η atteigne la valeur maximale de 1.8, ce qui correspondrait à une chute d'angle de 130° ($160^\circ \rightarrow 30^\circ$). Ces surfaces peuvent alors présenter des changements d'angle plus importants sous tension plus élevée. Ceci est conforté par la figure 2.26 qui montre que la saturation de la force d'électromouillage n'est pas réellement approchée aux tensions maximales de notre générateur. De plus, cette valeur maximale de η est expériment-

talement impossible à obtenir. En effet, cela impliquerait des tensions d'actuation extrêmement élevées ($\sim 600\text{-}1000\text{V}$) à 1kHz , que nous pouvons fournir avec l'équipement actuel.

Ce même graphique permet également d'expliquer le comportement irréversible des autres surfaces testées en le rapprochant des mesures faites sur piliers par exemple, même si la pression de Laplace engendrée par EWOD n'a pas pu être estimée. En effet, nous avons observé, d'une part, de très faibles changements d'angle et une absence de courbure du profil de la goutte pour de faibles tensions, et d'autre part une imprégnation du liquide et une pression de Laplace nulle pour des tensions plus élevées.

Par exemple, sur les surfaces micropiliers sous EW, les pressions seuils en impact ne dépassent pas les 4.5kPa (piliers avec $h = 26\mu\text{m}$, et $b = 3\mu\text{m}$). Or, en estimant l'épaisseur effective de diélectrique comme étant égale à la hauteur des piliers (soit la trentaine de micromètre), l'état Wenzel serait théoriquement atteint pour une force d'électromouillage égale à 0.2 correspondant à des tensions de l'ordre de 40V . En-dessous de cette tension, le système reste dans un état Cassie-Baxter mais le faible changement d'angle ne permet pas la mesure adéquate de la courbure de la goutte. Au-delà, le système s'empale et la pression devient nulle. Les mêmes remarques s'établissent pour chaque surface micro ou nanostructurée présentant un comportement irréversible ou semi-réversible.

En conclusion, la caractérisation des pressions seuils sous EW n'est pas entièrement accessible. En effet, pour des tensions faibles, la mesure de la pression de Laplace est impossible tandis que pour les tensions élevées, le système passe dans un état Wenzel ou semi-Wenzel et la pression devient nulle. La majorité des surfaces testées durant cette thèse ne permet pas la mesure de cette pression. Cependant, une surface superhydrophobe (NW_{25}^{25}) présentant une réversibilité totale sous EW amène à l'observation d'un phénomène original que seul Mugele, à l'heure actuelle, a décrit sur une surface plane immergée dans l'huile. **Il s'agit à ce jour des premières observations de la pression induite par électromouillage sur surfaces structurées dans un milieu discret.**

2.7.2 Elasticité et empalement à la ligne de contact

Nous avons remarqué lors des mesures d'hystérésis après électromouillage un comportement de piégeage du liquide à la ligne triple sur les surfaces nanostructurées. En analysant cette zone précise au MEB, la robustesse mécanique des nanofils est alors mise en avant. La figure 2.28 montre la nanotexturation (a) au centre de l'endroit où était positionnée la goutte et (b), à l'interface triple eau-air-surface après les 10 cycles d'électromouillage. La structure de nanofils à la ligne triple présente une forte déformation par rapport à celle du centre de la goutte (ce comportement est d'ailleurs schématisée figure 2.25). Cette inclinaison montre qu'il existe une

forte pression d'origine électromécanique au niveau de la ligne triple, qui agit sur la déformation des nanofils. Ces mesures confirment bien les phénomènes mis en évidence par Mugele *et al.* lors de l'imprégnation du liquide dans des microstructures transparentes sous EW (voir la partie 1.5.7, figure 1.26).

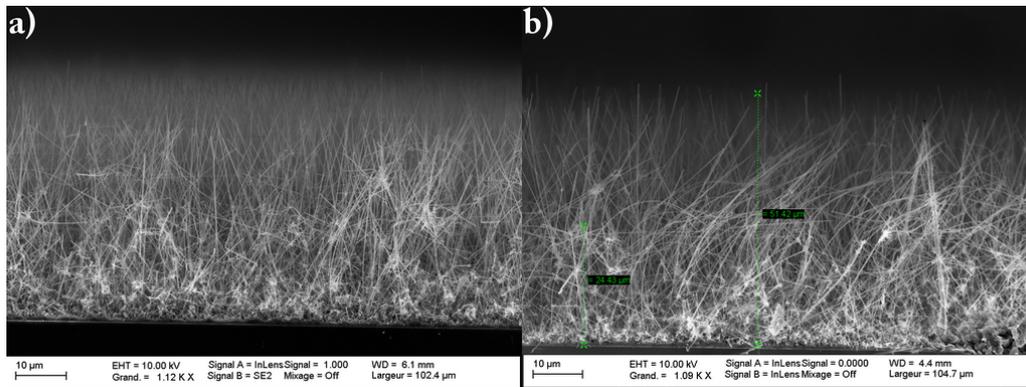


Figure 2.28: Images MEB d'une surface nanofils NW_{25}^{25} après les 10 cycles d'électromouillage, (a) au centre de la goutte, (b) à l'interface eau-air-surface. Les nanofils sont courbés seulement à cette interface [72].

Les mêmes observations peuvent être faites après les tests d'impact de gouttes où seule la couche supérieure de nanofils est affaissée (figure 2.29). Par contre, alors que ce phénomène sous impact apparaît au centre de zone d'impact de la goutte, il se situe à la ligne triple sous EWOD, montrant que ces deux méthodes, même si elles apportent des conclusions similaires, parfois complémentaires, n'ont pas d'origine physique semblable.

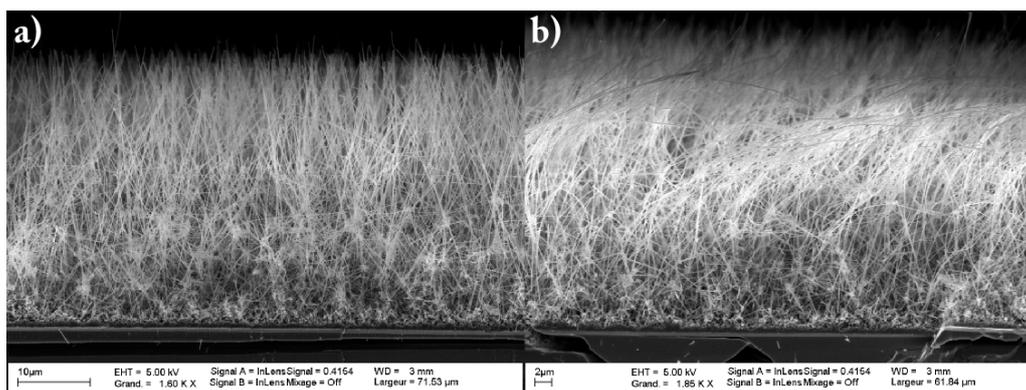


Figure 2.29: Images MEB d'une surface nanofils NW_{25}^{25} (a) avant impact, (b) après impact de gouttes. Les nanofils sont courbés de la même manière qu'en électromouillage. Cependant, la surface garde la même propriété superhydrophobe [73].

Même si dans les deux cas de caractérisation, la surface garde les propriétés de superhydrophobicité et de résistance à l'empalement identiques, la modification de la structure de la couche supérieure de nanofils peut remettre en question leur robustesse dans le temps. Cependant, à

titre d'information, les mêmes expérimentations ont été réalisées sur plus de 1000 cycles d'EW et ont alors montrées que la résistance à l'empalement et la réversibilité en électromouillage n'en étaient pas altérées.

2.7.3 Dépiégeage de la ligne de contact : Modulation de fréquence

La majorité des systèmes étudiés au cours de cette thèse admettent un comportement soit semi-réversible soit irréversible sous EW entraînant le piégeage du liquide à la ligne de contact. De plus, pour les surfaces nano- ou micro-nanostructurées, nous avons vu qu'il existait des niveaux d'empalement partiels dans lesquels le système pouvait se positionner (voir les figures 2.19 et 2.22). Le retour à un régime Cassie-Baxter pourrait se produire par l'apport d'une énergie de dépiégeage du liquide : De vibration ou d'échauffement [57] par exemple.

Or, il a été montré en hydrodynamique que les liquides pouvaient entrer dans différents modes de résonance par apport d'énergies (vibrations¹⁶, mouvement de l'air [74], etc.). Les effets d'hystérésis de l'angle de contact sont alors inhibés par ces énergies de vibrations [75].

Pour une goutte d'eau désionisée de volume $M = 5\mu m^3$, de densité $\rho = 1000 kg/m^3$, et de tension de surface $\gamma = 0.072 N/m$ les modes de résonances f_n sont calculés avec l'expression 2.9 [76] :

$$f_n = \left(\frac{n(n-1)(n+2)\gamma}{3\pi\rho M} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Le mode de résonance le plus énergétique - où l'élongation de la goutte est le plus important - est défini pour le mode $n = 2$, soit $f_2 = 110 Hz$. Cette fréquence n'est cependant pas adaptée pour les applications d'électromouillage. En effet, nous avons détaillé en chapitre 1 le choix optimal d'une fréquence de travail à 1kHz pour obtenir un effet d'électromouillage le plus favorable (plus grande modularité de l'angle de contact de la goutte). Une fréquence de travail de l'ordre de la centaine de Hz n'est alors pas adaptée pour un effet d'électromouillage optimal.

La solution réside alors dans l'utilisation de la modulation en fréquence avec une fréquence porteuse $f_P = 1 kHz$ (afin d'obtenir un effet d'électromouillage similaire) et une fréquence modulante $f_m = f_2 \sim 110 Hz$ (amenant à la résonance de la goutte).

Les tests d'électromouillage en modulation (EW_{mod}) ont alors été effectués sur chaque surfaces micro-, nano- et micro-nanotexturées dans une configuration pour laquelle nous avons observé une transition Cassie-Baxter/Wenzel ou semi-Wenzel (à $\sim 200V$). Nous reprenons alors

16. Vidéo : http://www.dailymotion.com/video/xc9kfn_resonance-sonore-d-une-goutte-d-eau_tech
Consultée le 01/09/10

le même mode opératoire décrit dans la partie 2.3.2 et appliquons simplement une modulation de fréquence sur le générateur.

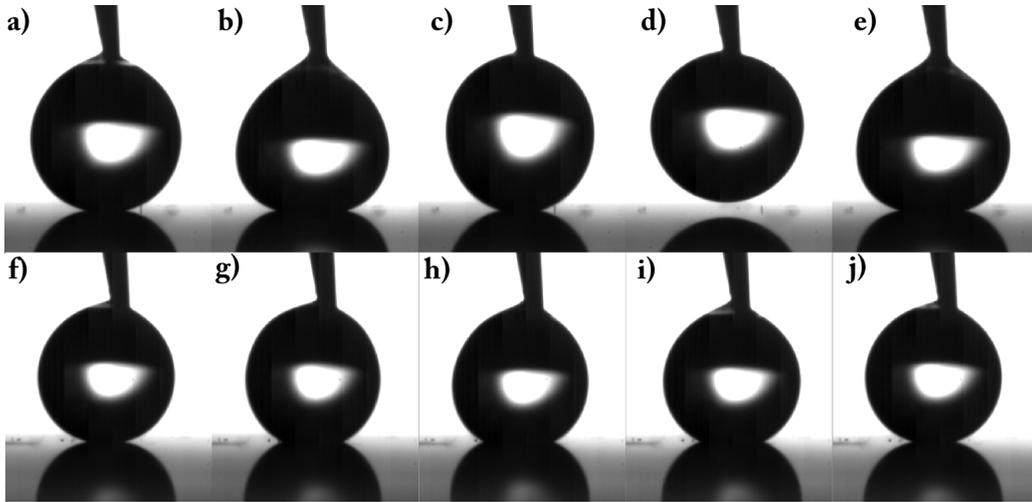


Figure 2.30: 1 cycle d'électromouillage (a-e) avec modulation $f_m = 83\text{Hz}$ et (f-j) sans modulation (attitude semi-réversible) sur une surface micro-nanotexturée $P_7^{10}(19) + NW_1^1$.

De la même manière qu'avec l'EWOD sans modulation, les différentes surfaces affichent un comportement différent sous modulation. Les surfaces avec micropiliers seuls, ont montré le même comportement d'irréversibilité sous EWOD, que ce soit avec ou sans modulation sans modification de la variation de l'angle de contact. Concernant les surfaces nanotexturées (hormis les NW_{25}^{25}) et micro-nanotexturées, d'une irréversibilité à une semi-réversibilité, la modulation amène, à une totale réversibilité du phénomène d'EW et parfois au rebond apparent de la goutte. (Figure 2.30).

Aussi, les surfaces NW_{25}^{25} présentant un comportement réversible avec rebond sans modulation, montre avec modulation, toujours la même réaction mais avec un saut plus important. Cependant, la hauteur de ces sauts n'a pas pu être caractérisée du fait que les propriétés de mouillage de l'aiguille modifient dans ce cas extrême le comportement de la goutte.

	Sans modulation	Avec modulation
Microstructuration	IR	IR
Nanostructuration (Exceptée NW_{25}^{25})	IR-SR	R
Micro-nanostructuration	SR	R (rebond)

Tableau 2.8: Tableau récapitulatif des mesures EW_{mod} sur les 3 types de structurations. 3 comportements sont observés IR (Irréversible), SR (Semi-Réversible), R (Réversible). Les cycles ont été réalisés avec des tensions de 200V, $f_P = 1\text{kHz}$, et $f_m \sim 110\text{Hz}$.

Le passage d'une tension d'EWOD de 1kHz à une tension modulée de même fréquence, modifie le comportement de la goutte sous EWOD, et favorise l'évolution réversible de son

angle de contact comme récapitule le tableau 2.8 dans lequel sont résumés les comportements observés lors de 10 cycles EW pour les 3 types de structuration.

Les angles de contact ont également été mesurés avec et sans modulation. Aucune différence n'a été enregistrée selon le mode d'excitation. Par contre, une déformation est visible à l'analyse de la variation de la largeur de la ligne de base avec et sans modulation. Ainsi, même si l'étalement du liquide n'est pas augmenté, la violence répétée du mode de vibration amène au décrochage de la ligne triple et à son rebond (figure 2.31).

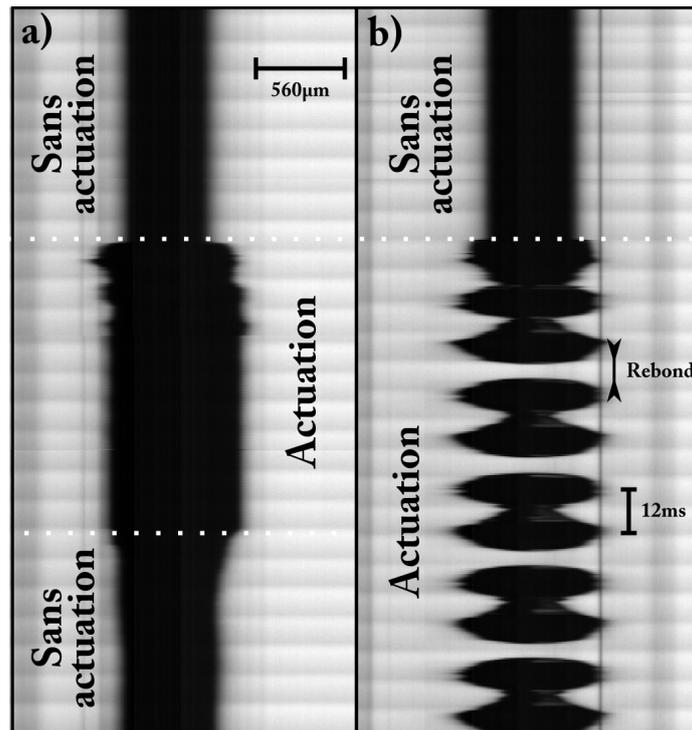


Figure 2.31: Visualisation du liquide à la ligne de base sur une surface micro-nanotexturée $P_7^{10}(19) + NW_1^1$, (a) sans, (b) avec modulation du signal d'EW (200V, $f_P = 1\text{kHz}$, et $f_m \sim 110\text{Hz}$).

Sans modulation, la ligne de base varie entre 2 valeurs correspondant à une phase sans électromouillage et une autre sous actuation. Par contre, avec modulation, la variation de la ligne de base est plus importante (figure 2.31.b) lors des cycles EW_{mod} avec un rebond périodique à 2 oscillations (12ms, correspondant à la fréquence modulante de 83Hz). L'empalement du liquide est toujours présent mais la force de vibration induite par le mode de résonance permet de désempaler totalement le liquide (figure 2.32.①). Ainsi lorsque le liquide atteint un niveau d'énergie correspondant à un état semi-empalé, l'énergie apportée par le mode d'élongation de la goutte est suffisante pour revenir dans un état Cassie-Baxter. Cependant, cette force n'est pas suffisante lorsque le liquide imprègne totalement la structure (cas des micropiliers) et l'électromouillage reste irréversible (figure 2.32.②).

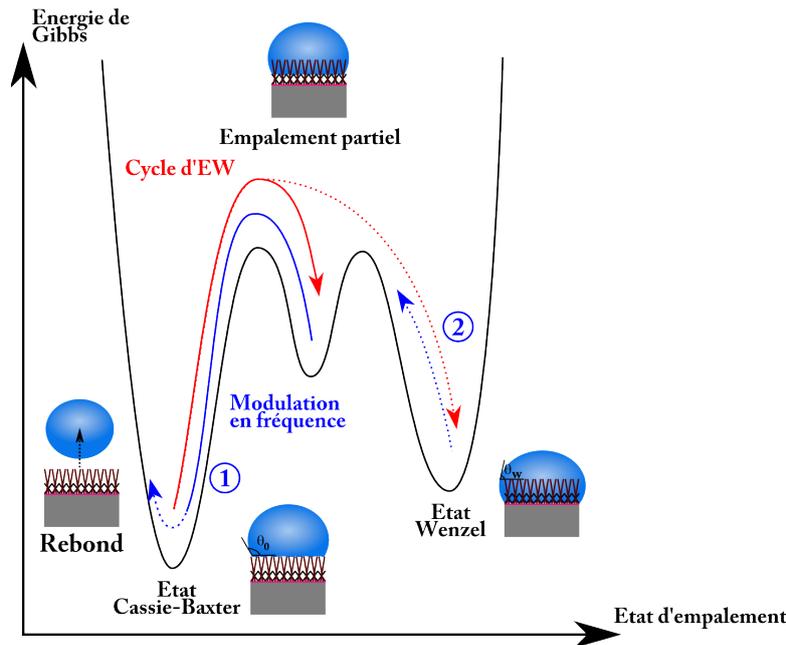


Figure 2.32: Représentation schématique en énergie de Gibbs du comportement des systèmes sous EW_{mod} . L'énergie du mode « 2 » de vibration est suffisante dans certains cas à désempaler le liquide de la structure. Parfois cette énergie permet le rebond de la goutte.

Nous montrons ici pour la première fois l'aptitude d'un système à se désempaler, sans apport supplémentaire d'énergie (échauffement, vibrations, etc.), simplement par une modulation en fréquence entre le signal EW et la fréquence de résonance du liquide. Ces premiers résultats démontrent l'existence d'états de semi-empalement dont il est possible de se retirer ; Contrairement au régime Wenzel, dans lequel le liquide imprègne totalement la structuration, la seule modulation en fréquence ne suffit pas à le dépiéger.

2.7.4 Conclusion

En se focalisant sur les observations microscopiques à la ligne triple air/liquide/surface, il a été possible de corréler les mesures de pression par impact et par électromouillage. Ces mesures démontrent alors l'importance de l'architecture de la structuration dans l'obtention d'une surface la plus robuste à l'empalement ; L'épaisseur effective de la structure et la pression induite par la force d'électromouillage sont inversement proportionnelle. Ainsi les pressions induites par électromouillage peuvent être nettement supérieures à celles engendrées par impact sous réserve d'une faible épaisseur de diélectrique.

C'est pourquoi, les surfaces les plus robustes NW_{25}^{25} possédant une épaisseur effective plus importante que les autres nanostructures résistent à l'empalement et présentent un comportement totalement réversible sous électromouillage. Il serait alors intéressant d'effectuer ces mêmes

mesures sur surfaces micro-nanostructurées à haut rapport d'aspect (augmentant l'épaisseur effective de diélectrique).

L'analyse des structures après expérimentations a montré que l'interaction fondamentale se déroulait à la périphérie de la goutte. Ainsi, l'empalement du liquide sous EW s'effectue d'abord au niveau de la ligne triple de contact engendrant un effet d'hystérésis après électromouillage.

La modulation du signal en fréquence apporte alors une solution pour le dépiégeage du liquide par résonance de la goutte à un mode de vibration extrêmement énergétique pouvant engendrer jusqu'à l'expulsion totale du liquide hors de la surface. **Nous présentons ici pour la première fois le dépiégeage de liquide sur surfaces structurées sans apport additionnel d'autre forme d'énergie que celui d'origine électromécanique induit par électromouillage.**

2.8 Conclusions

Au regard des pistes évoquées dans la littérature, à savoir, l'usage de multi-échelle de rugosité pour l'obtention de surfaces les plus robustes, nous avons étudié une large gamme de structures superhydrophobes présentant des rugosités d'échelle micro-, nano-, et micro-nanométrique. Au-delà des moyens de caractérisation classiques que sont les mesures d'angles de contact et d'hystérésis, nous avons présenté deux techniques, par impact de gouttes et électromouillage, qui se sont révélées complémentaires et ont permis de quantifier les transitions de mouillage dynamique.

Les mesures par impact de gouttes ont montré qu'une échelle de rugosité supplémentaire favorise une meilleure robustesse avec des pressions seuils variant de quelques kPa pour les surfaces microstructurées, de 2.7 à 11kPa pour les surfaces nanostructurées et de 7 à >13kPa pour les surfaces micro-nanostructurées (valeurs à l'état de l'art). Cependant, la limitation de cette méthode de caractérisation dans l'évaluation des niveaux d'empalement (complets ou partiels) nous a amené à une caractérisation complémentaire par électromouillage.

Ainsi, en fonction des paramètres géométriques des structures (hauteur, espacement, fraction de surface, etc.) des niveaux d'imprégnation partielle ont pu être identifiés.

Les microstructures possèdent des limitations dans leur robustesse (malgré l'augmentation de leur hauteur). L'imprégnation totale du liquide dans la structure empêche toute réversibilité du phénomène et amène à une haute valeur d'hystérésis après actuation ($>50^\circ$). Dans ce cas, la force d'électromouillage est élevée ($\eta \sim 1$),

Les nanostructures quant à elles, ont montré une meilleure robustesse que les microstructures avec différents niveaux d'imprégnation du liquide (H^{EW} variant entre 10° et $>50^\circ$) engendrant une irréversibilité (état Wenzel complet) ou semi-réversibilité (état semi-Wenzel)

du phénomène. Cependant, la force d'électromouillage est plus faible avec $\eta \sim 0.1$.

Enfin, la **hiérarchisation des deux échelles de rugosité** (micro-nano-) a globalement augmenté la résistance à l'empalement. Bien que la réversibilité totale du phénomène d'électromouillage n'ait pu être observée, la semi-réversibilité est atteinte démontrant l'existence de différents niveaux d'imprégnation du liquide.

Cependant, une seule surface à double nanostructuration a montré un comportement unique : Une réversibilité totale de l'angle de contact sous EW (avec $\eta \sim 0.35$) et une pression seuil inaccessible sous impact ($P_S > 17.5\text{kPa}$). D'ailleurs, elle présente à ce jour la meilleure résistance à l'empalement.

De plus, pour la première fois, l'observation des angles de contact au niveau de la ligne triple liquide/surface/air a permis, d'une part, de calculer la pression de Laplace induite par électromouillage et d'autre part de la comparer avec celles obtenues par impact. Cette corrélation apporte alors une explication possible des attitudes irréversible, semi-réversible ou totalement réversible de nos surfaces structurées sous EW.

Enfin, à partir de ces observations, et à l'aide de la littérature, nous avons proposé une technique de dépiégeage de la ligne triple sur surface superhydrophobes. Sous EW, la modulation du signal en fréquence amène la goutte dans un mode de vibration, engendrant son dépiégeage, voire son expulsion totale de la surface. La réversibilité complète sous électromouillage modulé devient alors possible sur des surfaces présentant une irréversibilité sous EW seul et provoque dans quelques cas le rebond de la goutte.

Ce chapitre était consacré à l'étude des propriétés de mouillage des surfaces superhydrophobes, et plus particulièrement des phénomènes de transition d'empalement. Le chapitre suivant détaille les conséquences (fluidiques et technologiques) de l'introduction de surfaces superhydrophobes dans des dispositifs microfluidiques.

3. Système microfluidique digital superhydrophobe

Sommaire

3.1	Introduction	88
3.2	L'électromouillage pour la microfluidique	88
3.2.1	Configuration des systèmes de déplacement	88
3.2.2	Opérations fondamentales microfluidiques et état de l'art	91
3.2.3	Conclusion	95
3.3	Élaboration du microsystème fluidique digital discret	97
3.3.1	Fabrication de la base	97
3.3.2	Fabrication des capots hydrophobes	99
3.3.3	Fabrication des capots superhydrophobes	99
3.3.4	Le support EWOD et ses composants électriques	100
3.3.5	Conclusion	103
3.4	Caractérisation du système EW-DMF	104
3.4.1	Étude de la carte relais	104
3.4.2	Tension minimale d'actuation V_{min}	105
3.4.3	Scission de gouttes, fusion de gouttes	106
3.4.4	Accès capillaires : Continue vers Digitale	107
3.4.5	Vitesse moyenne de goutte U_G	108
3.4.6	Vitesse instantanée de goutte U_I	112
3.4.7	Déformation et angles de contact	113
3.4.8	Ondulation et contraintes de cisaillement	116
3.4.9	Conclusion	117
3.5	Vers un microsystème EW-DMF 1 plan superhydrophobe	118
3.5.1	Electrodes en polysilicium dopé, diélectrique haute température	119
3.5.2	Electrodes métalliques, diélectrique basse température	120
3.5.3	Conclusion	123
3.6	Conclusions	123

3.1 Introduction

Après avoir caractérisé les interactions liquide/surface sur surfaces nanostructurées superhydrophobes, nous étudions dans ce chapitre l'influence de leur intégration au sein de systèmes microfluidiques basés sur l'effet d'électromouillage. Bien que de nombreux travaux détaillent le déplacement de liquide par EWOD, tant d'un point de vue technologique que fluide [77–82] l'utilisation de surfaces superhydrophobes n'a, jusqu'à présent, pas été mise en avant. Toutefois leur potentiel en termes d'applications microfluidiques semble important notamment concernant l'écoulement fluide [83, 84].

Ainsi dans ce chapitre, deux systèmes microfluidiques digitaux (en gouttes) discret (dans un environnement d'air) seront étudiés : Un système 2D comprenant une base hydrophobe et un capot (hydro ou superhydrophobe) et un système 1D comprenant une base superhydrophobe uniquement. Dans le premier cas, après avoir décrit la technologie utilisée et l'instrumentation mise en place, nous détaillerons les caractéristiques fluidiques obtenues lors du déplacement de goutte par EWOD (tension d'actionnement, vitesse moyenne, vitesse instantanée, etc.). Nous détaillerons en particulier les résultats obtenus au moyen de capots hydrophobes et superhydrophobes. Dans ce cas, l'électromouillage est effectué sur la base hydrophobe, la surface superhydrophobe jouant le rôle de plan de masse¹. Dans un second temps, nous présenterons l'étude technologique entreprise afin d'intégrer une surface texturée (nanofils de silicium) au sein d'une base EWOD. L'objectif étant d'utiliser la structure la plus robuste (observée au chapitre précédent) pour obtenir un déplacement par EWOD avec une base superhydrophobe.

3.2 L'électromouillage pour la microfluidique

3.2.1 Configuration des systèmes de déplacement

Comme expliqué dans la partie 1.5, l'électromouillage modifie l'angle de contact d'une goutte sur une surface donnée. Si un réseau d'électrodes couvre une surface, il est alors possible de déplacer cette goutte sur la zone activée. Deux configurations d'électrodes sont classiquement détaillées dans la littérature :

- **Un système 2 plans (ou 2D)** composé d'un réseau d'électrodes réalisé sur un substrat, recouvert d'une couche diélectrique et d'un dépôt hydrophobe. Nous l'appellerons la base. Une contre-électrode conductrice hydrophobe est disposée au dessus de la base et établie le plan de masse. Nous l'appellerons le capot. Le liquide est alors encapsulé entre ce

1. La pression de Laplace induite par électromouillage est alors inexistante sur ces surfaces et la pression induite par l'encapsulation n'est pas suffisante pour provoquer l'empalement du liquide.

dernier et la base. Des cales calibrées de hauteurs d maintiennent un espacement fixe. Les électrodes sont individuellement adressables et leur activation séquentielle amène au mouvement du liquide. Le système peut être encapsulé dans un milieu d'air ou d'huile (figure 3.1.a).

- **Un système 1 plan (ou 1D)**, constitué de la base où se situent les électrodes recouvertes d'une couche de diélectrique. Contrairement au système 2D la présence d'une ligne conductrice (placée dans le même plan que les électrodes ou sur le diélectrique) est nécessaire afin d'assurer le plan de masse (figure 3.1.b). Dans cette configuration la goutte n'est plus encapsulée.

Nous définirons de tels systèmes **EW-DMF** (MicroFluidique Digitale par Electromouillage) **1D** ou **2D** selon l'architecture adoptée.

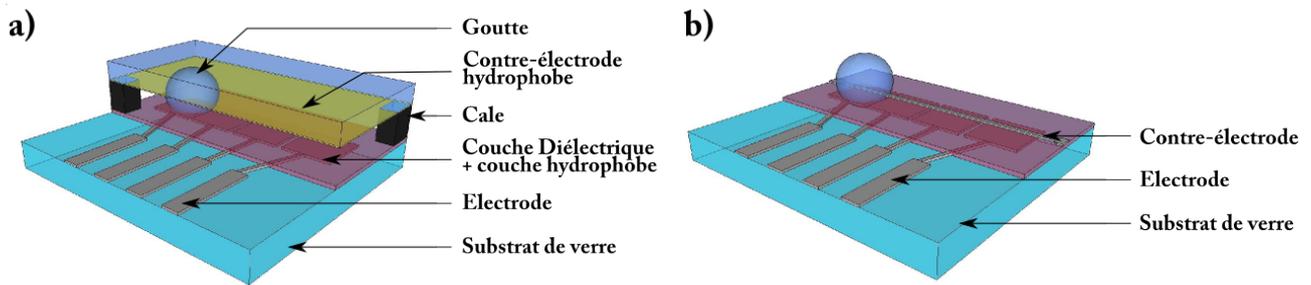


Figure 3.1: Schémas représentatifs de configuration d'électrodes : (a) En système 2 plans, comprenant une base avec les électrodes et un plan de masse encapsulant le liquide. (b) Exemple de système 1 plan, avec le plan de masse (ligne) reposant au-dessus des électrodes, en contact direct avec le liquide.

Prenons le cas d'un système 2D et calculons la tension minimale de déplacement d'une goutte. Lorsqu'une électrode est activée, l'angle de contact à la ligne triple de cette électrode diminue pour atteindre la valeur $\theta(V) = \theta_d < \theta_0$ et le rayon de courbure du ménisque augmente $R_d > R_0$ (figure 3.2). D'après la loi de Laplace, il existe alors une différence de pression au sein de la goutte :

$$\Delta P = P_g - P_d = \gamma \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_d} \right) > 0 \quad (3.1)$$

Avec P_g , la pression à gauche de la goutte avec un rayon de courbure R_0 , et P_d , la pression du côté droit (avec R_d). Chaque pression peut alors être exprimée en fonction des angles de contact et de la distance inter-plan d avec :

$$R_0 = -\frac{d}{2\cos\theta_0} \quad (3.2)$$

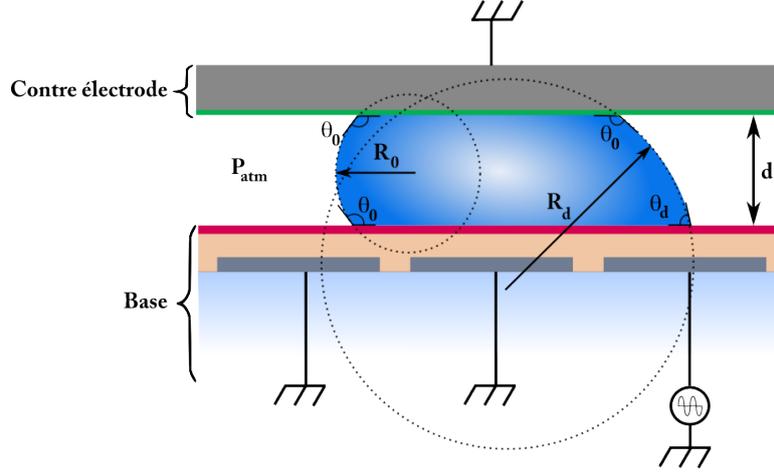


Figure 3.2: Schéma de principe d'un déplacement d'une goutte par EWOD. L'angle droit θ_d diminue au niveau de la ligne de contact où l'électrode est activée et son rayon de courbure R_d augmente.

$$R_d = -\frac{d}{\cos\theta_0 + \cos\theta_d} \quad (3.3)$$

La pression de Laplace est alors de :

$$\Delta P = \gamma \frac{\cos\theta_d - \cos\theta_0}{d} \quad (3.4)$$

Par l'équation 3.4, la force motrice F_m est calculée par unité de longueur et comparée à la force d'électromouillage η (Relation de Lippmann-Young développé en section 1.5) :

$$F_m = \gamma(\cos\theta_d - \cos\theta_0) \quad (3.5)$$

$$= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2\lambda} V^2 = \gamma\eta \quad (3.6)$$

Cette force motrice est identique à celle calculée en équation 1.19 du chapitre 1 et dépend de la nature du liquide, des propriétés du diélectrique et de la tension appliquée. Cependant, pour un déplacement de liquide, cette force doit être supérieure aux forces de rétention s'opposant à son mouvement (ex. force d'hystérésis). Dans le cas d'un système 2D, cette force intervient sur les deux substrats hydrophobes (dans cet exemple, de même nature) et s'écrit :

$$F_H = 2\gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (3.7)$$

Le déplacement d'une goutte dans un système 2D hydrophobe s'obtient alors dans les conditions suivantes :

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2\lambda} V^2 > 2\gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (3.8)$$

$$\eta > 2(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (3.9)$$

Il existe donc une tension minimale $V_{min_{2D}}$ permettant son déplacement :

$$V_{min_{2D}} = \sqrt{\frac{4\gamma\lambda}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\cos\theta_r - \cos\theta_a)} \quad (3.10)$$

De la même manière pour un système 1D, seule la force d'hystérésis du substrat où repose la goutte s'oppose au déplacement et la tension $V_{min_{1D}}$ s'obtient avec :

$$V_{min_{1D}} = \sqrt{\frac{2\gamma\lambda}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\cos\theta_r - \cos\theta_a)} \quad (3.11)$$

La tension minimale est réduite de 30% par rapport à un système EW-DMF 2D. De plus, ces tensions de déplacement sont bornées entre la tension V_{min} , liée à l'hystérésis des surfaces, et V_{max} , liée à la saturation de l'angle de contact (voir section 1.5.2 dans le chapitre 1).

3.2.2 Opérations fondamentales microfluidiques et état de l'art

Le transport, la création, la scission, et la fusion de gouttes sont les 4 opérations fondamentales en microfluidique digitale. Elles sont l'équivalent de **la distribution, le pompage, l'aliquotage, et le mélange** de liquides dans les dispositifs microfluidiques continus. C'est pourquoi, lors de l'étape de conception du système microfluidique, il est nécessaire de tenir compte des opérations microfluidiques visées. Pour cela, les électrodes sont activées individuellement par logiciels (ex. LabView) et des routines préprogrammées permettent de réaliser ces différentes opérations.

Le transport : Pour un déplacement efficace, le diamètre de la goutte doit être légèrement plus élevé que la taille de l'électrode pour que celle-ci puisse chevaucher l'électrode suivante. Pollack *et al.* [46] ont montré le premier déplacement par EWOD en utilisant un système 2 plans dans un environnement d'huile. La tension minimum obtenue pour un déplacement était de $V_{min} = 40-80V$ pour un volume de goutte de $1\mu L$ et une vitesse de déplacement de 30mm/s . Cho *et al.* [25] ont complété cette étude liant vitesses moyennes de gouttes en fonction de la fréquence et de l'espacement d (ou gap) entre les électrodes et la contre-électrode (figure 3.3). Ils ont ainsi obtenu des vitesses de déplacement dans l'air atteignant 390mm/s pour des gouttes de 1.5mm de diamètre.

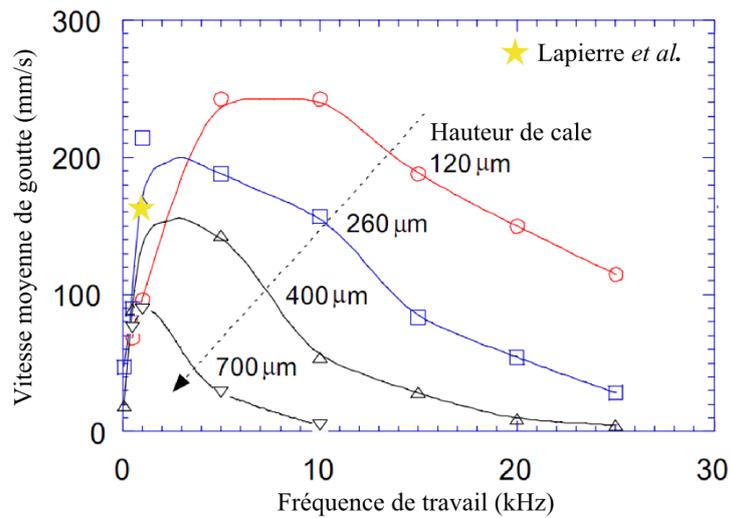


Figure 3.3: Courbes représentant la vitesse de déplacement de gouttes sous EWOD en fonction de la fréquence d’actuation [85]. Les caractéristiques de fréquence et de vitesse de gouttes de notre système EW-DMF 2D sont indiquées par l’étoile jaune pour une fréquence d’actuation fixée à 1kHz, une hauteur de cale d égale à $300\mu\text{m}$ et une vitesse moyenne de déplacement de 160mm/s ($V_{\text{min}} = 60\text{V}$).

A titre de comparaison, lors de notre étude, nous avons fixé ces paramètres à $f = 1\text{kHz}$, et $d = 300\mu\text{m}$. La vitesse moyenne a été caractérisée à 160mm/s et représentée par l’étoile jaune dans la figure 3.3 (mesure effectuée en section 3.4.5). Ces paramètres géométriques et électriques ont été ajustés au cours des thèses de François Caron [43] et de Nicolas Verplanck [69] et nous renvoyons le lecteur vers leur manuscrit respectif pour plus d’informations à ce sujet. Dans le cas de système 1D, bien que les vitesses soient majoritairement plus lentes que les systèmes 2D, aucune étude qualitative des vitesses de transport en fonction des configurations utilisées n’a été effectuée. De plus, dans cette configuration, les phénomènes d’évaporation sont bien plus rapides ($\sim 0.065\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) par rapport à un système 2 plans ($\sim 0.003\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) [43]. Ceci peut engendrer, comme nous le détaillerons plus loin, une limitation de la durée de déplacement de la goutte.

La scission : Séparer ou créer une goutte est indispensable pour le contrôle de volume de gouttes [86]. D’un point de vue pratique, le système 1D présente toutefois un inconvénient qui peut s’avérer parfois rédhibitoire : La scission, opération fondamentale, d’une goutte mère en deux gouttes filles n’est pas possible [87]. Au contraire, pour un système 2D, 3 paramètres contrôlent la création de gouttes [25] :

- L’espace inter-plan d .
- La taille de la goutte.

- L'hydrophobicité de la surface.

Cho *et al.* ont été les premiers à démontrer la génération de gouttes dans l'air sans nécessité de pompes ou seringues [85]. Gong *et al.*, quant à eux, optimisent le contrôle du volume de gouttes, générées par une boucle de rétroaction, en mesurant la capacitance. La précision de chaque volume (10 à 220nL) est alors de l'ordre de $\pm 5\%$ [88].

La fusion : La coalescence de gouttes peut être facilement opérée par leur rapprochement que ce soit par un système 1D ou 2D. Cette fusion présente également l'avantage, pour deux gouttes de liquides différents, de diminuer leur temps de mélange.

Fowler *et al.* démontrent que la vitesse de mélange est 50 fois plus rapide en EWOD que par simple diffusion par le mixage de deux gouttes, l'une contenant de l'eau et l'autre, des bioparticules (Rhodamine 6G², Mordant Blue 9³) [89]. Fouillet *et al.* ont également montré que le temps nécessaire pour atteindre un mélange homogène à partir de deux gouttes de 64nl, dont l'une contenait de la fluorescine, était de 15s (par EWOD) contre 15min sans actuation (figure 3.4) [41, 90]. De plus, ce temps a pu être diminué à 2s par l'augmentation de la fréquence de mélange (aller-retour entre 4 électrodes).

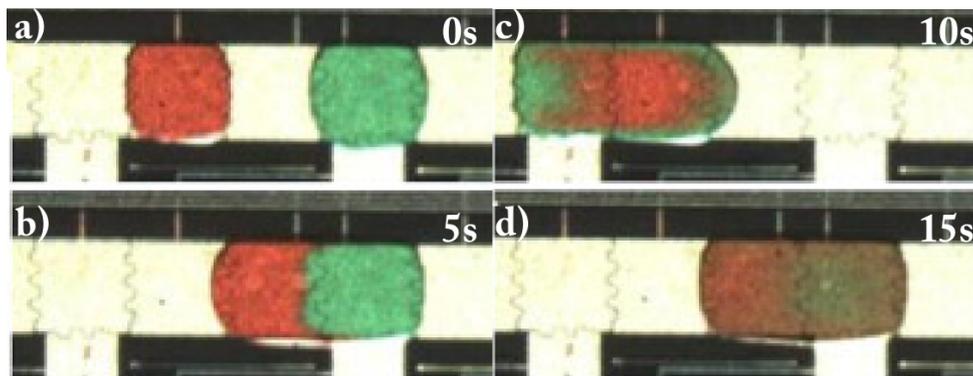


Figure 3.4: Photos d'une fusion de deux gouttes de 64nl dans un environnement huileux sous actuation EWOD. La fréquence de mélange est fixée à 1Hz et la fusion complète est réalisée en 15s [42, 90].

Cependant, le groupe de C.J. Kim démontrent plus récemment, que ce mélange n'est pas dû au déplacement du liquide sur les électrodes mais plutôt au flux interne à la goutte lors de son actuation. Ils mettent alors en évidence que l'efficacité de mélange dépend des paramètres géométriques des électrodes, des dimensions de gouttes et du signal d'actuation [91].

Au delà des opérations microfluidiques élémentaires, de nombreux groupes ont travaillé à l'optimisation des systèmes notamment en terme de tension et de vitesse de déplacement. Le

2. Site web : <http://chemicaland21.com/specialtychem/finechem/> consulté le 07/09/10

3. Site web : <http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/3624-68-8.html> consulté le 07/09/10

tableau 3.1 synthétise les travaux les plus significatifs en fonction des technologies employées (1D, 2D, environnement air ou huile). Ces systèmes sont généralement réalisés sur substrats de verre, avec des électrodes en or.

Concernant les dispositifs 1D, les tensions de déplacement varient entre quelques volts et plusieurs centaines, en fonction du diélectrique utilisé, avec des vitesses comprises entre la dizaine et la centaine de mm/sec. En particulier, Chang *et al.* ont réussi des déplacements pour des tensions de l'ordre de 3V [51] avec de l' Al_2O_3 (127nm). Nous pouvons également souligner les travaux d'Abdelwahad *et al.* du groupe de Wheeler qui ont réalisé le premier dispositif 1D sur substrat souple. Ce système tout à fait original se démarque de l'ensemble des travaux présentés jusque-là qui se limitaient à des surfaces rigides.

Concernant les configurations 2D, les tensions V_{min} de déplacement varient entre 25 et 80V en fonction de l'épaisseur du diélectrique et du milieu environnant. Les dispositifs avec huile présente majoritairement des tensions plus faibles, et des vitesses supérieures à ceux développés dans un environnement d'air (Moins de friction, tension superficielle plus faible).

Quelque soit l'architecture, l'usage de Parylène C, moins poreux et diminuant les effets d'électrolyse, semble prendre le pas sur les autres matériaux notamment pour les applications microfluidiques biologiques. De même un nombre important de recherches semble s'intéresser à la diminution des tensions par l'utilisation de diélectriques High-K (se référer au chapitre 1, section 1.5.6).

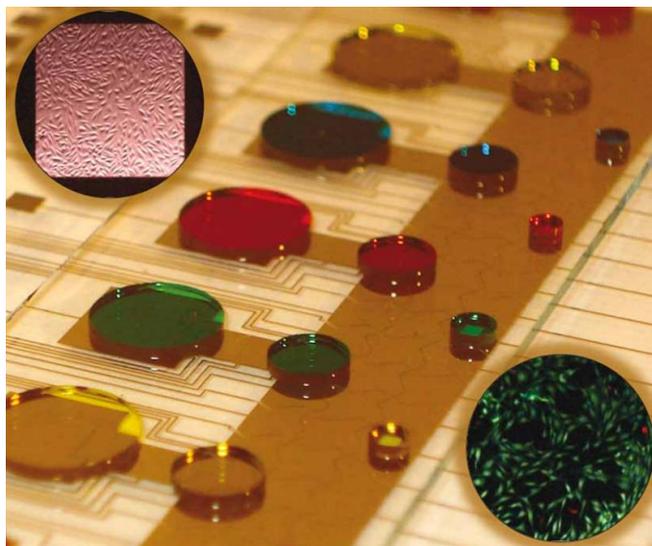


Figure 3.5: Image du dispositif EW-DMF 2D présenté par le groupe de Wheeler *et al.* dans la revue *Lab-on-Chip* [92].

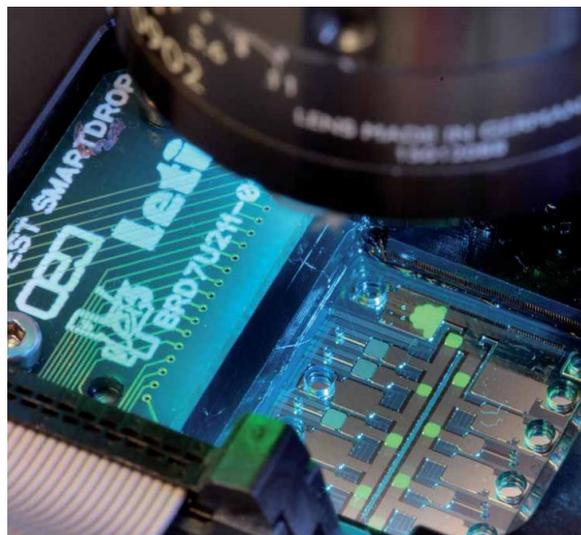


Figure 3.6: Photo de déplacement de gouttes par le système EW-DMF (A environnement huileux) du laboratoire du CEA [42].

Il est également intéressant de noter que, d'un point de vue prototypage, la technologie EW-DMF paraît suffisamment mature pour être intégrée dans des plateformes microfluidiques dédiées à des applications spécifiques. Ainsi, de nombreux groupes commencent déjà à envisager une future commercialisation de leurs systèmes. Par exemple, Wheeler *et al.* (figure 3.5) ou encore au CEA dans le *département des technologies pour la biologie et la santé* (figure 3.6), communiquent très largement de leurs avancées grâce à des systèmes EW-DMF totalement intégrés et parfaitement opérationnels pour des applications microfluidiques d'analyses biologiques.

3.2.3 Conclusion

Le principe de l'EWOD permet d'effectuer l'ensemble des opérations élémentaires en microfluidique (déplacement, scission, fusion, mélange) par l'intermédiaire d'un réseau d'électrodes contrôlé par logiciels. Cette alternative s'affranchit alors d'équipements lourds (ex. pompes) et non modulables. Nous avons montré qu'il existe 2 configurations possibles de microsystèmes par électromouillage pour le déplacement de gouttes (systèmes EW-DMF 1D et 2D). Chaque réseau peut alors être reconfigurable avec un même design d'électrodes par simple modification de la routine de déplacement.

Aussi, même si cette technologie semble assez mature pour trouver sa place dans des laboratoires de biologie, d'analyse biochimique, etc., un nombre important de travaux font état d'une recherche technologique se focalisant sur le diélectrique (ex. matériau High-K). Ces études se placent dans la perspective du déplacement de liquide à faibles tensions ou de l'utilisation d'un environnement huileux pour augmenter les vitesses de déplacement.

Pour notre part, nous avons envisagé une approche originale sur l'intégration de surfaces superhydrophobes dans les dispositifs EW-DMF 1D ou 2D. Dans la suite de ce chapitre nous détaillons donc la caractérisation microfluidique de système et l'influence de surfaces superhydrophobes sur le déplacement de gouttes.

Diélectrique / épaisseur	Couche hy- drophobe / épaisseur	V_{min}	U_{Gmax}	1D/2D	Air/Huile	Observations et Remarques	Auteurs, Année, [Ref]
Parylène C / 700nm	Téflon AF / 200nm	40V	30mm/s (80V)	2D	A	Influence de la tension d'actuation sur la vitesse	Pollack <i>et al.</i> , 2000, [46]
SiO_2 / 1.4 μm	Téflon AF / 50nm	75V	-	2D	A	Déplacement de différents liquides biologiques	Chatterjee <i>et al.</i> , 2006, [93]
SiO_2 / 800nm	Téflon AF / 15nm	50V	0.7mm/s	2D	A	Analyses MALDI-MS	Hyejin <i>et al.</i> , 2006, [94]
-	Téflon AF / 60nm	34V	4mm/s	2D	A	Déplacement de liquides à différentes viscosités	Fan <i>et al.</i> , 2009, [95]
SU-8 / 2.5 μm	Téflon AF/ 30nm	25V	140 mm/s (100V)	2D	A/H	Etude avec différents milieux (air, huile, enveloppe d'huile)	Brassard <i>et al.</i> , 2008, [96]
SiO_2 / 100nm	Téflon AF / 20nm	25V	250mm/s (>150V)	2D	H	-	Cho <i>et al.</i> , 2003, [25]
SU-8 / 5 μm	Téflon AF / 50nm	80V	-	2D	H	Diélectrophorèse, collecte de particules	Fan <i>et al.</i> , 2008, [82]
Ta_2O_5 - Parylène C / 135-180nm	Cytop® / 70nm	7.2V	-	2D	H	Tests de différents diélectriques	Lin <i>et al.</i> , 2010, [97]
PDMS / 9 μm	Téflon AF / 50nm	500-700V	-	1D	A	Substrat de Polyimide flexible	Abdelgawad <i>et</i> <i>al.</i> , 2008, [98]
Si_3N_4 / -	- / 1.3 μm au total	45V	114 mm/s (96.7V)	1D	A	Caractérisation des angles de contact et vitesses en fonction de la tension	Bavière <i>et al.</i> , 2008, [99]
Parylène C / 2 μm	Téflon AF/ 50nm	100-300V	-	1D	A	D/C, fluorescence	Abdelgawad <i>et</i> <i>al.</i> , 2009, [100]
Al_2O_3 / 127nm	Téflon AF	3V	12 mm/s (15V)	1D	A	Diélectrique High-K,	Chang <i>et al.</i> , 2009, [51]

Tableau 3.1: Tableaux récapitulatifs de quelques systèmes microfluidiques digitaux fonctionnant par électromouillage.

3.3 Élaboration du microsystème fluide digital discret

Nous présentons dans cette partie la conception de chaque élément constituant notre dispositif EW-DMF 2D. Ce dernier comprend :

- Une base hydrophobe, constituée d'un réseau d'électrodes, recouverte d'une couche diélectrique de SU-8 et d'un revêtement hydrophobe.
- De capots de silicium poli hydrophobes ou nanostructurés superhydrophobes.
- D'un support encapsulant le dispositif complet.
- D'une instrumentation spécifique (logiciel et composants) pilotant le système.

Chaque élément du dispositif est alors caractérisé et le système final confronté à la littérature.

3.3.1 Fabrication de la base

Lors de la conception du système EW-DMF 2D, l'emploi de matériaux transparents a été nécessaire pour l'observation des déplacements de gouttes. C'est pourquoi, nous utilisons des substrats de verre ou de pyrex, présentant également des propriétés isolantes. Après les étapes de nettoyage standard (annexe A.1), un dépôt de 20nm de nickel est effectué par pulvérisation cathodique (annexe A.6, tableau A.7). Cette épaisseur permet d'obtenir des électrodes transparentes sous éclairage adéquat (figure 3.8.1).

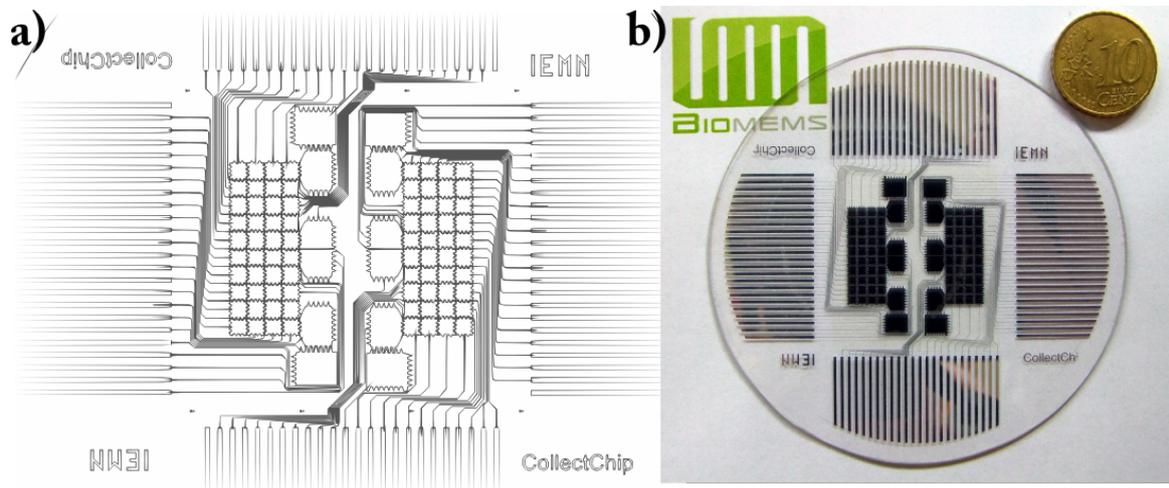


Figure 3.7: (a) Masque optique des motifs d'électrodes. 96 connecteurs électriques sont reliés aux électrodes. (b) Photo de la base sur substrat de verre [101].

Le motif des électrodes (figure 3.7) est réalisé par lithographie optique (figure 3.8.2). Les paramètres d'enduction sont détaillés en annexe A.2 dans le tableau A.1. Le masque comporte 96 connections reliées à chacune à une électrode de 2mm de coté. 12 électrodes représentent

des réservoirs mesurant 16mm^2 . La géométrie des électrodes interdigitées permet aux gouttes de couvrir l'électrode voisine pendant leur actuation.

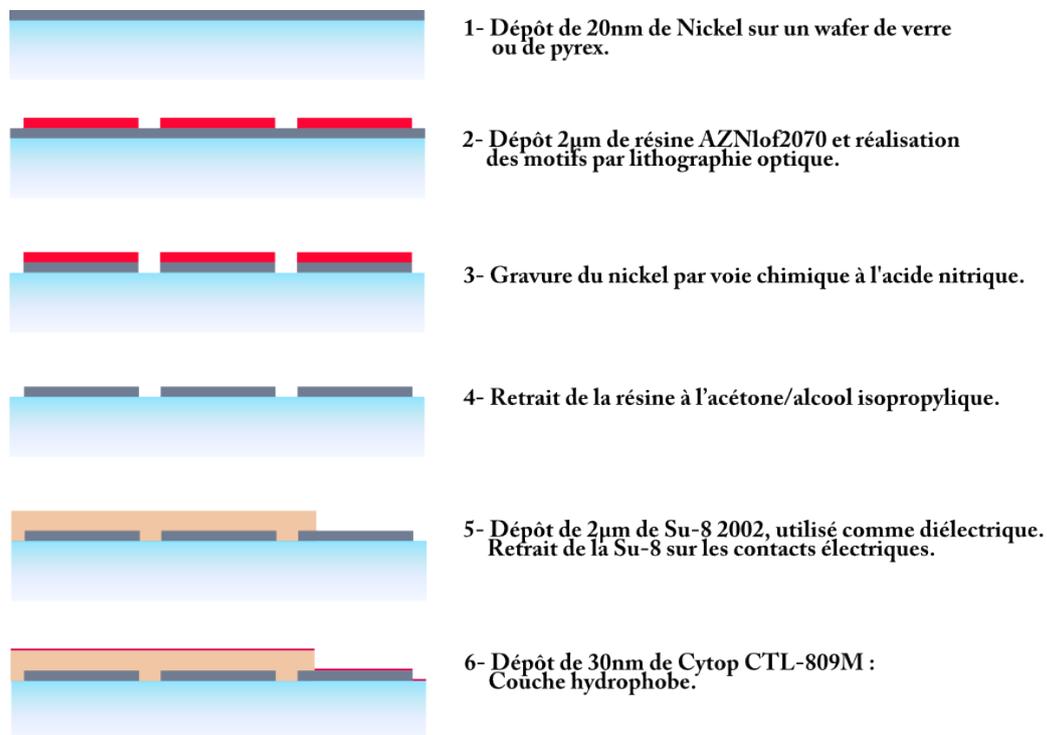


Figure 3.8: Procédé de fabrication de la base en verre par photolithographie.

Après révélation, une gravure chimique du nickel est effectuée : Le substrat est plongé dans une solution d'acide nitrique dilué dans l'EDI ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 1:3 v/v) pendant 1 minute (figure 3.8.3). Le substrat est ensuite rincé à l'EDI afin de stopper le processus de gravure puis nettoyé à l'acétone/alcool isopropylique et séché sous flux d'azote (figure 3.8.4).

Le diélectrique utilisé est la SU-8 2002⁴, de constante diélectrique $\epsilon_r=3.2$. Une couche de $2\mu\text{m}$ est alors déposée par enduction (annexe A.2, tableau A.2) et un accès aux contacts électriques est effectué pendant le développement de la SU-8 (figure 3.8.5). Le choix de ce matériau photosensible permet donc d'avoir une couche mince isolante transparente et un accès aux contacts électriques par simple lithographie.

Enfin, une couche hydrophobe d'une trentaine de nanomètre d'épaisseur est déposée par enduction afin de diminuer les forces d'hystérésis et de favoriser le déplacement de la goutte sur la surface (figure 3.8.6). Le matériau hydrophobe utilisé durant ce travail pour la création des bases est le Cytop[®] CTL-809M de la société AGC⁵ (Japan).

De plus, la méthode de dépôt ne modifie pas les caractéristiques diélectriques de la SU-8. Les paramètres de préparation et d'enduction du Cytop[®] sont énumérés en annexe A.9.2.

4. Site web, Microchem : <http://www.microchem.com> consulté le 05/06/10

5. Site web : <http://www.agcce.eu.com/CYTOP/StandardTypeofCYTOP.asp> consulté le 05/06/10

Mesure d'angle de contact et d'hystérésis

Les angles de contact et d'hystérésis sont de l'ordre de 112° et 11° respectivement. Pour une facilité de déplacement, il est préférable d'avoir un hystérésis le plus faible possible afin réduire au maximum la tension V_{min} d'actuation. Cependant, lorsque le Cytop[®] est pollué (ex. par dépôts de composés organiques, etc.), l'hystérésis augmente et freine le mouvement de la goutte; V_{min} doit être augmentée pour permettre le déplacement. Aussi, au-delà d'un certain niveau de pollution (impossibilité de déplacer la goutte même à tension maximale), il est nécessaire d'effectuer un nettoyage de la base par plasma O_2 (tableau A.12 en annexe A.9.2) avant toute nouvelle enduction de Cytop[®], afin de retrouver une base propre et opérationnelle.

3.3.2 Fabrication des capots hydrophobes

Afin de confronter nos systèmes à la littérature, des capots hydrophobes ont été réalisés sur substrats de silicium fortement dopé ($0.009 - 0.01\Omega/\text{cm}$). De la même façon que précédemment, une couche de Cytop[®] est enduite sur la surface. Les angles de contact et d'hystérésis sont identiques à ceux présentés lors de la fabrication de la base.

3.3.3 Fabrication des capots superhydrophobes

L'originalité de notre système de déplacement réside dans l'utilisation de surfaces superhydrophobes dont les propriétés réduisent à zéro l'hystérésis du capot. Cependant, ces surfaces nanostructurées diffèrent de celles présentées dans le chapitre précédent. En effet, pour des raisons de fabrication (coût, production, rapidité), les surfaces structurées développées durant la thèse de Mme Gaëlle Piret Offranc ont été retenues [102].

Ces nanostructures ont été réalisées sur les mêmes surfaces de silicium fortement dopées par gravure chimique assistée par métal dont le processus est détaillé en annexe A.10. Cette technique permet d'obtenir rapidement (< 1 jour) et de façon reproductible des surfaces nanostructurées (figure 3.9).

Ces surfaces présentent initialement un caractère superhydrophile. Une goutte d'EDI imprègne immédiatement l'intérieur de la nanostructure et l'angle de contact avoisine les 0° . En effet, comme précédemment décrit dans la section 1.3 du chapitre 1, l'augmentation de la rugosité amplifie le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface plane initialement hydrophile ou hydrophobe. Ainsi, une chimie de surface hydrophobe est effectuée par dépôt d'une monocouche d'OTS⁶ (*Octadecyltrichlorosilane* - $CH_3 - (CH_2)_{17} - SiCl_3$). Le lecteur pourra se référer en annexe A.9.1 pour plus de détails sur cette molécule et la méthode de déposition.

6. Site web : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=104817|ALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC consulté le 15/09/10

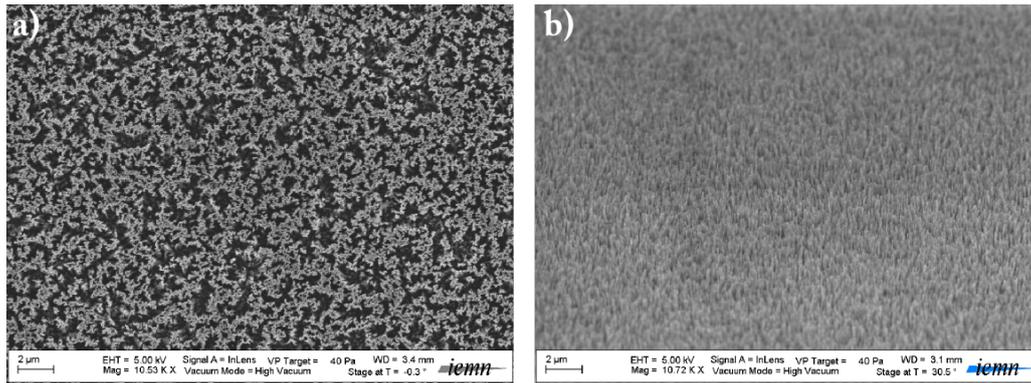


Figure 3.9: Images MEB de nanostructures de silicium gravées par voie chimique assistée par métal. (a) Vue de dessus, (b) vue tiltée à $30,5^\circ$. Les nanostructures ont une hauteur de $1\mu\text{m}$ et des espacements variant entre 10 et 100nm .

Mesures d'angles de contact et d'hystérésis

La superhydrophobicité est alors mesurée sous goniomètre. L'angle de contact obtenu est de $160\pm 3^\circ$ avec un hystérésis de $1\pm 1^\circ$ (figure 3.10). Ces propriétés permettent au liquide de se déplacer sans friction.

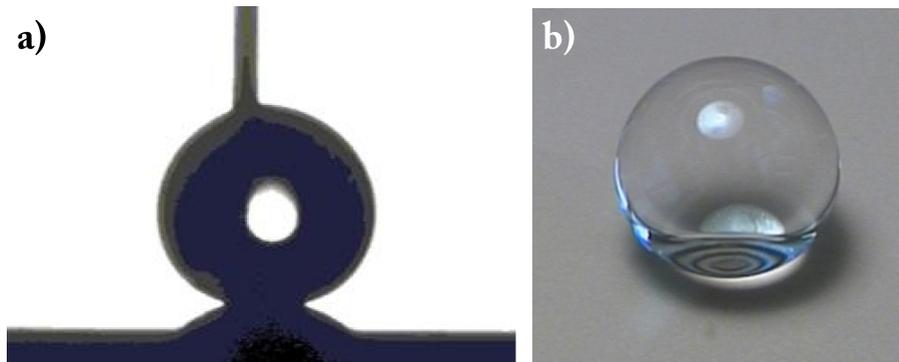


Figure 3.10: (a) Photo du profil de la goutte pour les mesures de l'angle de contact et d'hystérésis. (b) Photo d'une goutte d'EDI sur une surface superhydrophobe. La goutte expose une forme sphérique.

3.3.4 Le support EWOD et ses composants électriques

Nous avons décrit dans la première et seconde partie de chapitre les éléments composant le microsystème EW-DMF, à savoir :

- La base, comportant les contacts électriques reliés aux électrodes.
- La contre-électrode hydrophobe ou superhydrophobe.

Nous présentons maintenant la caractérisation des différents composants électriques alimentant le système EWOD suivant le schéma de principe figure 3.11.

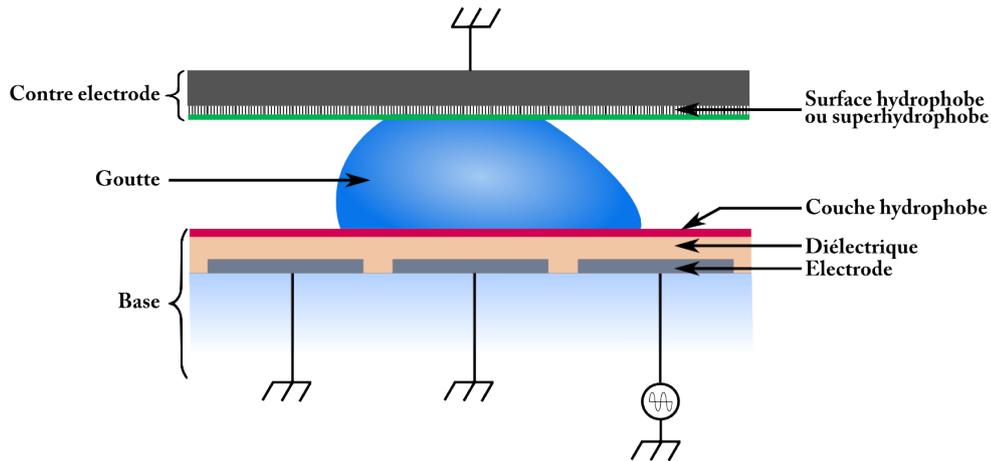


Figure 3.11: Schéma de principe de déplacement de gouttes par électromouillage. La base en verre est composée d'électrodes en nickel, recouvert d'une couche de diélectrique et d'un dépôt hydrophobe. La contre-électrode est constituée de silicium fortement dopé hydrophobe ou superhydrophobe.

Le support EWOD (figure 3.12)

Un support Téflon a été spécifiquement conçu pour répondre au problème de l'encapsulation aisée de la goutte entre la base et la contre-électrode. 3 blocs sont nécessaires pour monter le système. La contre-électrode (surface hydrophobe ou superhydrophobe) est déposée sur une cale en aluminium d'épaisseur donnée, délimitant la hauteur entre la base et le capot (figure 3.12.a.①). La base, quant à elle, est bloquée sur le support par 4 vis (figure 3.12.a.②). Une limande connecte les contacts électriques et le câble db25 relié à une carte relais. La cale est posée sur un plan de masse (figure 3.12.b) en cuivre. Enfin, une goutte d'EDI (typiquement $1\mu L$) est déposée sur la base et le tout est encapsulé (figure 3.12.c). Le plan de masse est relié à la masse du câble db25 pour fermer le circuit électrique.

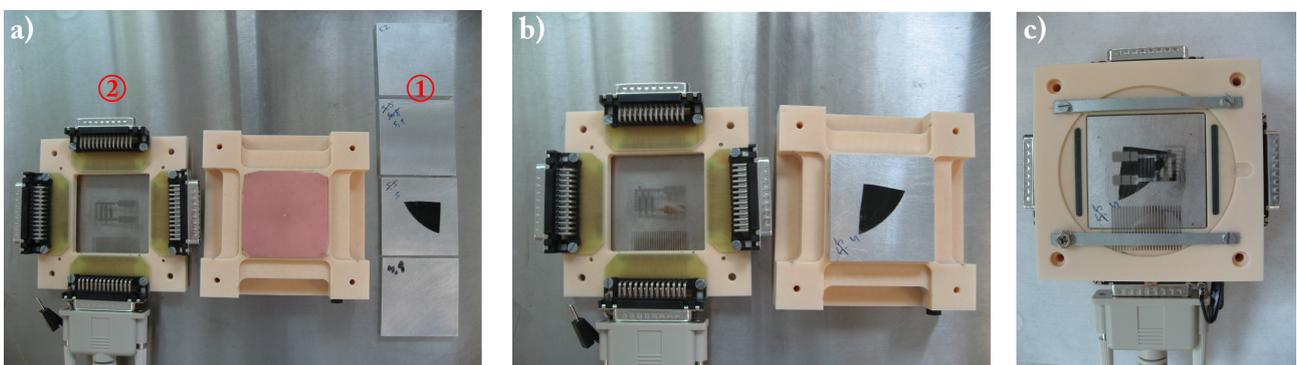


Figure 3.12: Support en Téflon permettant un montage rapide du système EW-DMF 2D.

Ce support permet au dispositif EW-DMF 2D d'être totalement modulable :

- Avec les cales d'épaisseurs variables, le gap base/contre-électrode peut être modulé de

$d = 200\mu\text{m}$ à $700\mu\text{m}$. Cette distance inter-électrodes permet l'utilisation de volume de gouttes différents (de $0.7\mu\text{l}$ à $2\mu\text{l}$).

- Le support peut accepter jusque 4 x 24 électrodes indépendantes (nécessitant 4 cartes relais).
- La simplicité du montage permet une opérabilité du système en moins d'1 minute.
- Le support peut être utilisé sans le plan de masse, pour les systèmes 1D sans contre-électrode.

Le programme LabView (figure 3.13)

Un programme (élaboré initialement par Mr Nicolas Verplanck lors de sa thèse) sous le logiciel LabView, autorise non seulement le contrôle de chacune des électrodes indépendamment mais aussi de concevoir des routines pour la création, le déplacement et la fusion de gouttes dans le système EW-DMF. Ce programme a donc été optimisé au cours de ce travail de recherche en terme de fonctions d'accessibilité, de capacité de commande d'électrodes, de sauvegarde de routines, etc.

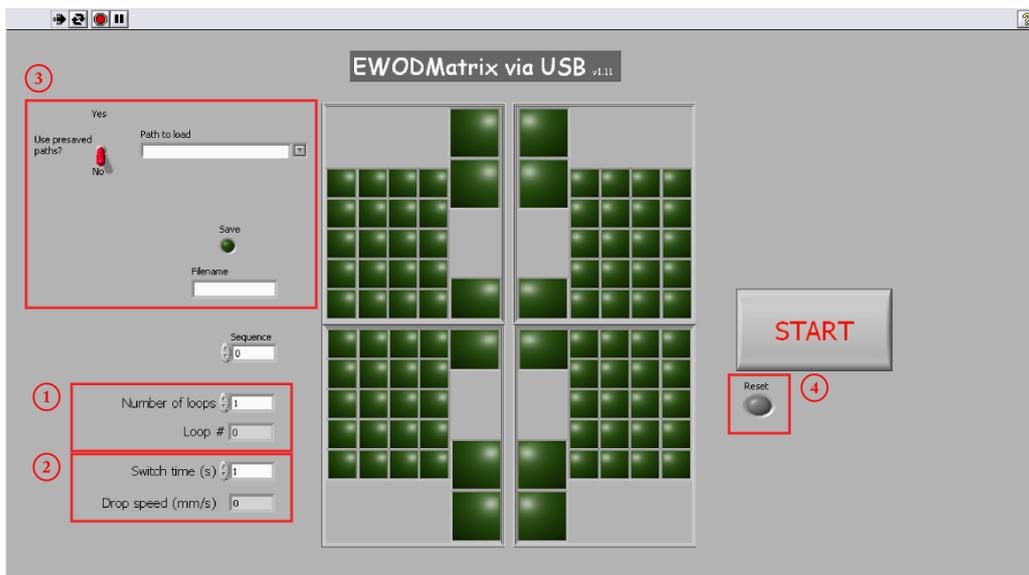


Figure 3.13: Programme LabView pour l'actionnement des électrodes nécessaire au déplacement de gouttes par EWOD. 96 électrodes sont contrôlées individuellement. La structure autorise aussi la sauvegarde de chaque routine de déplacement.

Ainsi, le nombre de routine (①) et le temps d'activation de chaque électrode (②) sont définis par l'utilisateur. Ce dernier paramètre fixe la vitesse moyenne de déplacement de la goutte. Le programme permet aussi la sauvegarde et le chargement des routines (③), et la désactivation toutes les électrodes par l'arrêt total du programme par l'intermédiaire d'un bouton reset (④) (figure 3.13).

L'interface LabView commande alors des relais électromécaniques via une carte E/S (μ DAQ 120A, Eagle Technology⁷) qui fourniront en tension les électrodes du dispositif EW-DMF.

L'alimentation et la carte relais (figure 3.14)

Le signal électrique pour l'électromouillage est généré par un GBF (①) couplé à l'amplificateur haute tension de 50dBm (②). Comme cité dans le chapitre 2, la tension distribuée peut varier entre 12.5 et 200V ($V = V_{pp}/2$). La sortie de l'amplificateur est ensuite reliée à l'entrée de la carte relais (③), commandée par le programme LabView via le μ DAQ.

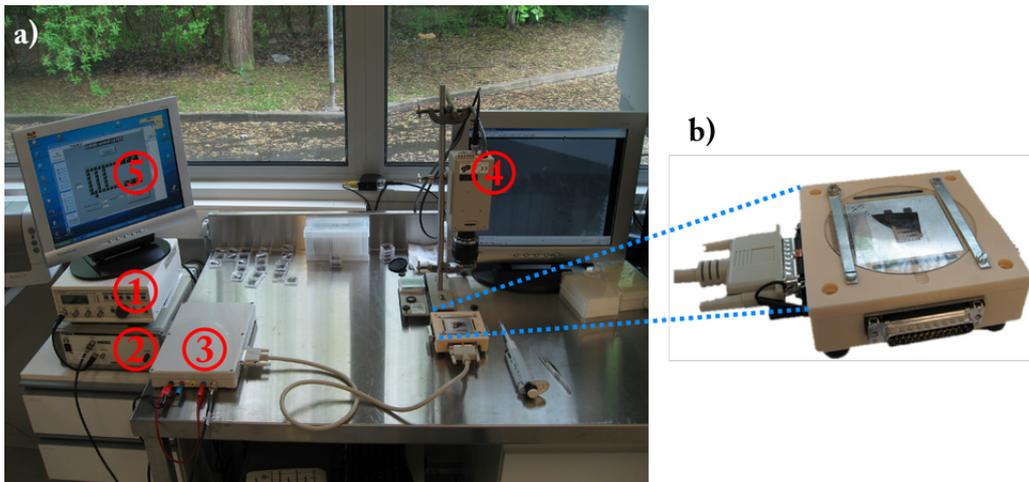


Figure 3.14: (a) Photo du banc permettant le déplacement de gouttes par électromouillage. (1) Le GBF, (2) l'amplificateur, (3) la carte relais, (4) la caméra, (5) le programme LabView. (b) Photo rapprochée du système EW-DMF encapsulé.

Chaque carte relais est composée de 24 relais (5V 6A APE, Radiospare⁸). Ils permettront la commutation des tensions envoyées par l'amplificateur aux électrodes via un câble db25 (la masse étant définie par le 25ème câble). Le système EW-DMF est mis en place sous une caméra (④) afin de visualiser le déplacement des gouttes (Figure 3.14).

3.3.5 Conclusion

Les étapes de fabrication de chaque élément du système EW-DMF 2D a été présenté. Il comporte une base en verre intégrant le réseau d'électrodes pour le déplacement de la goutte ainsi qu'une contre-électrode hydrophobe ou superhydrophobe. Un support en Téflon encapsule le dispositif, un programme LabView contrôle chaque électrode et un GBF relié à un amplificateur haute tension fournit la tension nécessaire au mouvement de la goutte. Le système accepte

7. Site web : http://www.egmont.com.pl/eagle/techn/digital_RS.html consulté le 09/09/10

8. Site Web : <http://radiospares-fr.rs-online.com/web/search/searchBrowseAction.html?method=getProduct&R=3731246> consulté le 09/09/10

actuellement jusqu'à 96 électrodes programmables indépendamment. Il est alors nécessaire de caractériser les propriétés microfluidiques de notre système (V_{min} , U_{Gmax} , angle de contact sous actuation, etc.) pour chaque contre-électrode hydrophobe ou superhydrophobe.

3.4 Caractérisation du système EW-DMF

3.4.1 Étude de la carte relais

L'étude porte d'abord sur le comportement du signal en entrée et en sortie de la carte relais et la détermination du délai permettant au signal d'entrée (carré, 20V, 1KHz) d'être transmis intégralement aux électrodes. Le programme LabView est ainsi paramétré de manière à ce qu'une électrode demeure allumée pendant la durée idéale de $t_L = 0ms$ puis s'éteint. Cette valeur étant impossible à obtenir, ce temps de commutation sera donc déterminé par l'architecture du programme ainsi que par la vitesse de l'ordinateur. Nous définissons alors les paramètres suivant :

- $t_{L_{on}}$: Temps de commutation « on » d'une électrode sur programme LabView.
- $t_{L_{off}}$: Temps de commutation « off » d'une électrode sur programme LabView.
- $t_{R_{on}}$: Temps nécessaire pour que l'intégralité du signal se retrouve sur l'électrode.
- $t_{R_{off}}$: Temps nécessaire pour que le signal revienne à 0V sur l'électrode.

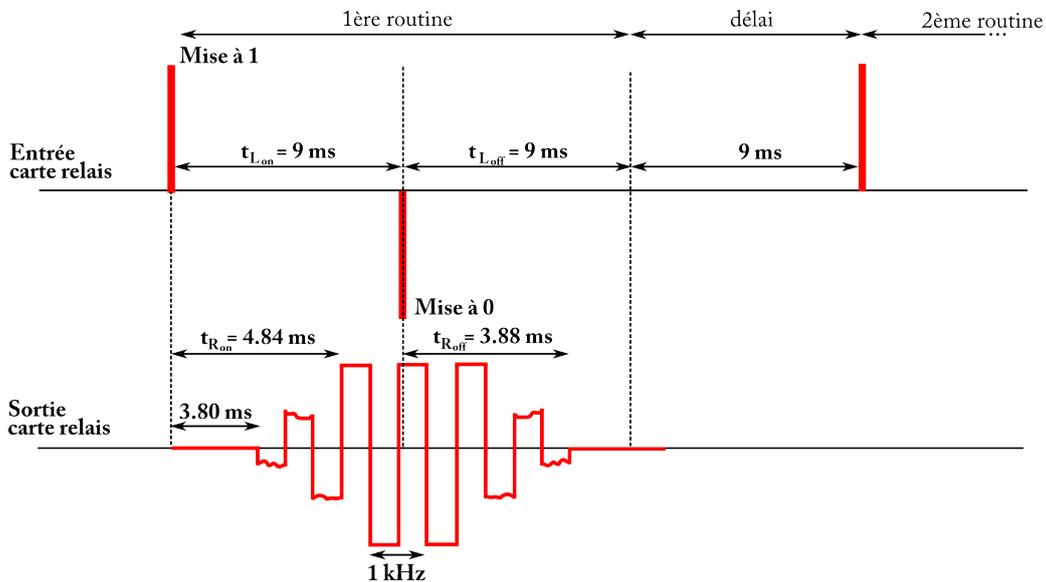


Figure 3.15: Signaux obtenus à l'oscilloscope aux entrées et sorties de la carte relais.

La figure 3.15 illustre les différents signaux relevés à l'oscilloscope provenant de l'entrée (signal TTL) et sortie de la carte relais. Tout d'abord, concernant la vitesse de commutation minimale d'une électrode, bien que la commutation soit paramétrée à 0ms sur le programme

LabView, il faut $t_{L_{off}} = 9\text{ms}$ pour exécuter la mise à 0 de l'électrode et encore 9ms (délai) pour passer d'une routine à l'autre. Enfin, le signal en sortie de la carte relais (provenant du GBF) est complet pour $t_{R_{on}} = 4.83\text{ms}$ et revient à zéro après un temps $t_{R_{off}} = 3.88\text{ms}$.

Ainsi, seul le programme LabView limite la vitesse moyenne de déplacement d'une goutte entre une électrode et la suivante ($t_L > t_R$). Pour une électrode de dimension $l = 2\text{mm}$, la vitesse maximale de goutte est calculée à $U_{Gmax} = \frac{l}{t_L} = 222\text{mm/s}$. De plus, le signal complet sera fourni à l'électrode après $\sim 4\text{ms}$.

3.4.2 Tension minimale d'actuation V_{min}

Caractérisons maintenant les tensions minimales d'actuation avec les différentes contre-électrodes hydrophobes ou superhydrophobes pour le déplacement de gouttes d'EDI. Dans la section 3.2, nous avons présenté le principe de déplacement de gouttes et établi la tension minimale théorique nécessaire à son mouvement par l'équation 3.10. Dans notre étude, 2 cas se présentent : L'utilisation de contre-électrodes hydrophobes (avec un hystérésis $H = 11^\circ$) ou superhydrophobes (avec un hystérésis $H = 0^\circ$). En posant $\gamma = 72\text{mN/m}$, $\lambda = 2\mu\text{m}$, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}\text{F.m}^{-1}$, et $\varepsilon_r = 3.2$.

Pour une surface hydrophobe : Les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r valent 116° et 105° , respectivement. Dans ce cas, les forces de rétention de la base et du capot hydrophobe s'opposent au déplacement et la tension minimale de déplacement est obtenue avec :

$$V_{min_{th}} = \sqrt{\frac{4\gamma\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(\cos\theta_r - \cos\theta_a)} = 60V \quad (3.12)$$

Expérimentalement, la tension minimale d'actuation $V_{min_{exp}}$ est de 72V . La différence avec la valeur théorique peut s'expliquer notamment par le fait que l'équation utilisée ne prend pas en compte les dimensions géométriques de l'électrode. Ainsi, au départ, la goutte ne « voit » qu'une faible partie de l'électrode actée – la force d'électromouillage n'est pas maximale – la tension V_{min} doit être augmentée pour obtenir le déplacement. Notons qu'une récente étude montre que la géométrie des électrodes influence la tension et la vitesse de déplacement de gouttes [79]. Mais cette étude ne rentre pas dans le cadre de ce travail.

Pour une surface superhydrophobe : Les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r sont identiques et valent $\sim 160^\circ$.

$$V_{min_{th}} = \sqrt{\frac{2\gamma\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(\cos\theta_r_{C_{ytop}^{\text{R}}} - \cos\theta_a_{C_{ytop}^{\text{R}}}) + \underbrace{(\cos\theta_r - \cos\theta_a)}_{=0}} = 42V \quad (3.13)$$

La tension théorique sur surface superhydrophobe est diminuée de 30% par rapport à celle sur surface hydrophobe. En effet, l'utilisation de ce capot à hystérésis nul se rapproche d'une configuration 1D où seule la force de rétention de la base agit en opposition au déplacement.

Expérimentalement, cette tension minimale $V_{min_{exp}}$ a été mesurée à 54V et est également légèrement supérieure à celle obtenue théoriquement. Néanmoins, nous observons bien une diminution de l'ordre de 25% par rapport à une surface hydrophobe.

Cependant, au cours des expériences menées par la suite, les tensions appliquées seront augmentées afin d'obtenir un déplacement garanti⁹.

Afin de caractériser totalement un système microfluidique, les opérations de création et mélange de gouttes doivent être aussi validées.

3.4.3 Scission de gouttes, fusion de gouttes

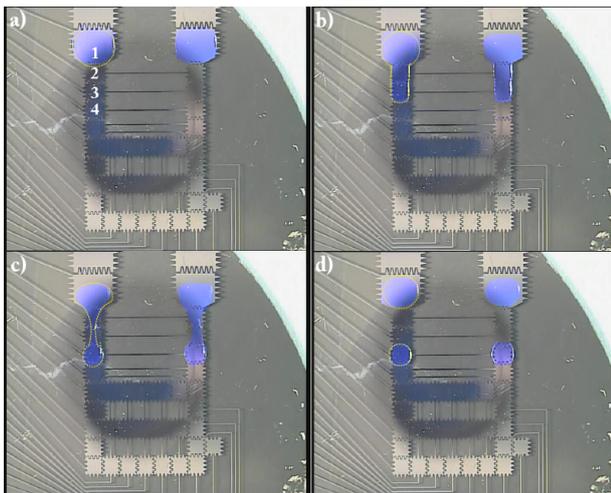


Figure 3.16: Photos du système EW-DMF 2D pendant 2 scissions de gouttes à partir de réservoirs ($4\mu L$). (a) Seule l'électrode 1 est activée. (b) Les électrodes 2-3-4 sont activées et le liquide forme un doigt. (c) Les électrodes 2-3 sont éteintes et les électrodes 1-4 sont activées, le doigt se rétracte. (d) La goutte fille est formée et se déplace.

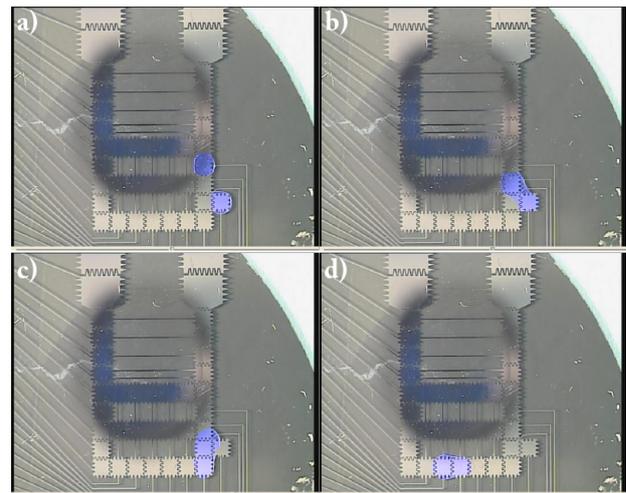


Figure 3.17: Photos du système EW-DMF 2D pendant le mélange (a-c) et le transport (d) de deux gouttes d'EDI. Les tensions d'actuation et vitesse ont été paramétrées à 100V et 100mm/s.

Deux électrodes réservoirs sont recouvertes d'EDI ($4\mu L$) et une routine est programmée par LabView pour la création de gouttes. La figure 3.16 montre que notre système EW-DMF effectue les opérations de scission et de création de gouttes.

9. Il peut arriver que le dépôt hydrophobe se trouve altéré au cours de sa fabrication (conditions de dépôt, pollution, rayures, etc.).

Bien que le volume de gouttes dépende de différents paramètres (tension d'actuation, vitesse de déplacement, gap inter-plan, etc.) évoqués en section 3.2.2, la scission de gouttes n'a pas fait l'objet d'étude approfondie durant ce travail de thèse.

De la même manière, la fusion de gouttes et leurs déplacements ont été validés. La figure 3.17 illustre le mélange (a-c) et le transport (d) de deux gouttes d'EDI (après leurs précédentes créations). Cependant, seule la validation de ces opérations microfluidiques a été effectuée sur les deux types de capot et aucune étude sur la géométrie des électrodes ou l'espacement inter-plan n'a été opérée. Nous invitons alors le lecteur à se diriger vers l'article publié par C.J. Kim dans le « *Journal of Microelectromechanical Systems* » pour plus d'informations à ce sujet [25].

3.4.4 Accès capillaires : Continue vers Digitale

Afin de faciliter l'interfaçage de notre système, un accès capillaire remplissant les électrodes réservoirs a été réalisé sur un capot superhydrophobe. Pour cela, une surface de silicium a été transpercée par attaque chimique *KOH* puis nanotexturée par attaque chimique. Après dépôt d'une couche d'OTS sur cette surface, un capillaire est introduit et le système est encapsulé suivant la figure 3.18.a.

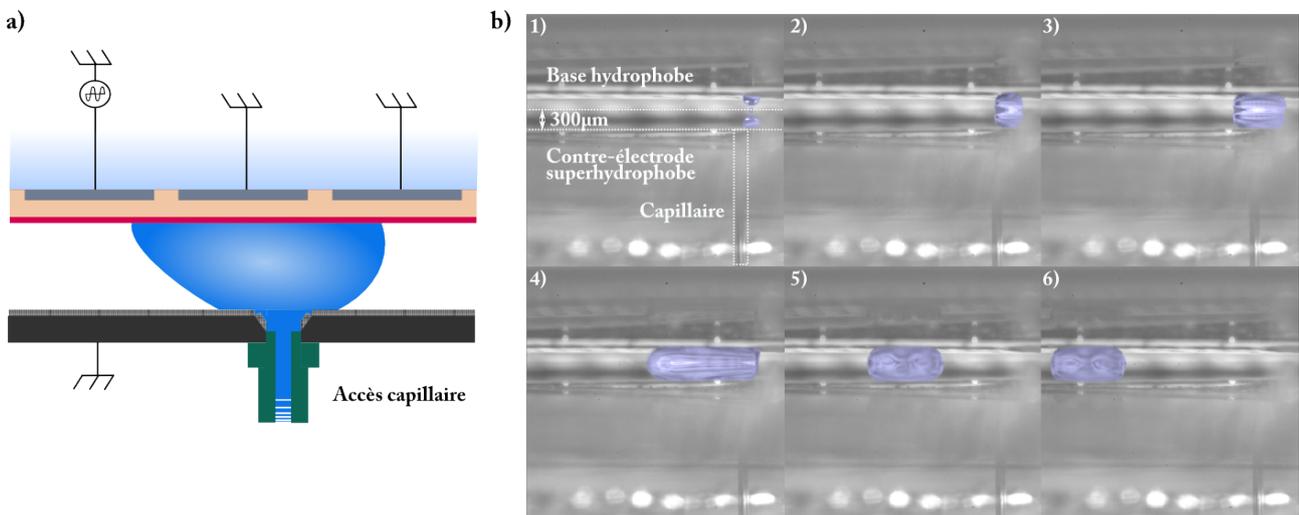


Figure 3.18: (a) Schéma représentatif du système EW-DMF comprenant un accès capillaire. (b) Photos où le liquide remplit l'inter-plan (1-4) et lorsque le volume est suffisant ($1\mu L$), l'activation des électrodes permet son déplacement (5-6).

De l'eau désionisée remplit alors l'espace inter-plan entre la base et la contre-électrode superhydrophobe. Lorsque le volume de $1\mu L$ est atteint, le déplacement de la goutte est effectué par activation des électrodes. Les surfaces superhydrophobes annulent les forces d'ancrage, qui bloquerait la goutte lors de son mouvement. Par ce biais, l'association entre microfluidique continue et digitale peut aisément être intégrée.

3.4.5 Vitesse moyenne de goutte U_G

Nous avons déjà remarqué dans la section précédente que l'utilisation de surfaces superhydrophobes diminuait de 30% les tensions minimales d'actuation pour une géométrie définie d'électrodes. Nous détaillons maintenant l'influence de ces surfaces sur les vitesses de déplacement de gouttes. La vitesse moyenne de goutte a été comparée entre une contre-électrode hydrophobe (substrat Si recouvert de Cytop[®]) et superhydrophobe (substrat nanostructuré recouvert d'OTS); La base étant, dans tous les cas, hydrophobe (recouvert de Cytop[®]). Le profil de la goutte a pu être déterminé par caméra ultra-rapide (Photron, 20000 im/s, résolution 512x128, équipe *Films*, IEMN) en vues de dessus et de coté.

La figure 3.19 représente les 6 différents profils (vues de dessus et de coté) de la goutte prise au cours de son déplacement sur une surface superhydrophobe ($V = 100V$ et $t_L = 100ms$). La taille de chaque électrode est de $l = 2mm$ de coté, la vitesse moyenne est calculée au moyen de la formule $U_G = l/t$, avec t le temps pour que la ligne triple à l'avancée atteigne la fin de la seconde électrode. Attention néanmoins, cette grandeur est à différencier de la vitesse instantanée de la goutte, U_I , que nous étudierons un peu plus loin dans ce manuscrit.

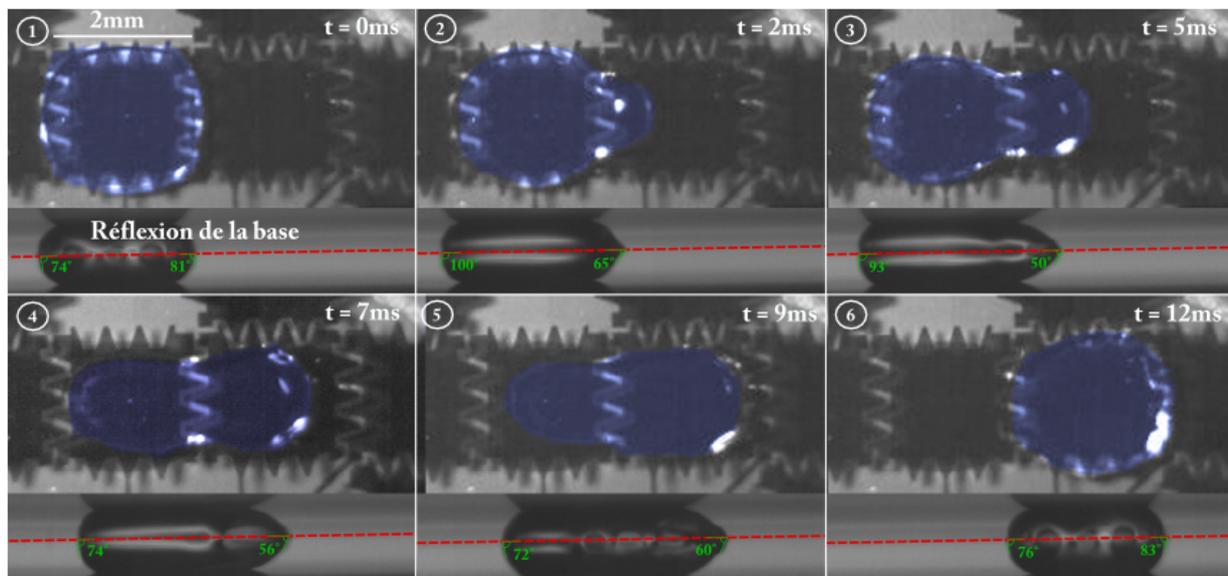


Figure 3.19: Photos de dessus et de profil lors d'un déplacement de goutte par EWOD avec un capot superhydrophobe. La goutte a été colorée par ordinateur pour une meilleure visualisation.

Une analyse complémentaire par kymographe calcule à la fois la vitesse moyenne U_G et instantanée U_I de la goutte mais d'autres informations peuvent également être obtenues (déformation de la goutte, angles de contact, etc.). En effet, ce procédé donne une représentation graphique de la position spatiale de la goutte en fonction du temps. Ainsi, en sélectionnant une zone ROI (*Region Of Interest*) sur la vidéo (pointillés rouges sur la figure au niveau de ligne triple de la goutte, contact entre goutte et base 3.19), un logiciel d'analyse vidéo, ImageJ,

capture chaque image correspondant à cette zone et une nouvelle image est assemblée. La ligne lue dans la première image correspond à la première ligne verticale de l'image du kymographe ; La ligne de la seconde image correspond à la seconde ligne verticale et ainsi de suite... L'axe des abscisses devient l'axe temporel, dont l'unité est l'intervalle de temps entre chaque image. L'axe des ordonnées est la longueur de la zone ROI (soit la longueur des pointillés rouges), l'unité étant la taille du pixel de la séquence.

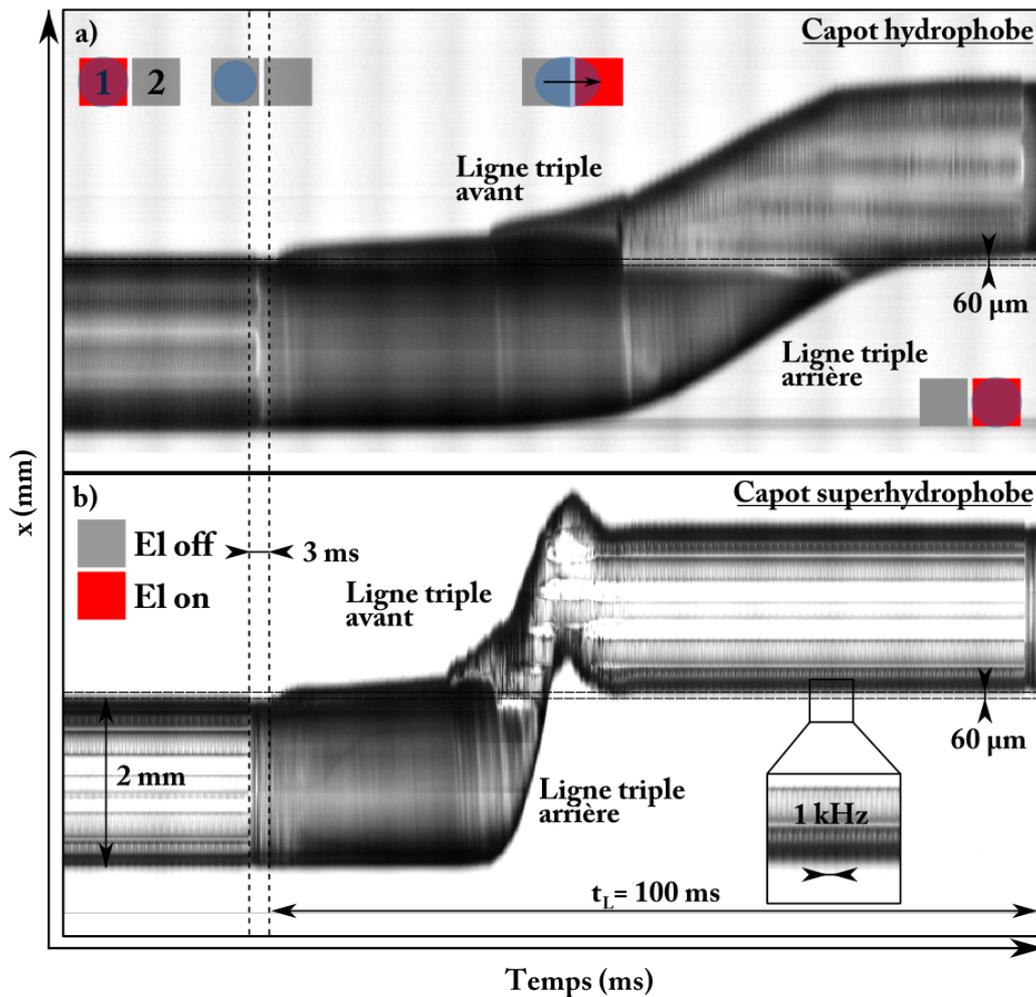


Figure 3.20: Evolution temporelle du déplacement d'une goutte par EWOD (a) sur surface hydrophobe, (b) sur surface superhydrophobe. Les tensions et temps d'actuation t_L sont de 100V et de 100ms respectivement. L'axe horizontal représente le temps (ms) tandis que l'axe des ordonnées représente une distance (mm).

La figure 3.20 illustre les résultats obtenus pour des déplacements avec capots hydrophobes (a) et superhydrophobes (b). Plusieurs observations, présentes dans les deux cas peuvent être effectuées :

1. La taille de la goutte est de 2mm de diamètre, et correspond comme attendu à la dimension des électrodes.

2. Lorsque l'électrode 2 est activée (et l'électrode 1 désactivée), une transition de 3ms est visible pendant laquelle la goutte n'est « activée » ni par la première ni par la seconde électrode. Ce temps de latence est dû au temps de commutation des relais comme expliqué en section 3.4.1.
3. Alors que l'électrode 2 est active, la goutte commence à avancer. La déformation de la ligne triple à l'avancée est visible suivie par le mouvement du front arrière de la goutte.
4. La goutte arrive sur l'électrode 2, son diamètre est toujours de 2mm.
5. La distance inter-électrode de $60\mu\text{m}$ est visible en comparant la position de l'angle d'avancée sur la 1^{ère} électrode avec celle de l'angle de reculée sur la 2^{nde}.
6. La fréquence d'actuation (1kHz) de la goutte peut être observée grâce aux franges présentes sur la goutte stationnaire (encadré noir sur la figure 3.20.b)

Une remarque peut être effectuée concernant l'usage de capot superhydrophobe où, la goutte acquiert une vitesse de déplacement telle que son inertie prolonge son mouvement vers la 3^{ème} électrode. Cependant sa course est freinée par la deuxième électrode, toujours active.

Influence du temps de commutation t_L

L'extrapolation des lignes triples avant des kymographes des deux surfaces (figure 3.20) est illustrée figure 3.21.a. Nous pouvons en déduire la vitesse moyenne U_G de ces deux courbes et répéter cette même opération pour des temps de commutation t_L différents.

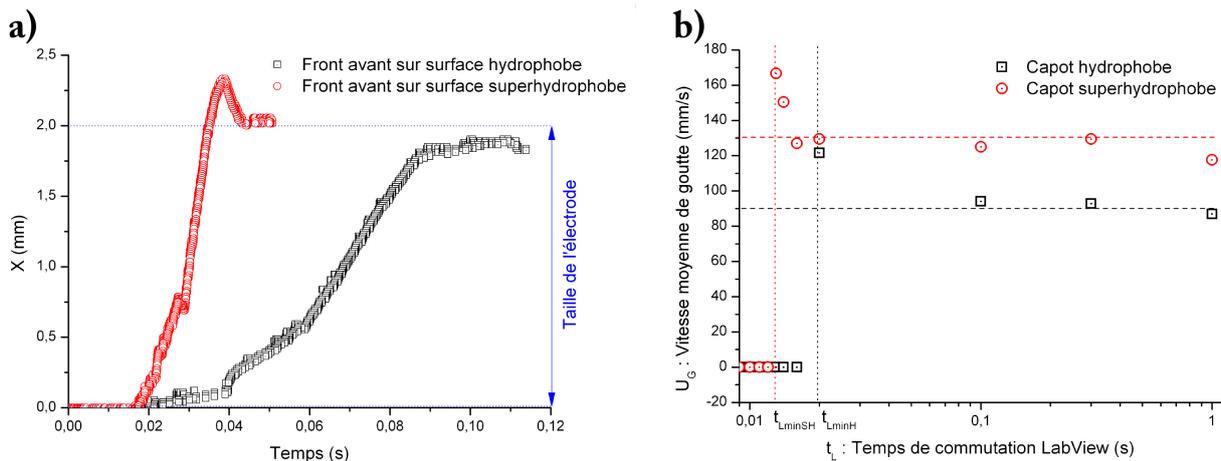


Figure 3.21: (a) Evolution des lignes triples à l'avancée d'une goutte sur surface hydrophobe (noir) et superhydrophobe (rouge) lors d'un déplacement par électromouillage. Les tensions et temps d'actuation sont de 100V et de 100ms, respectivement. (b) Mesure des vitesses de goutte en fonction du temps de commutation t_L entre chaque électrode (commandé par LabView).

Sur la figure 3.21.b, nous illustrons les vitesses U_G pour des temps de commutation t_L variant entre 0ms et 1s pour les deux capots hydrophobes (noir) et superhydrophobes (rouge). Les vitesses sont comprises entre 130mm/s ou 90mm/s selon la surface superhydrophobe ou hydrophobe employée (pointillés horizontaux sur la figure 3.21.b). Le temps de commutation des relais n'a d'influence que lorsqu'il se rapproche d'une valeur critique ($t_{L_{min}} = 13\text{ms}$ et 20ms pour les surfaces superhydrophobes et hydrophobes respectivement, et représentés en pointillés verticaux). Pour ces valeurs, la vitesse de goutte peut atteindre jusqu'à 166mm/s ou 121mm/s selon la contre-électrode utilisée. Ce phénomène peut être attribué à l'inertie de la goutte qui l'entraîne vers l'électrode suivante. A ces valeurs de commutation, le mouvement de la goutte semble continu.

Ce phénomène d'inertie peut être rapproché de celui visible figure 3.20.b lorsque la goutte essaye de continuer sur la 3^{ème} électrode mais reste confinée par la seconde, toujours active.

Influence de la tension d'actuation

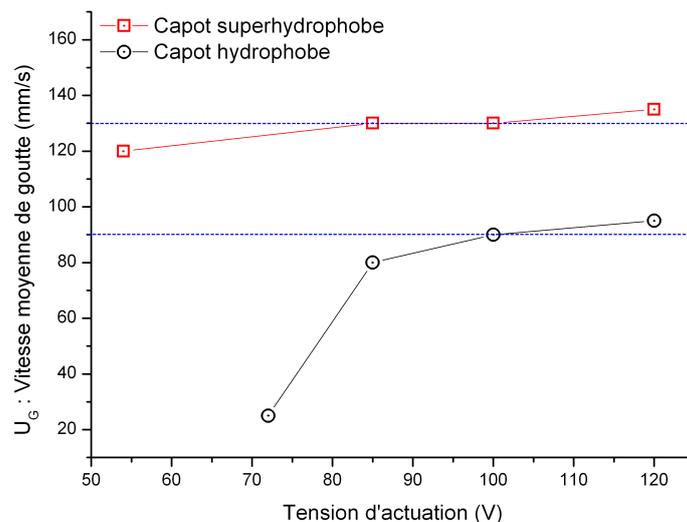


Figure 3.22: Vitesses de gouttes sous actuation EWOD en fonction de la tension appliquée pour les deux types de capots (noir) hydrophobe, ou (rouge) superhydrophobe. Les pointillés bleus représentent la saturation des vitesses de déplacement pour chaque capot.

Une remarque peut être apportée concernant l'influence de la tension d'actuation. La figure 3.22 montre que ce paramètre présente un impact important sur la vitesse de goutte lors de l'utilisation de capots hydrophobes (vitesse variant de 25 à 95mm/s) tandis qu'elle varie entre 120 et 135mm/s avec un capot superhydrophobe. De plus, il existe un phénomène de saturation de la vitesse (90mm/s pour un capot hydrophobe et 130mm/s pour un capot superhydrophobe)

lié à la saturation de l'angle de contact sous tension.

Comme détaillé en section 3.4.2, on peut également relever que pour une tension inférieure à une tension critique ($\sim V_{min}$) la goutte ne se déplace pas.

En conclusion, une première série d'observations ont pu mettre en avant le fait que les surfaces superhydrophobes apportent, par leurs propriétés, une amélioration d'une part de la vitesse moyenne et d'autre part de la tension minimale de déplacement sous EWOD de 30% par rapport aux surfaces hydrophobes.

3.4.6 Vitesse instantanée de goutte U_I

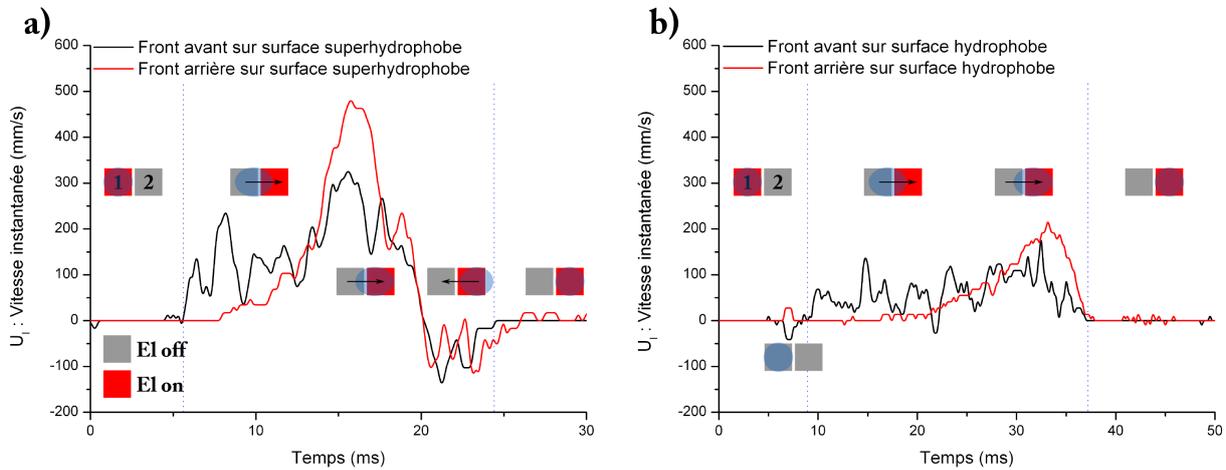


Figure 3.23: Vitesses instantanées U_I des fronts avant (noir) et arrière (rouge) d'une goutte pendant son déplacement sur capot (a) superhydrophobe et (b) hydrophobe. Les tensions d'actuation et temps de commutation sont fixés à 100V et 100ms, respectivement.

Paramétrons maintenant chaque EW-DMF (capot hydrophobe ou superhydrophobe) avec des tensions d'actuation optimales de 100V et des temps de commutation $t_{L_{min}} = 17$ ou 27ms supérieurs aux temps de commutation critiques, en fonction des surfaces. De chaque kymographe obtenu, nous calculons la dérivée $\frac{\delta x}{\delta t}$ des fronts avant et arrière afin de retrouver les vitesses instantanées U_I .

La figure 3.23 illustre la variation des vitesses instantanées en fonction du temps pour un capot (a) superhydrophobe et (b) hydrophobe.

D'un point de vue général pour les deux surfaces :

- Le déplacement se produit d'abord au niveau du front avant de la goutte, tandis que le front arrière reste fixe à 0mm/s.
- Un cisaillement est visible sur la ligne de contact du front avant (oscillation à 1kHz)

- Après une période pendant lequel il reste stationnaire, le front arrière se déplace jusqu'à atteindre une vitesse supérieure à celle du front avant.
- Finalement la goutte a rejoint la deuxième électrode et les vitesses des fronts avant et arrière diminuent à 0mm/s.

Cependant, de ces deux graphiques, nous pouvons observer encore une fois l'importance du mouvement du liquide sur capot superhydrophobe par rapport à celui simplement hydrophobe. Tandis que les vitesses instantanées sur surfaces hydrophobes ne dépasse pas 220mm/s (front arrière), celles-ci sont plus du double sur surfaces superhydrophobes ($U_{I_{\text{arrière}}}(SH) = 462\text{mm/s}$). L'inertie acquis par la goutte la propulse en direction de la troisième électrode. C'est pourquoi, la vitesse instantanée devient négative lors de son déplacement de la troisième électrode vers la deuxième encore active.

3.4.7 Déformation et angles de contact

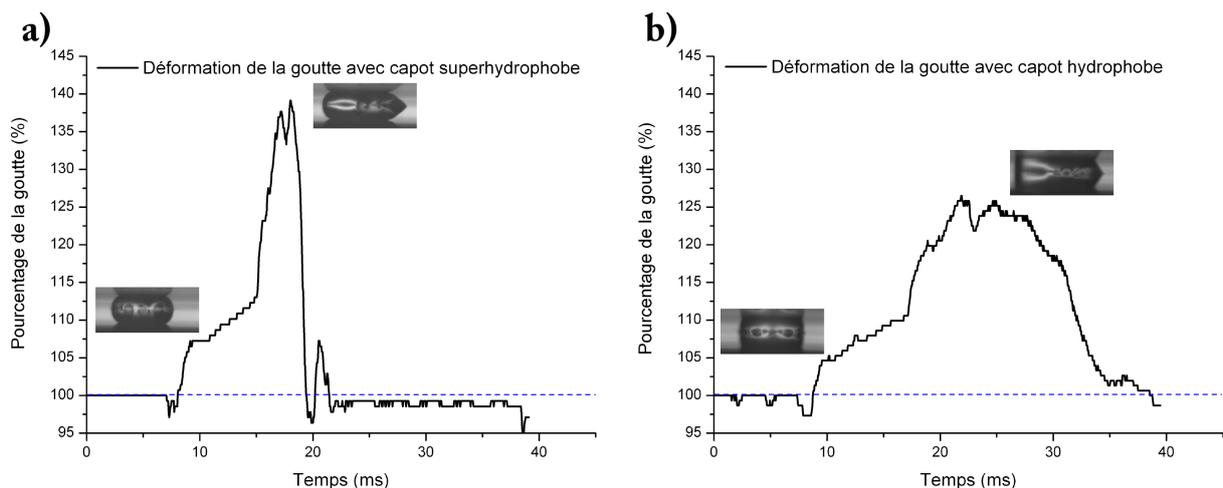


Figure 3.24: Pourcentage de déformation de la goutte en fonction du temps avec l'utilisation d'un capot (a) superhydrophobe, (b) hydrophobe. 100% représente la taille de la goutte à l'origine (électromouillage sur la première électrode) soit 2mm.

Afin de quantifier l'influence des propriétés de mouillabilité du capot sur le déplacement de la goutte, on peut extraire de la figure 3.20 le pourcentage de déformation dans l'axe de déplacement de la goutte pendant son déplacement avec l'utilisation d'un capot superhydrophobe (figure 3.24.a) ou hydrophobe (figure 3.24.b). Plusieurs phénomènes sont remarqués:

- Alors que la première électrode est activée, la goutte mesure 2mm de diamètre (100%).
- La taille de la goutte se réduit pendant un court instant (3ms), temps au cours duquel aucune électrode n'est active. La goutte se rétracte sur la base hydrophobe.

- Lors de l’actuation de la seconde électrode, la goutte se déforme et atteint jusqu’à 26% d’élongation pour un capot hydrophobe et 40% pour un capot superhydrophobe, par rapport à sa taille initiale.
- La durée d’élongation et de rétractation de la goutte est nettement plus courte avec un capot superhydrophobe qu’hydrophobe. Seules les 5 premières millisecondes sont identiques où la goutte commence à s’étaler sur l’électrode. Ensuite, étant moins sujette aux forces de rétention sur capot superhydrophobe, la goutte peut se déformer plus rapidement et avec une plus grande amplitude.

Néanmoins, il ne s’agit que d’observation globale de la goutte. Une caractérisation des angles de contact d’avancée et de reculée permet de mieux comprendre le phénomène.

Ainsi, sur la figure 3.19, la vue de profil suit l’évolution des angles de contact au cours de déplacements sur les surfaces hydrophobes et superhydrophobes. Un programme développé sous le logiciel Matlab calcule alors les angles d’avancée θ_a et de reculée θ_r de la goutte actquée, pour chaque image. Les angles seront mesurés à la fois sur la base hydrophobe (pointillés rouges en figure 3.19) et sur le capot hydrophobe ou superhydrophobe.

Les relevés d’angle de contact effectués au niveau de la ligne triple capot/liquide sont constants à 110° pour les capots hydrophobes et à 160° pour les capots superhydrophobes. L’électromouillage ne modifie les angles qu’au niveau de la base.

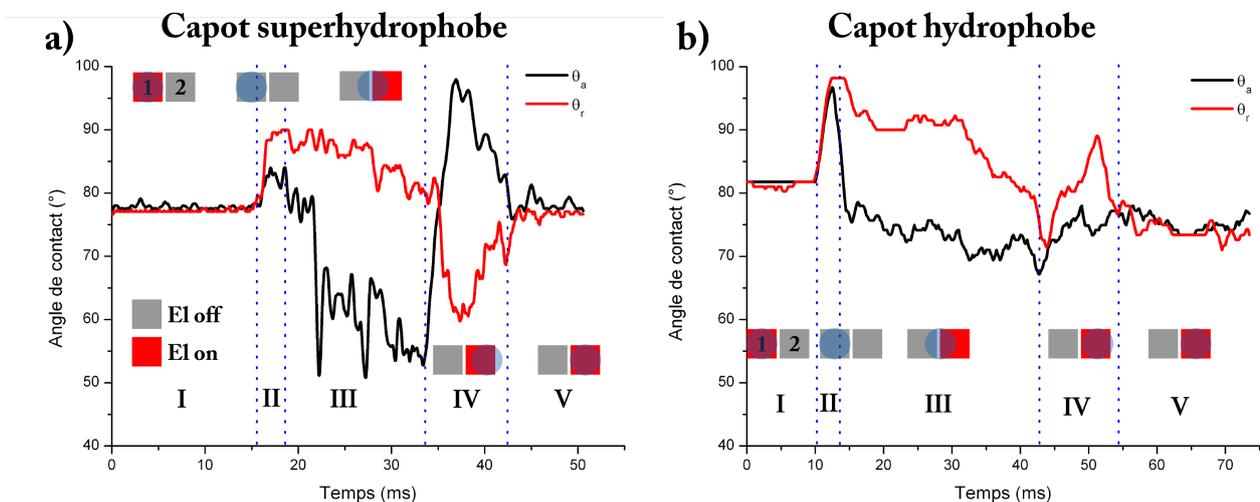


Figure 3.25: Evolution des angles d’avancée θ_a et de reculée θ_r sur la base hydrophobe pendant le déplacement d’une goutte par électromouillage avec un capot (a) superhydrophobe ou (b) hydrophobe.

5 phases distinctes sont observables durant le déplacement du liquide (figure 3.25). **Phase I** : Electrode 1 activée, électrode 2 désactivée ; **Phase II** : Les deux électrodes sont désactivées, pendant 3 ms (influence carte relais) ; **Phase III** : Activation de la seule électrode 2 et la ligne

triple à l'avancée commence à se déplacer ; **Phase IV** : Electrode 2 toujours activée, la goutte se déplace jusqu'à recouvrir toute l'électrode ; **Phase V** : La goutte est immobile sur l'électrode 2 encore activée

Une première observation peut être effectuée concernant l'angle d'avancée avec capot hydrophobe (figure 3.25.b) : Il est quasi constant autour de 75° (effet d'électromouillage) si ce n'est lorsque les 2 électrodes sont désactivées (les angles de contact avant et arrière remonte à 100°). Toujours pour ce même dispositif, l'angle à la reculée diminue en phase III lorsque la goutte migre sur l'électrode 2. La dynamique du déplacement de la goutte entraîne, en phase IV, une augmentation de cet angle de reculée jusqu'à stabilisation de la goutte. Ce phénomène est attribué à un effet d'inertie.

Concernant le capot superhydrophobe (figure 3.25.a), le déplacement diffère notablement. De manière générale, la variation du signal est bien plus importante montrant une plus grande mobilité de la goutte. Lorsque l'électrode 2 est activée (Phase III), l'angle d'avancée diminue fortement jusque 50° (contre 75° pour le plan hydrophobe) tandis que l'angle de reculée reste stable autour de 90° . La phase IV est celle qui présente la plus grande différence selon la propriété du capot. L'inertie de la goutte provoque son déplacement vers la troisième électrode. Le front avant n'est plus actué par la seconde électrode et son angle remonte à 100° , contrairement à l'angle de reculée qui diminue autour de 60° . Là encore, ceci révèle la forte déformation de la goutte, inexistant avec un capot hydrophobe où celle-ci rejoint directement la deuxième électrode.

En comparant ces résultats avec la littérature, des observations similaires avaient été effectuées par Bavière *et al.* (déplacement d'une goutte sur 1 plan), et présentées dans la figure 3.26 [99]. Bien que leur méthode d'actuation soit différentes de la nôtre (la goutte se déplace de façon continue et ne marque pas de temps de pause sur chaque électrode), les mêmes phénomènes sont observables.

Les 2 premières phases de mesure d'angle d'avancée et reculée, correspondent aux phases I, II, et III de nos expérimentations ; La 3^{ème} phase étant interrompue par l'arrêt de la goutte sur la deuxième électrode dans notre dispositif. Concernant, les positions des fronts avant (X_a) et arrière (X_b), les caractéristiques de déformation de gouttes sont comparables à celles en figure 3.20 ; Le seul changement étant que notre goutte s'arrête sur la deuxième électrode contrairement à l'expérience de Bavière *et al.*

L'utilisation de capots superhydrophobes amène à des phénomènes de déplacements beaucoup plus importants qu'avec les capots hydrophobes autant en terme de vitesse que de déformation de goutte (angle de contact et ligne de base). Leurs propriétés « *rolling-ball* », sans aucune friction entre le liquide et la surface, permet à la goutte de se déplacer plus librement (vitesses accrues), de se déformer sans contraintes (+40% de sa taille d'origine), et d'atteindre des angles

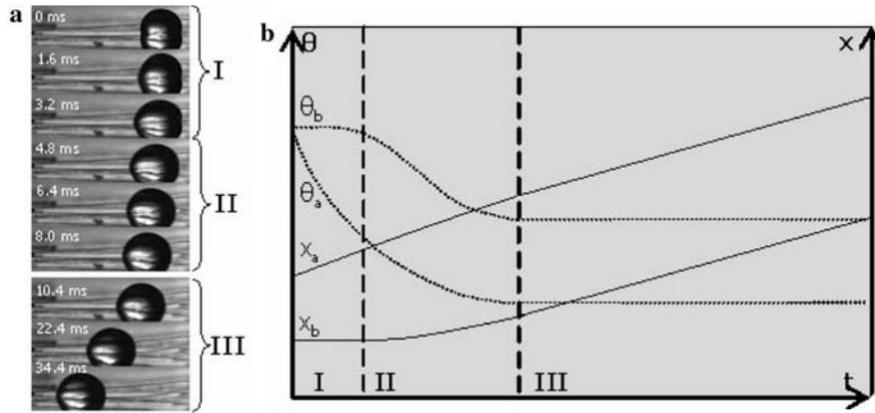


Figure 3.26: (a) Photos d'un déplacement de goutte par EWOD dans une configuration 1 plan (la vitesse de goutte est estimée à 80mm/s). (b) Evolution des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_b ainsi que la position des bords de gouttes avant X_a et arrière X_b [99].

de contact plus faibles ($\sim 50^\circ$ d'angle de contact minimal sous actuation¹⁰). Contrairement aux capots hydrophobes, les forces d'hystérésis ou de rétention sont insignifiantes.

3.4.8 Ondulation et contraintes de cisaillement

Nous avons observé en figure 3.23, lors de la mesure des vitesses instantanées, des oscillations à la ligne triple liquide/base. Celles-ci sont provoquées par la fréquence d'actuation (1kHz) du signal EWOD et ont été mises en évidence par de nombreux groupes lors de la caractérisation en électromouillage statique par caméra rapide [41, 103, 104].

Ainsi, en se rapprochant de la ligne de contact liquide/base mais aussi liquide/capot, la figure 3.27 illustre la propagation de ces ondes.

Ces ondulations amènent alors à des forces de cisaillement au niveau de la ligne triple liquide/capot lors du mouvement de la goutte. Ces contraintes de cisaillement, notées τ , sont définies par la différence de vitesse du liquide entre la ligne triple et une distance y proche paroi perpendiculaire à la direction de déplacement. τ est déterminée par l'équation 3.14 :

$$\tau = \mu \frac{\delta U_I}{\delta y} \quad (3.14)$$

Avec la viscosité $\mu = 10^{-3} \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\delta y = 60 \mu\text{m}$ (distance de 4 pixels), et δU , la différence des vitesses instantanées proche paroi. τ atteint une valeur maximale :

- Pour un capot hydrophobe, $\tau_{H_{max}} = 0.18 Pa$,
- Pour un capot superhydrophobe, $\tau_{SH_{max}} = 76 Pa$.

L'oscillation au bord de goutte est totalement atténuée pour les surfaces hydrophobes et

¹⁰. La goutte est encapsulée, les angles mesurés ne coïncident pas avec ceux caractérisés dans un système 1D.

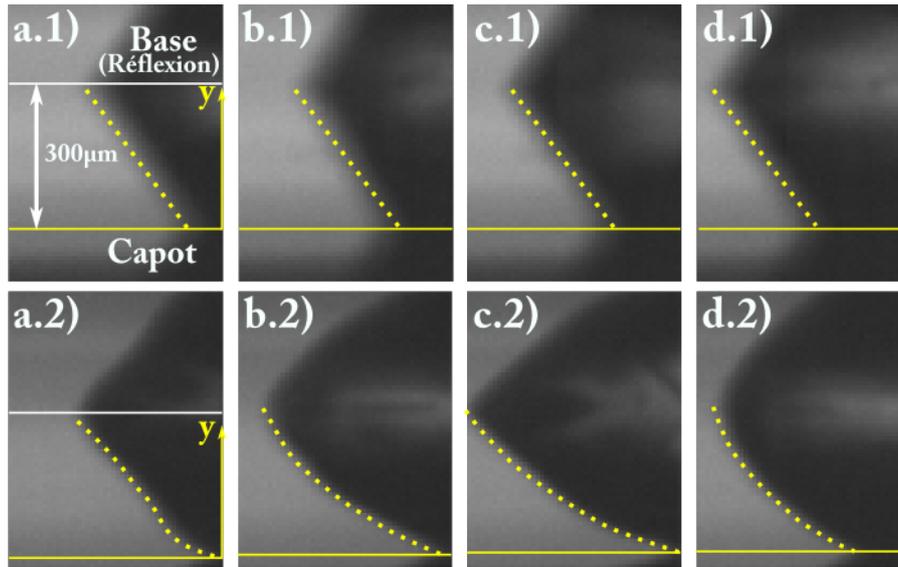


Figure 3.27: (1) Photos de profil zoomées sur le front avant d'une goutte pendant son déplacement sous EWOD avec un capot hydrophobe. Les ondulations sont atténuées rapidement et le profil de la goutte reste identique durant son mouvement. (2) Mêmes photos mais avec un capot superhydrophobe. Les ondulations ne sont plus atténuées et le profil de la goutte n'est pas constant lors de son transport impliquant une contrainte de cisaillement élevée.

apporte une faible valeur de cisaillement constante et similaire à ce que la littérature décrit avec des valeurs $< 1Pa$ dans un canal microfluidique [105].

Au contraire, pour un capot superhydrophobe, ces oscillations se propagent jusqu'à la ligne triple capot/liquide, provoquant une forte valeur de cisaillement. Les propriétés de ces surfaces couplées à l'électromouillage montrent des caractéristiques particulières comparativement aux surfaces hydrophobes. Nous détaillerons alors dans le chapitre 4, dédié aux applications microfluidiques, que l'on peut tirer parti de telles valeurs de cisaillement.

3.4.9 Conclusion

Nous avons caractérisé un système EW-DMF 2D discret pour les différentes opérations microfluidiques, à savoir, **le transport**, **la création** et **le mélange** de gouttes. L'introduction de capots superhydrophobes amène plusieurs avantages : Les tensions d'actuation et vitesses de déplacement de gouttes ont été améliorées de l'ordre de 30% comparées à celles avec capots hydrophobes. La réduction des forces de rétention au niveau de la contre-électrode favorise alors le mouvement de gouttes. Nous avons également observé que les oscillations en bord de goutte, générées par la fréquence d'actuation du signal EWOD, amenaient à des contraintes de cisaillement élevées au niveau de la contre-électrode superhydrophobe (contrairement aux surfaces hydrophobes où ces oscillations sont nettement atténuées). L'insertion d'accès capillaires sur ces surfaces, permet non seulement de s'affranchir de zones d'ancrage – favorisant le piégeage

des gouttes – mais aussi de combiner deux techniques microfluidiques (continue et digitale) au sein d'un même composant.

3.5 Vers un microsystème EW-DMF 1 plan superhydrophobe

Nous avons montré dans la partie précédente que l'utilisation de surfaces superhydrophobes apportait des déplacements plus aisés de gouttes. De plus, dans le chapitre 2, nous avons caractérisé certaines surfaces superhydrophobes où l'électromouillage réversible complet est possible (ex. NW_{25}^{25}). L'intégration de ce type de structure sur la base peut laisser penser qu'une réduction conséquente des forces de rétention est possible, diminuant par la même occasion la tension minimale d'actuation V_{min} . Cependant, nous verrons qu'il est difficile d'intégrer technologiquement ces nanostructures tout en conservant des propriétés adéquates pour les matériaux nécessaires à l'EWOD (diélectrique et électrodes conductrices). Les étapes technologiques adoptées pour la réalisation des bases des microsystèmes 2 plans ne peuvent pas s'appliquer dans notre approche. En effet, la température de croissance des nanostructures étant de 500°C , la couche diélectrique actuellement utilisée (*SU-8 Microchem* – $2\mu\text{m}$) n'est pas adaptée. Il est donc nécessaire de modifier le matériau diélectrique pour un autre résistant à ces températures. Le microsystème EW-DMF 1D est réalisé à partir d'un masque (figure 3.28.a) présentant des électrodes linéaires de dimensions variables (4 et 1mm^2) et d'un masque pour la ligne de masse ($100\mu\text{m}$ de largeur).

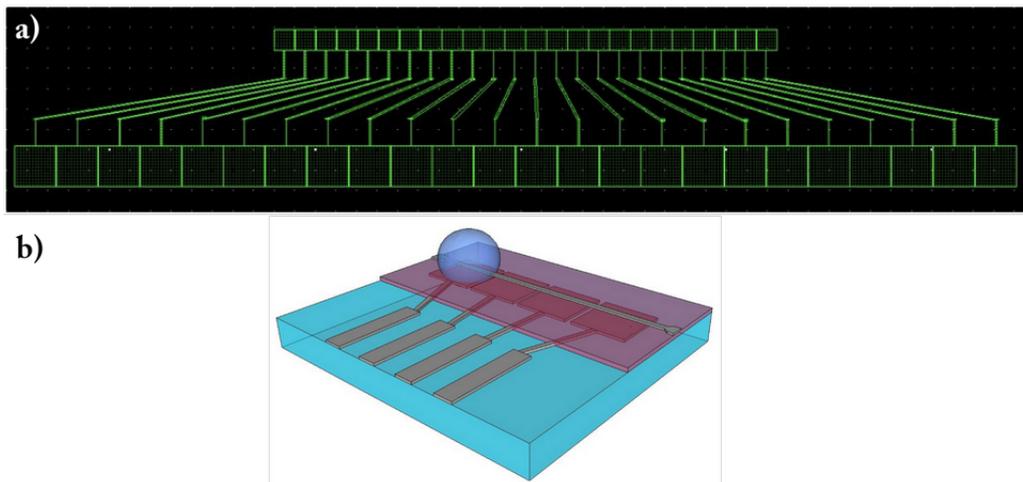


Figure 3.28: Schéma du dispositif EWOD avec la ligne de masse sur le diélectrique (en contact avec la goutte d'EDI).

Concernant la position de cette ligne de masse, une étude récente menée par Abdelgawad *et*

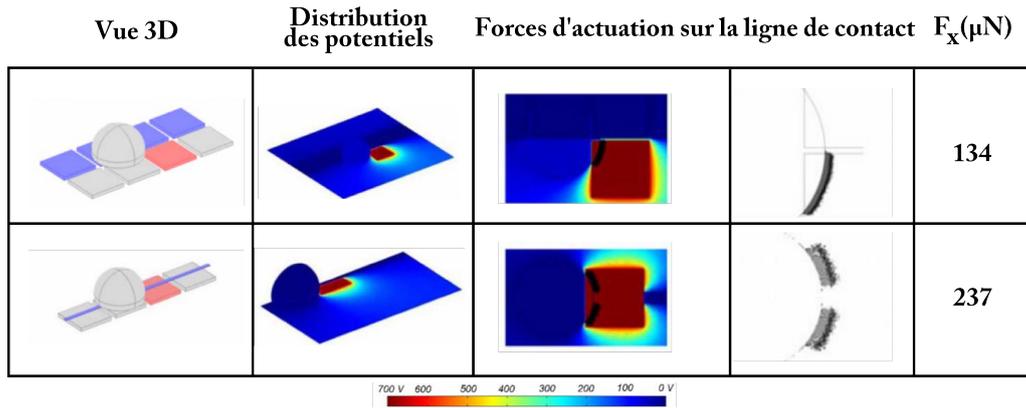


Figure 3.29: Résultats des modélisations numériques pour les deux configurations d'électrodes avec la ligne de masse (en bleu sur la vue 3D) sous la couche diélectrique ou en contact direct avec la goutte. Les couleurs représentent le potentiel électrique et les forces d'actuation sont illustrées en 4^{ème} colonne [106].

al. a montré que l'intensité du champ électrique est plus élevée lorsque la goutte est en contact direct avec la ligne de masse (figure 3.29) [106]. Cette configuration est alors retenue et la ligne de masse se positionne au-dessus du diélectrique (figure 3.28.c).

Des tests préliminaires¹¹ de différents diélectriques ont été effectués avant croissance de nanofils afin de vérifier d'une part que le déplacement de gouttes à des tensions minimales est effectivement possible et, d'autre part, leur tenue à hautes températures (pour la fabrication de la nanostructure à 500°C).

3.5.1 Electrodes en polysilicium dopé, diélectrique haute température

Une première structure d'électrodes 1D proposée est réalisée par procédé hautes températures. Le principe repose sur l'utilisation de polysilicium fortement dopé en phosphore, pour les électrodes (annexe A.4), et d'oxyde de silicium pour la couche diélectrique (annexe A.5) suivant les étapes de fabrication (figure 3.30).

Cependant, les tests du diélectrique effectués avant l'étape (6) ont montré la présence de courants de fuites inter-électrodes. Ceux-ci peuvent être expliqués par la diffusion des dopants du silicium polycristallin dans l'oxyde thermique suite à l'étape (5) à fort budget thermique à 1100°C. Il paraît donc nécessaire de réduire le budget thermique et d'utiliser une technologie PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) pour isoler les électrodes entre elles mais aussi la ligne de masse.

11. Il s'agit là de quantifier la tension de claquage de chaque diélectrique étudié pour une géométrie d'électrode spécifique. Aucune mesure en C(V) n'a été opérée.

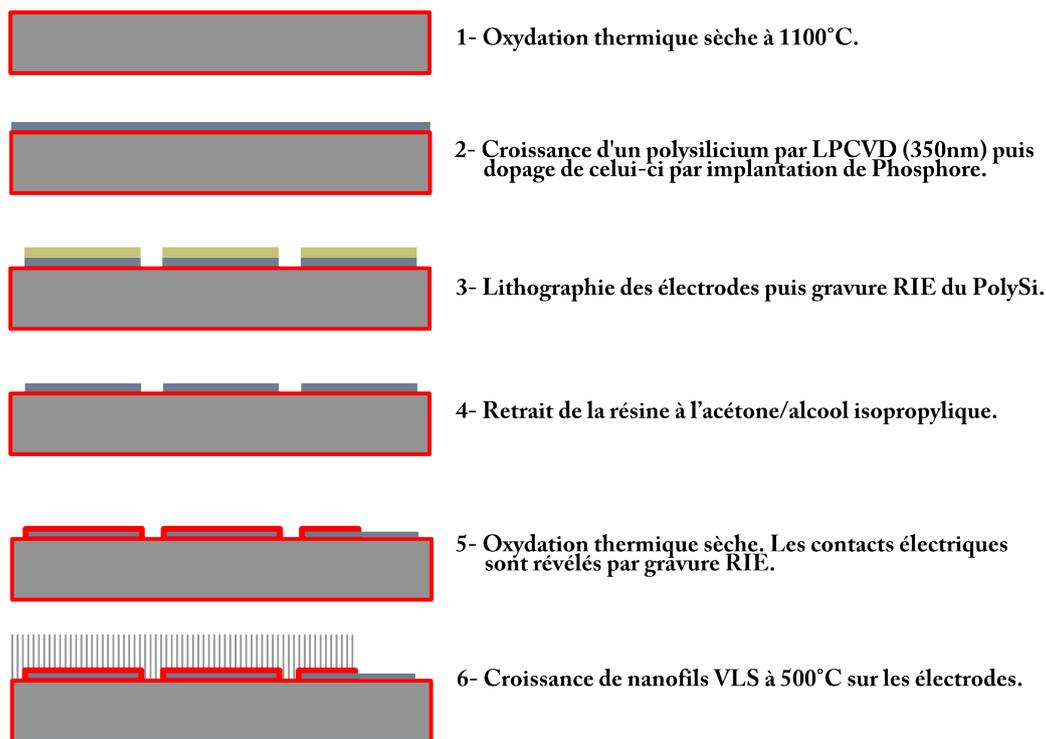


Figure 3.30: *Etapes de fabrication des électrodes superhydrophobes par polysilicium dopé. Le diélectrique utilisé est un oxyde thermique.*

3.5.2 Electrodes métalliques, diélectrique basse température

Contrairement à la configuration précédente, les électrodes sont réalisées sur un substrat de verre 1737 (Corning¹²) compatible avec le procédé de fabrication des nanofils à 500°C. De même, les électrodes et ligne de masse sont composées de nickel dont la température de fusion est égale à 1454°C. Deux couches de diélectriques basses températures ont alors été déposées par PECVD (Annexe A.3) :

- **Nitruure 1** : Déposé à 300°C.

Matériau	Gaz1	Gaz2	Gaz3	Puissance	Pression	Temps
Si_xN_y	SiH_4 / 500sccm	NH_3 / 100sccm	N_2 / 240sccm	10W (HF)	1000mT	20'

Tableau 3.2: *Condition de dépôt de 350nm de Nitruure 1 par PECVD.*

- **Nitruure 2** : Déposé à 200°C et retenu pour ces hautes tensions de claquage [107, 108].

Les tests de claquage de chaque diélectrique ont été réalisés entre les motifs d'électrodes et la ligne de masse. La figure 3.31 montre alors que le nitruure 1 possède une tension de claquage (~70V) 2 fois plus faible que le nitruure 2 (~150V) dans cette configuration (attention toutefois,

¹². Document pdf : <http://www.verreonline.fr/encyclopedie/doc/hist2-Richet.pdf> Consulté le 14/09/10

Matériau	Gaz1	Gaz2	Gaz3	Puissance	Pression	Temps
Si_xN_y	SiH_4 / 360sccm	NH_3 / 20sccm	N_2 / 240sccm	10W (HF)	1000mT	15'

Tableau 3.3: Condition de dépôt de 350nm de Nitrure 2 par PECVD.

cette mesure ne caractérise pas totalement la qualité du diélectrique, mais nous donne une estimation de son futur comportement sous électromouillage).

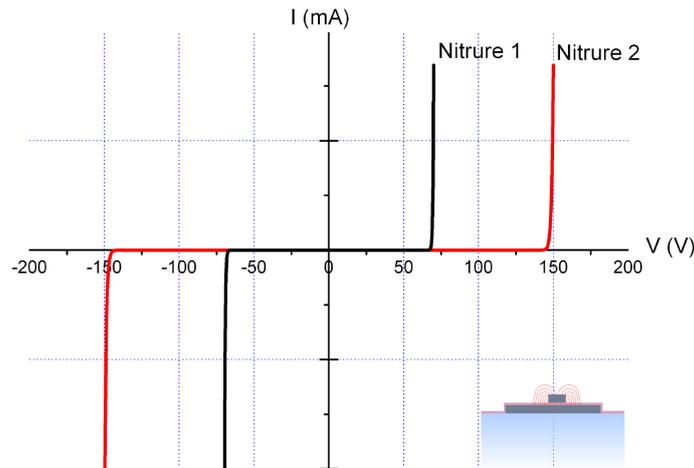


Figure 3.31: $I(V)$ sur les nitrures 1 (noir) et 2 (rouge) ($\lambda = 350nm$). Les tensions de claquage de chaque diélectrique est de 70V et 150V, respectivement, pour notre configuration d'électrode.

Cependant, aucun déplacement de gouttes en configuration 1D n'a pu être effectué sur les bases réalisées avec le Nitrure 1. Une hypothèse peut être émise sur la porosité de ce matériau ; Combinées à une électrode liquide, les tensions de claquage sont réduites et un effet d'électrolyse se produit avant même le mouvement de la goutte.

Pour le nitrure 2, les tests de déplacement en configuration 1D ont été concluants avec des tensions d'actuation de l'ordre de 31.25V (électrodes de $1mm^2$) ou 63V (électrodes de $4mm^2$) et des vitesses mesurées à 100mm/s (figure 3.32).

La base a également été utilisée en système 2D comprenant une contre-électrode superhydrophobe. Le tableau 3.4 récapitule les tensions d'actuation et vitesses de gouttes pour chaque configuration.

Le nitrure 2 est ainsi adapté pour des déplacements par électromouillage avec des tensions d'actuation plus faibles que pour la SU-8. Cependant, nous remarquons que ce diélectrique semble se charger au fur et à mesure de son utilisation. Il est alors nécessaire d'augmenter progressivement la tension d'actuation pour obtenir le déplacement de goutte. Après un nombre important d'expérimentations, des phénomènes d'électrolyse se produisent et la base devient

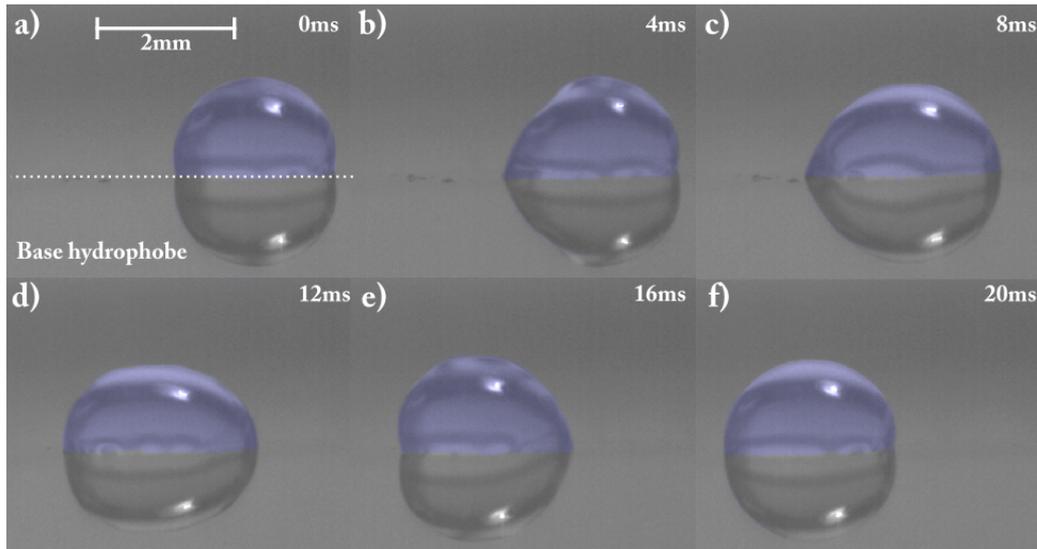


Figure 3.32: Photos de déplacement d’une goutte de $6\mu\text{l}$ avec le système EW-DMF 1D. La vitesse de déplacement est mesurée à 100mm/s .

	1D		2D
Taille d’électrodes	1mm^2	4mm^2	4mm^2
Volume de goutte	$2\mu\text{l}$	$6\mu\text{l}$	$1\mu\text{l}$
V_{min} @ 1kHz	31V	63V	45V
Vitesse maximale U_{Gmax}	100mm/s	100mm/s	160mm/s
Temps de fonctionnement (évaporation de la goutte)	5 min	✘	15 min

Tableau 3.4: Tableau récapitulatif de déplacement de gouttes avec le système EW-DMF 1D ou 2D (avec capot superhydrophobe).

inutilisable.

De plus, afin de simuler la croissance de nanofils, un recuit à 500° pendant 1 heure sous flux d’azote a été réalisé. L’observation de la base après recuit a montré sa destruction par « décollement » de la couche de nitrure, provoquée par la relaxation des forces de contrainte durant les étapes d’échauffement et de refroidissement (figure 3.33). Par conséquent, des courants de fuite apparaissent entre les contacts inter-électrodes rendant les bases inexploitable.

Afin d’éviter la relaxation rapide du nitrure – et ainsi, les phénomènes de fissuration – une solution proposée serait d’effectuer une montée et descente en température progressive (3h pour chaque étape) lors de la croissance de nanofils.

Une autre solution envisagée serait d’utiliser des diélectriques High-K tels que l’ Al_2O_3 ou le HfO_2 . Ce dernier peut alors être déposé par pulvérisation à 500°C . D’ailleurs, une étude récente démontre sa tenue à haute température ainsi qu’une importante rigidité diélectrique [109]. Il serait alors intéressant de déposer un tel diélectrique sur nos motifs d’électrodes avant croissance

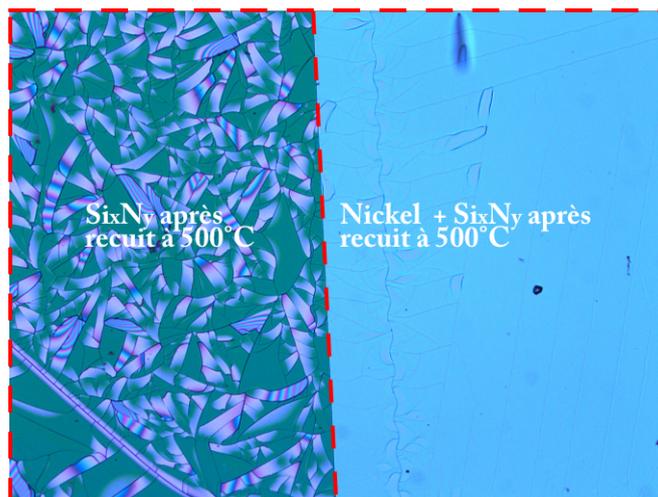


Figure 3.33: Fissuration du nitrure 2 due à la relaxation des contraintes/tensions après le recuit à 500°C pendant 1 heure.

de nanofils. Ces études technologiques dépassent le cadre de ce travail de thèse.

3.5.3 Conclusion

A ce jour, il n'a pas été possible de synthétiser des nanofils de silicium directement sur une base d'électromouillage. En effet, des courts-circuits subviennent entre électrodes après l'insertion du substrat dans le four nécessaire à la croissance des nanostructures. Cependant, les expérimentations sur différents diélectriques ont réduit les tensions d'actuation pour le déplacement de gouttes. Aussi, l'étape ultérieure serait de se rapprocher de dépôts de diélectriques High-K. Ceux-ci permettraient d'une part de réduire considérablement les tensions d'actuation mais également de pouvoir faire croître les nanostructures.

3.6 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre l'intégration de la technologie EWOD, par l'intermédiaire de réseaux d'électrodes, dans un système microfluidique digital. Ces dispositifs EW-DMF réalisent les différentes opérations microfluidiques telles que le transport, le mélange ou la création de gouttes. Nous avons développé un nouveau système innovant EW-DMF 2D discret incluant des surfaces superhydrophobes en tant que contre-électrode. Ce dispositif est composé d'une base – jusque 96 électrodes individuellement adressables recouvert d'une couche diélectrique et d'un dépôt hydrophobe – et d'une contre-électrode conductrice hydrophobe ou superhydrophobe. Après avoir détaillé les différents éléments (Programme LabView, GBF, carte relais, caméras) composant le système complet, la caractérisation microfluidique du dispositif

EW-DMF a été effectuée pour chacune des contre-électrodes.

L'intégration de ces surfaces superhydrophobes donne alors à notre système microfluidique des propriétés remarquables par rapport aux dispositifs classiques (avec capots hydrophobes) telles que :

- Des tensions minimales de déplacement réduites de 30%.
- Des vitesses moyennes de gouttes supérieures de 30%.
- Des vitesses instantanées plus importantes (jusqu'à 460mm/s pour un capot superhydrophobe contre 220mm/s pour un capot hydrophobe).
- Une déformation de goutte de grande amplitude (+40% de la taille initiale de goutte, contre +26% avec un capot hydrophobe) amenant à une modulation des angles de contact de 50° contre 20° avec capot hydrophobe).
- Des contraintes de cisaillement proche paroi élevées (jusqu'à 76Pa contre 0.18Pa avec capot hydrophobe).

Il n'existe, à notre connaissance, aucun autre exemple d'adaptation de surfaces nanostructurées superhydrophobes dans des dispositifs EW-DMF.

Cependant, l'usage de ces surfaces est limité à la contre-électrode. En effet, les étapes technologiques permettant l'incorporation de nanostructures favorisant un électromouillage réversible sur la base se sont révélées incompatibles avec les procédés utilisés actuellement. En effet ces surfaces nécessitent une croissance par procédé VLS de nanofils de silicium nécessitant un fort budget thermique (>500°C). L'étude de différents diélectriques (SiO_2 , Si_xN_y) n'a pas permis de proposer une solution à cette intégration.

Le chapitre suivant détaille les applications développées dans le cadre de cette thèse au moyen du dispositif caractérisé précédemment, à savoir un système EW-DMF 2D avec une contre-électrode superhydrophobe. Les propriétés intrinsèques de ces surfaces (autonettoyante, déperlante) seront alors mises en avant.

4. EWOD et surfaces superhydrophobes : Applications Lab-On-Chip

Sommaire

4.1	Introduction	126
4.2	Intégration des systèmes LOC pour la collecte de particules	127
4.3	Microfluidique digitale pour le nettoyage de surfaces contaminées	129
4.3.1	Caractéristique du système	129
4.3.2	Surfaces employées	130
4.3.3	Méthode de dépôt de particules	130
4.3.4	Particules déposées	131
4.3.5	Liquides employés	132
4.3.6	Collecte de particules, protocole expérimental	132
4.3.7	Nettoyage des surfaces	134
4.3.8	Nombre de passage et redéposition	136
4.3.9	Déplacement manuel, contraintes de cisaillement	137
4.3.10	Conclusion	137
4.4	Intégration des systèmes EW-LOC à la spectrométrie de masse	138
4.4.1	Spectrométrie de masse: Principe de fonctionnement	138
4.4.2	Liquides biologiques et contaminations	142
4.4.3	Intégration EW-LOC et analyses MALDI-MS	144
4.4.4	Conclusion	146
4.5	Microfluidique digitale pour détection par fluorescence	147
4.5.1	Réalisation de plots superhydrophiles	147
4.5.2	Description du peptide fluorescent	148
4.5.3	Méthode de déplacement et caractérisation	148
4.5.4	Variation de la concentration	150
4.5.5	Variation du temps d'interaction liquide/surface	151
4.5.6	Limitation du nombre de déplacements	152
4.5.7	Conclusion	153
4.6	Microfluidique digitale pour analyse DIOS-MS	154
4.6.1	Méthode de déplacement et de caractérisation	155
4.6.2	Analyse DIOS-MS sans étape de rinçage	156
4.6.3	Analyse DIOS-MS avec étape de rinçage	156
4.6.4	Discussion	157
4.6.5	Conclusion	160
4.7	Conclusions	161

4.1 Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre précédent un système microfluidique digital discret original par l'emploi de surfaces superhydrophobes, augmentant les performances du dispositif initial (par rapport à l'utilisation de surfaces hydrophobes) en terme de vitesses de déplacement, tensions d'actuation, et contraintes de cisaillement. Le liquide en mouvement est alors moins sujet aux forces de frictions et d'hystérésis. Aussi, nous reprenons ce même dispositif EW-DMF 2D et l'intégrons dans une optique de laboratoire sur puce EW-LOC (*Lab-On-Chip by Electrowetting*) pour deux applications distinctes : La collecte de particules et l'analyse de liquides biologiques par spectrométrie de masse. Au-delà de la simple application « laboratoire sur puce », ces deux thématiques ont été abordées afin d'étudier les propriétés intrinsèques communément admises des surfaces superhydrophobes :

1. Le déplacement de **liquides non chargés** pour la collecte et la concentration de biomolécules, déposées sur des surfaces contaminées. Dans ce cas, les propriétés « auto-nettoyantes » des surfaces superhydrophobes sont mises en avant.
2. Le déplacement de **liquides chargés** de molécules pour leur détection et analyse localisées, par fluorescence et spectrométrie de masse. Dans ce cas, la limitation de l'adsorption non-spécifique des surfaces texturées sera mise à profit.

Ce travail a été entrepris dans le cadre de deux contrats et a fait l'objet de plusieurs collaborations avec des laboratoires nationaux et internationaux.

Le projet concernant la collecte de particules par EWOD a été financé par le laboratoire anglais DSTL (*Defence Science and Technology Laboratory*). La contamination des surfaces a été réalisée par l'équipe « Fluid Dynamics and Indoor Dispersion » (département détection) du laboratoire du DSTL (*Defence Science and Technology Laboratory*) sous la responsabilité de Monsieur Timothy Foat, Directeur de l'unité et de Monsieur Stephen Parry, Chercheur dans la même unité. Les expérimentations avec bioparticules ont été effectuées au laboratoire de l'INRA (*Institut National de la recherche Agronomique*) sous la direction de Mme Christine Faille, Directeur d'unité de la structure « Processus aux Interfaces et Hygiène des Matériaux ». Enfin l'ensemble des expérimentations, des caractérisations et des interprétations ont été effectuées en collaboration avec Mr Martin Jonsson-Niedziolka, post-doctorant dans le groupe BioMEMS durant 6 mois.

Le projet concernant le couplage EWOD et spectrométrie de masse fait partie du projet européen Nanobe (FP7, 2008-2012) sur le suivi de bio process. La détection de biomolécules a été effectuée au sein du laboratoire de l'IBL (*Institut Biologique de Lille*) sous la responsabilité de Monsieur Oleg Melnyk, Directeur du groupe « Chimie des Biomolécules », et de Monsieur Hervé Drobecq, Assistant ingénieur à l'Université de Lille 2. Une partie des caractérisations en

masse ont été effectuées en collaboration avec Mme Gaëlle Piret-Offranc du laboratoire de l'IRI lors de son travail de thèse (2006-2009).

4.2 Intégration des systèmes LOC pour la collecte de particules

Le contrôle environnemental nécessite une approche de plus en plus sensible pour le diagnostic précis de la pollution de l'air ou des sols. C'est pourquoi, la mise en place de détecteurs de polluants aide à réduire les risques d'exposition pour une population donnée. Cette pollution provient des particules les plus communes (ex. pollens, cendres, fibres, etc.) jusqu'aux agents pathogènes les plus dangereux (ex. micro-organismes, virus, bactéries, etc.). Cependant, les systèmes de collecte actuellement disponibles présentent divers inconvénients tels que :

- Des taux de concentration en particules modérés,
- Des équipements lourds et consommateurs en énergie,
- La difficulté à intégrer des systèmes d'identification de particules.

Les systèmes *Lab-On-Chip* ou LOC ont prouvé leur potentiel dans de nombreuses applications y compris dans le contrôle environnemental [110, 111].

Ainsi, la littérature présente différents systèmes microfluidiques regroupant la collecte de particules par filtration ou techniques électrostatiques.

Fair *et al.* ont été les premiers à exposer un dispositif EW-LOC intégrant un système de ramassage de particules dans une optique microfluidique digitale [112]. Des particules volatiles, déposées par impact sur une base comprenant des électrodes, sont collectées puis concentrées par une goutte de solvant déplacée par électromouillage. Cependant, ce système comprend un équipement lourd et spécifique nécessaire aux étapes de déposition et les échantillons de particules sont collectés par leur dissolution dans la goutte de solvant.

Desai *et al.* ont montré une collecte de microparticules par force électrostatique (basée sur les systèmes de transport par diélectrophorèse) avec une efficacité de l'ordre de 90% [114] pour des particules de 5 à 10 μm . Cependant, les auteurs ont eu besoin de recourir à des combinaisons entre une bonne épaisseur de diélectrique, la géométrie des électrodes et le type de diélectrique.

Plus tard, Zhao et Cho ont proposé un système de ramassage de particules en combinant un filtre membranaire dans lequel des électrodes de déplacement par EWOD sont positionnées [113, 115]. Cependant, leur microsystème présente des étapes technologiques complexes et coûteuses. En outre, les auteurs affichent des résultats de collecte sur surfaces planes (recouvertes d'une couche hydrophobe de Téflon) et mentionnent seulement la possibilité d'utilisation de leur membrane pour des aspects de filtration au sein de la structure. Les particules testées sont des

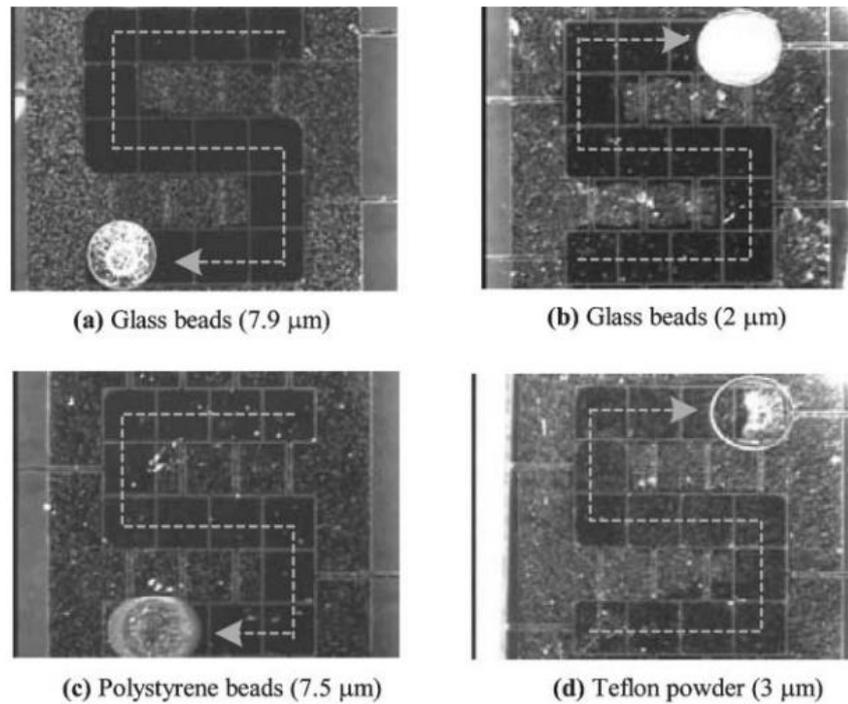


Figure 4.1: Photos de la collecte de billes de polystyrène ou silice par une goutte d'eau déplacée par électromouillage [113].

billes de silice, de polystyrène hydrophiles ou rendues hydrophobes, et des particules de Téflon (PTFE, *Poly(tetrafluoroéthylène)*), ayant des diamètres entre 2 et $8\mu m$. L'efficacité de collecte est de 68.7% pour les particules de Téflon ($\sim 3\mu m$), 93.3% pour les billes de polystyrène ($7.5\mu m$) et jusqu'à 98.7% pour celles en silice (figure 4.1). Aucune expérimentation n'a été menée sur de réelles particules biologiques.

Tan *et al.* ont proposé la collecte et la concentration de particules par ondes acoustiques de surface (*SAW : Surface Acoustic Waves*) [116]. Ils ont montré que les résultats obtenus avec le ramassage de particules de polystyrène et de mélanine (16-55% d'efficacité de collecte) ne peuvent pas être rapprochés de l'étude de collecte de micro-organismes biologiques (45-68% pour le pollen et 61-70% pour la bactérie *Escherichia coli*).

Plus récemment encore, Bushan *et al.* ont étudié l'interaction entre l'impact de gouttes, représentant une pluie artificielle, et des particules de *SiC* (dimensions $1-15\mu m$) déposées sur différentes surfaces hydrophiles, hydrophobes, et **superhydrophobes** (figure 4.2) [117]. Les meilleurs résultats de nettoyage étaient visibles sur les surfaces superhydrophobes présentant de faibles adhésions et faibles hystérésis (expliqué en Chapitre 1).

En reprenant ces dernières expérimentations, il est clair que certains points restent encore à explorer afin d'augmenter encore l'efficacité de collecte de particules dans les systèmes microfluidiques intégrés. Les systèmes de déposition doivent être aussi simples que possible pour

leur intégration dans les structures microfluidiques et l'étude de collecte doit couvrir une large gamme de particules allant de microorganismes au bioparticules. C'est pourquoi, nous proposons dans ce travail de recherche, le déplacement de gouttes non chargées (pures) par notre système EW-LOC dans une optique de collecte de particules. Ainsi, nous observerons l'interaction liquide/surface contaminée avec différents capots hydrophobes ou superhydrophobes. L'originalité de cette caractérisation consiste là encore, à optimiser le ramassage d'une variété de particules par l'intégration de surfaces superhydrophobes dans notre dispositif.

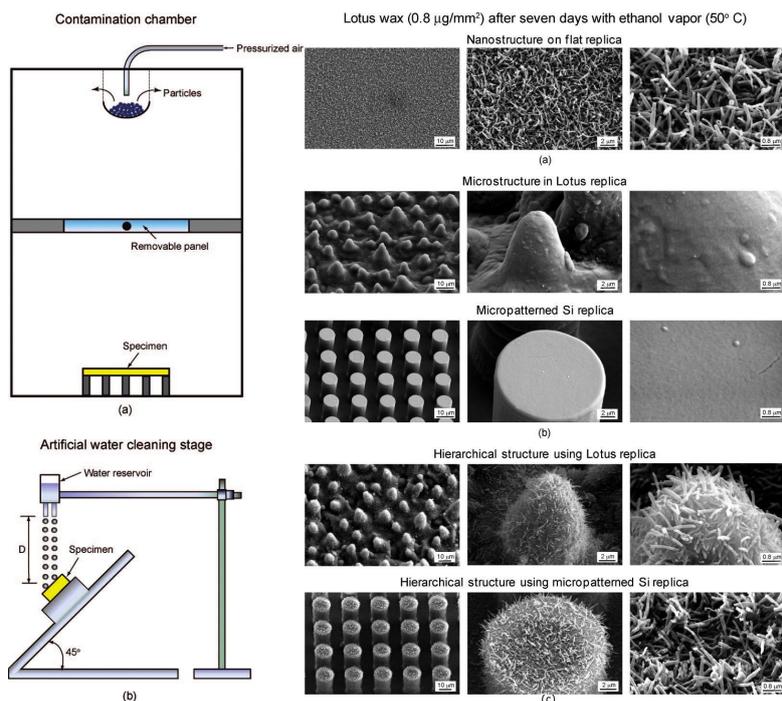


Figure 4.2: Schéma (à gauche) du banc de dépôt de particules et d'impact de gouttes. A droite, images MEB des différentes surfaces nano, micro et micro-nanostructurées [117].

4.3 Microfluidique digitale pour le nettoyage de surfaces contaminées

4.3.1 Caractéristique du système

Nous reprenons le même système EW-DMF décrit dans le chapitre précédent pour déplacer les liquides ; La contre-électrode étant, dans cette étude, composée d'une surface hydrophobe ou superhydrophobe préalablement contaminée par différentes particules (figure 4.3).

Le ramassage de particules s'effectue par le mouvement de la goutte en contact avec la contre-électrode. Nous étudions alors l'interaction du liquide/surface avec une complexité supplémentaire : La contamination des surfaces par différentes particules.

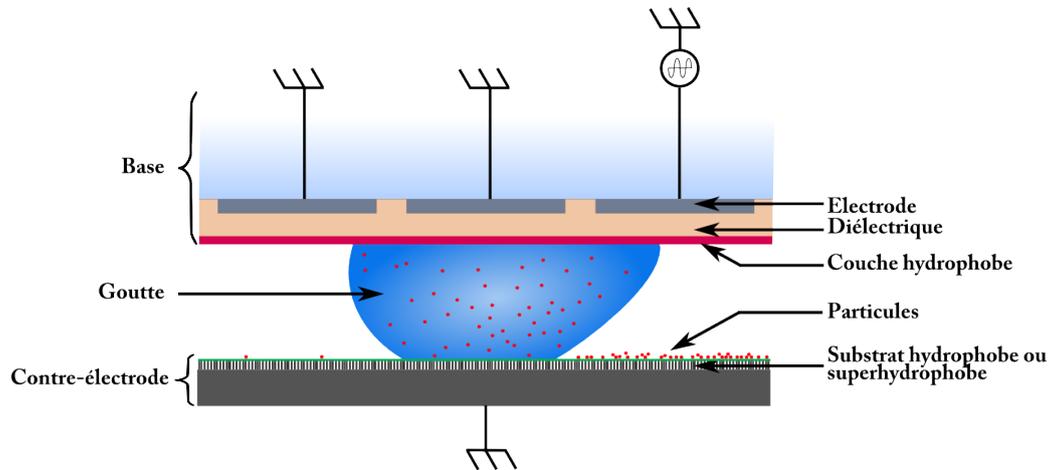


Figure 4.3: Schéma de principe de la collecte de particules par déplacement de liquides par EWOD. La contre-électrode est soit hydrophobe soit superhydrophobe polluée par différentes particules.

4.3.2 Surfaces employées

Nous reprenons les deux mêmes types de surface réalisés sur silicium pour les expérimentations de collectes de particules :

- Hydrophobes par enduction de Cytop[®] (voir la section 3.3.2 du chapitre 3).
- Nanostructurées par gravure chimique assistée par métal rendues superhydrophobes par dépôt d'OTS (voir la section 3.3.3 du chapitre 3).

4.3.3 Méthode de dépôt de particules

La précipitation des particules sur les différentes surfaces a été effectuée au sein du laboratoire du DSTL sous la direction de Mr Timothy Foat, directeur de l'unité « Fluid Dynamics and Indoor Dispersion ». La figure 4.4 présente le schéma de fonctionnement de précipitation électrostatique des particules. Un aérosol est généré par nébulisation de solutions contenant les microorganismes, billes, ou protéines ; Ce processus transmet une faible charge positive ou négative au nuage de particules. L'aérosol chargé passe alors dans une chambre de conditionnement ; Les molécules d'eau s'évaporent laissant ainsi les particules sèches. Une différence de potentiel de -1000V est appliquée sur la contre-électrode (hydrophobe ou superhydrophobe) du dispositif EW-LOC et le nuage de particules est acheminé à travers un précipitateur électrostatique au moyen d'une pompe reliée en sortie. Une partie des charges positives contenues dans l'aérosol sont alors précipitées sur la contre-électrode. L'aérosol restant passe alors à travers le précipitateur et un spectromètre (*Grimm, Portable Aerosol Spectrometer 1.109*¹) mesure en temps réel le flux sortant de particules.

1. Site web : <http://dustmonitor.com/Research/1109.htm> consulté le 16/09/10

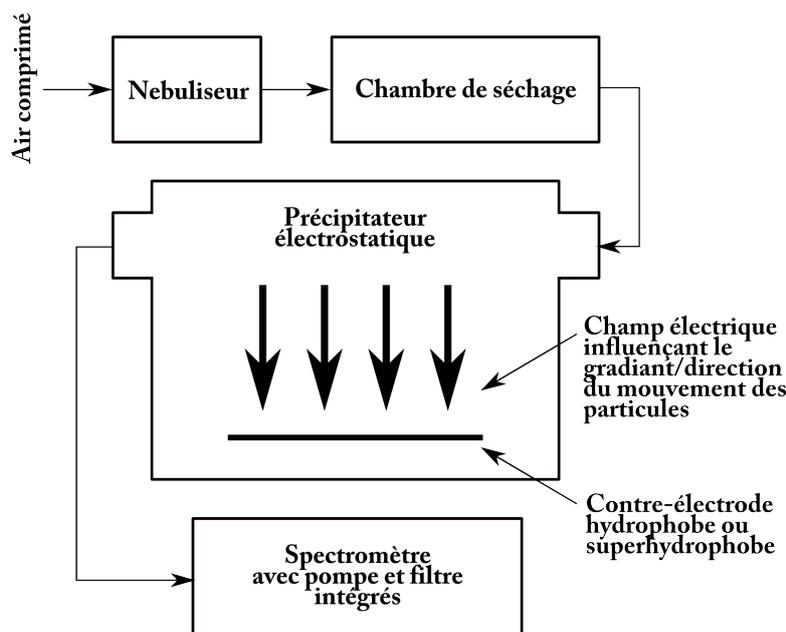


Figure 4.4: Schéma de principe de déposition de particules.

Le système a été expérimenté avec différents paramètres :

- Concentration de particules,
- Temps de génération d'aérosols,
- Temps de précipitation des particules,

Avec pour objectif d'obtenir un dépôt optimum en particules sur les différentes surfaces (ex. pas/peu d'agrégation, particules uniformément réparties sur toute la surface). Cependant, ces mesures ont été opérées directement au DSTL et n'entre pas dans le cadre du travail de recherche.

Les surfaces contaminées ont des concentrations en particules allant de 10 000 à 250 000 particules.mm⁻².

4.3.4 Particules déposées

Des particules standards telles que les microsphères de polystyrène synthétique (PSL) ont été utilisées afin de comparer notre dispositif aux résultats publiés dans la littérature. Cependant, dans une étude complète intégrant différentes classes de particules, nous contaminons les surfaces par d'autres types de bioparticules allant de la simple protéine au virus, et ayant des propriétés de mouillage et de tailles variables. Leurs propriétés figurent dans le tableau 4.1.

Ainsi, les particules OA sont utilisées comme modèle de toxines, et les BG comme spores ou bactéries. Enfin, les particules MS2 sont des bactériophages (virus infectant les bactéries) utilisées dans ce cadre comme simulant les propriétés de virus.

Particules	Taille, Forme	Propriété de mouillage	Agrégation
OA (<i>Ovalbumin</i>)	6,4nm, sphérique	Hydrophobe	Oui
BG (<i>Bacillus atrophaeus</i>)	0.8 x 1 - 1.5 μ m, elliptique	Faible hydrophobicité, dépendent du pH	Oui, formation d'agrégat de 1-9 μ m
MS2 (<i>Bactériophage</i>)	28nm, icosaédrique	Relativement hydrophobe	Oui, interaction avec les protéines capsides
PSL (<i>Billes de Polystyrène</i>)	1 μ m, sphérique	Hydrophobe	Non

Tableau 4.1: Caractéristiques des particules déposées par précipitateur électrostatique sur les différentes surfaces hydrophobes ou superhydrophobes.

4.3.5 Liquides employés

Comme décrit précédemment, le travail porte sur l'interaction liquide/surface contaminée et notamment sur l'étude des propriétés autonettoyantes des surfaces superhydrophobes. Ainsi, le liquide utilisé dans cette analyse se compose de gouttes d'eau pure non chargées. C'est au cours de son déplacement que le liquide se chargera en particules laissant la surface plus ou moins propre.

Cependant, dans les cas où l'efficacité de nettoyage ne sera pas optimale (< 90%), des gouttes de Tween 20 dilué à 0.01% dans l'eau désionisée seront utilisées. Le tween 20 (*Polysorbate 20*)² est un surfactant dont la stabilité et la relative non-toxicité lui vaut d'être employé en tant que détergeant ou émulsifiant dans de nombreuses applications domestiques, pharmaceutiques et scientifiques. Ici, le tween 20 est utilisé comme agent nettoyant améliorant le décrochage des particules déposées sur les surfaces. Cependant, du fait de ses propriétés mouillantes et visqueuses, son emploi sur surfaces hydrophobes et plus encore sur surfaces superhydrophobes (où le liquide s'imprègne dans la structuration) est limité. Il est alors nécessaire de le diluer à 0.01% dans l'eau désionisée afin de générer son déplacement sous électromouillage. C'est pourquoi, ce liquide ne sera utilisé que dans les cas où la collecte de particules n'aura pas été assez efficace avec l'eau désionisée pure.

4.3.6 Collecte de particules, protocole expérimental

Les expérimentations de ramassage de particules ont été effectuées à la fois à l'IEMN pour les surfaces contaminées par les billes PSL et à l'INRA (*Institut National de la recherche Agrono-*

2. Site web : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=P2287|SIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC consulté le 17/09/10

mique) sous la direction de Mme Christine Faille, Directeur d'unité de la structure « *Processus aux Interfaces et Hygiène des Matériaux* », pour le nettoyage des surfaces contaminées par les biomolécules.

Différents paramètres de déplacement seront étudiés lors de la collecte :

- La tension d'actuation du liquide,
- Le nombre de passages de la goutte sur la surface,
- L'hydrophobicité des surfaces,
- Le type de particule.

Le déplacement de gouttes est effectué sur une rangée d'électrodes (5 à 7 électrodes). Les gouttes se déplacent sur les surfaces avec un nombre de passage variant de 1 seul passage à plus de 500 allers-retours. Les tensions d'actuation sont fixées à 70V (signal carré à 1kHz) mais pourront, dans le cas de surfaces à hautes concentrations en particules, être augmentées jusque 120V³. La vitesse de goutte est quant à elle paramétrée à 20mm/s par le programme LabView mais comme détaillé dans le chapitre 3, section 3.4.5, sa vitesse moyenne U_G est fixée à 90mm/s pour une surface hydrophobe et 130mm/s pour un capot superhydrophobe.

Nous reprenons le même protocole expérimental décrit en section 3.3.4 avec les surfaces contaminées en tant que contre-électrodes : Une goutte de $1\mu L$ est déposée par micropipette sur la base hydrophobe et le tout est encapsulé avec le support en Téflon (figure 4.3). Après chaque déplacement, la goutte est retirée et la surface nettoyée est placée sous microscope pour observation. Certaines particules étant fluorescentes, il a été préférable d'utiliser un microscope à fluorescence (longueur d'onde $\sim 530\text{nm}$) pour une meilleure visualisation du nettoyage. Pour le cas des surfaces superhydrophobes, la fluorescence est indispensable, la nanostructuration rendant l'observation des particules totalement impossible sous lumière blanche.

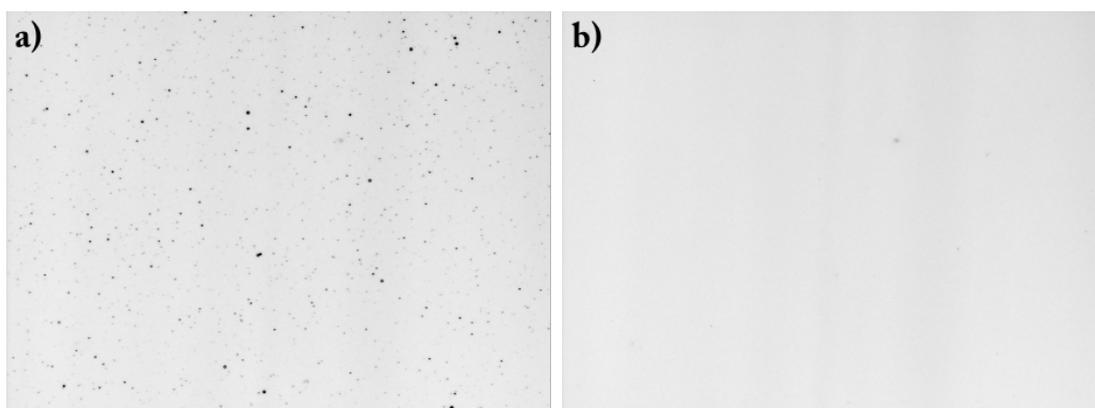


Figure 4.5: Photos d'une surface hydrophobe (a) contaminée avec des particules MS2 et (b) après le passage d'une goutte d'eau déplacée par EWOD.

3. La goutte n'étant pas chargée en particules au début de son déplacement, les tensions d'actuation sont fixées à ces valeurs pour un déplacement optimal sur les surfaces hydrophobes ou superhydrophobes.

Afin de compter le nombre de particules, les photos hautes résolutions (figure 4.5) sont prises à l'extérieur (± 5 photos) et à l'intérieur (± 15 photos) du trajet de la goutte afin d'obtenir une mesure précise de la quantité de particules avant et après le passage de celle-ci.

Les photos sont ensuite analysées sous *ImageJ* (*analyse et Traitement d'images sous Java*), avec l'utilisation du plug-in « *Particle counting* ». Une routine (décrite en annexe A.12) a été élaborée afin d'automatiser le comptage de particules.

Ainsi, de chaque image est extrait un nombre de particules par unité de surface. Nous définissons l'efficacité de nettoyage (en pourcentage) avec l'équation 4.1.

$$\%_{\text{efficacité de nettoyage}} = \left(1 - \frac{N_{\text{int}}}{N_{\text{ext}}}\right) * 100 \quad (4.1)$$

Avec N_{int} , le nombre moyen de particules **après** le passage de la goutte, et N_{ext} , le nombre moyen de particules **sans** le passage de la goutte.

4.3.7 Nettoyage des surfaces

La figure 4.6 montre l'efficacité de nettoyage sur surfaces super- (en noir) et hydrophobes (en rouge) pour les différentes particules avec de l'eau désionisée déplacée sur un trajet par EWOD. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types calculés pour chaque série d'images et rassemblés dans le tableau 4.2.

Particules	Surface hydrophobe	Surface superhydrophobe
PSL	93 \pm 3.2%	92 \pm 4.0%
BG	46 \pm 16%	99 \pm 1.3%
OA	71 \pm 12%	92 \pm 11%
MS2	99 \pm 1.3%	98 \pm 2.9%

Tableau 4.2: Tableau résumant l'efficacité de collecte de particules avec de l'eau désionisée sur les différents capots hydrophobes et superhydrophobes contaminés après un seul passage sur le trajet d'électrodes [101].

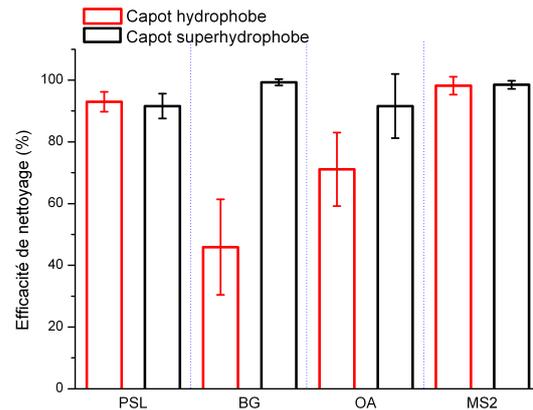


Figure 4.6: Efficacité de collecte de micro-sphères de polystyrène synthétique (PSL), de spores (BG), de protéines (OA), ou de bactériophages (MS2) sur les surfaces hydrophobes (colonnes rouges) et superhydrophobes (colonnes noires) avec de l'eau désionisée [101].

L'efficacité de collecte dépend du type de particules et de la nature de la surface de la contre-électrode.

Billes de polystyrènes (PSL) : L'efficacité de collecte représente plus de 90% après un seul passage que ce soit sur les surfaces à caractère hydrophobe ou superhydrophobe. A titre de comparaison, les expérimentations effectuées avec les microbilles de PSL confirment les résultats obtenus précédemment par Zhao *et al.* [113,115]. Pour rappel, ils avaient démontré que la collecte de microsphères dépassait les 93%, et, dans les cas particuliers de billes hydrophiles de $7.9\mu\text{m}$ de diamètre, elle pouvait atteindre les 98%.

Spores (BG) : L'analyse montre une baisse significative de l'efficacité de nettoyage sur les surfaces Cytop[®] par rapport aux surfaces nanotexturées superhydrophobes. En effet, l'efficacité de ramassage est de quasiment 100% sur les surfaces superhydrophobes après le passage d'une goutte d'eau tandis que sur les surfaces hydrophobes, près de la moitié des particules déposées subsistent. L'analyse statistique a aussi montré que les surfaces les plus contaminées par les spores BG étaient plus efficacement nettoyées mais toujours à taux plus faible que sur les surfaces superhydrophobes.

Particules d'ovalbumine (OA) : Les expérimentations montrent l'importance de leurs propriétés de surface sur l'efficacité du nettoyage. En effet, exceptés pour les surfaces à très faibles concentrations, la protéine empêche tout mouvement de la goutte. Afin d'illustrer les difficultés encourues avec ces particules, même à de très fortes tensions, seules 10% des expérimentations effectuées amènent à un déplacement du liquide et, dans ce cas, seulement pour un seul passage. Cependant, lorsque la goutte se déplace, le nettoyage est efficace (71% sur surface hydrophobe et 92% sur surfaces superhydrophobes). Cette observation concorde parfaitement avec celles obtenues par Koc *et al.* sur des substrats nanostructurés superhydrophobes [118]. Ils avaient alors montré que ces protéines s'adsorbent aisément sur ces surfaces mais étaient tout aussi facilement extraites après passages de gouttes d'eau⁴.

Bactériophages (MS2) : Aucune différence n'a été constatée entre les différentes surfaces. Similaires aux particules de polystyrènes, la majorité est retirée en 1 seul passage.

4. Ces résultats sont en accord avec les expérimentations décrites dans la partie suivante lors du déplacement de gouttes chargées en peptides similaires. Après rinçage de la surface superhydrophobe avec de l'eau désionisée, les peptides – de nature identique aux particules OA – sont extraits de la zone superhydrophobe.

Utilisation de Tween 20 à 0.01%

Dans les rares cas où la collecte de particules n'a pas été suffisante ($< 90\%$) avec de l'eau désionisée, des expérimentations avec des gouttes de Tween 20 dilué à 0.01% ont été réalisées. Ainsi, seules les surfaces hydrophobes contaminées avec des particules BG ou OA ont été utilisées avec ce liquide. Or, ce liquide est particulièrement mouillant et visqueux ; Le mouvement d'une telle goutte est donc plus difficile et la tension d'actuation doit être augmentée à 100V pour un déplacement reproductible. Néanmoins, l'efficacité de nettoyage n'a pas été augmentée avec $44\pm 15\%$ pour les spores BG et $57\pm 1\%$ pour les particules d'ovalbumine (OA). Le surfactant, en trop faible concentration, n'améliore pas le nettoyage sur ces surfaces.

4.3.8 Nombre de passage et redéposition

Il est intéressant de ne constater aucun effet du nombre passages de la goutte sur l'efficacité du nettoyage. Il est clair que la majorité des particules est retirée dès le premier passage du liquide. Cette propriété est très utile pour les futures applications du fait qu'elle réduit à la fois le temps nécessaire au nettoyage et la possible redéposition des particules sur le capot.

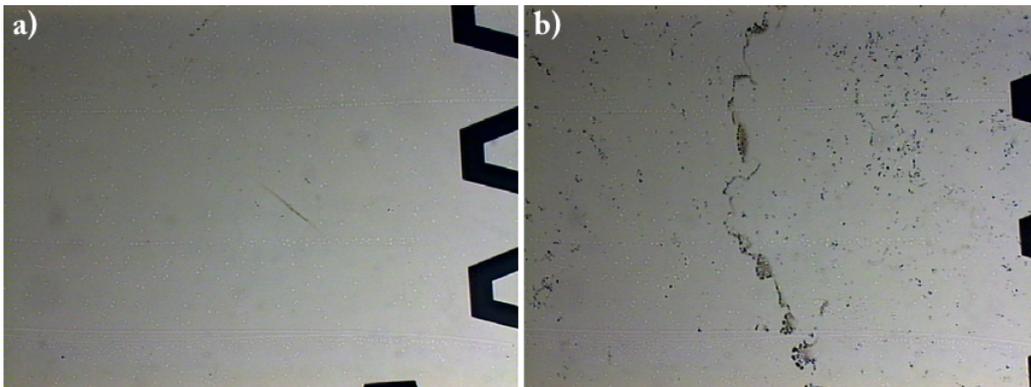


Figure 4.7: Images microscopes d'une électrode après (a) 1 passage, (b) 10 passages d'une goutte d'eau sur surfaces superhydrophobes contaminées par des spores BG. Les points noirs représentent les spores à la surface de la base.

En effet, les mesures de redéposition sur la base ont montré que les particules se déposaient en concentration croissante sur celle-ci en fonction du nombre de déplacements. La figure 4.7 illustre un exemple de déposition des spores BG (a) après 1 déplacement et (b) après 10 déplacements d'une goutte d'eau. Sur la photo de gauche l'électrode n'est pas polluée (~ 20 particules sont présentes) tandis que sur la photo de droite, la quantité de spore est nettement plus importante. Cependant, aucune mesure quantitative du nombre de particules déposées n'a pu être effectuée du fait de la présence d'agglomérats perturbant leur dénombrement. Cette observation a été effectuée pour chaque type de particules, et après quelques essais, la base doit être nettoyée à

l'alcool isopropylique avant d'être de nouveau utilisée. Cependant, du fait qu'en 1 seul passage, la majorité des particules sont retirées, la redéposition n'est pas significative.

4.3.9 Déplacement manuel, contraintes de cisaillement

A titre de comparaison, les nettoyages de surfaces contaminées ont été effectués manuellement par le déplacement d'une goutte d'eau désionisée ($5\mu L$) à la micropipette. L'efficacité de nettoyage sur Cytop[®] est comparable aux résultats obtenus par EWOD (BG, $64\pm 9\%$, OA $72\pm 10\%$) tandis que pour les surfaces superhydrophobes, elle est significativement plus faible (BG, $27.2\pm 11\%$, OA $68\pm 1\%$) que par EWOD. Seule exception pour les MS2 où les surfaces sont dans les deux cas totalement propres (98%). Une explication possible à ce phénomène serait les contraintes de cisaillement présentes et élevées sur les surfaces superhydrophobes lors d'un déplacement par EWOD et faibles ou inexistantes dans le cas de déplacement manuel ou EWOD sur capot hydrophobe. En effet, comme évoqué dans la section 3.4.8, la fréquence d'actuation (1kHz) génère des ondulations à la périphérie de la goutte qui se propagent jusqu'à la contre-électrode. Cependant, pour les capots hydrophobes, ces oscillations sont nettement atténuées et amènent à une faible valeur de contraintes de cisaillement contrairement aux surfaces superhydrophobes. Ces valeurs de contrainte justifient alors la différences entre les résultats de collecte obtenus sur surfaces hydrophobes et superhydrophobes où plus cette valeur est élevée, plus elle permet la collecte des particules à la surface (due à la violence du mouvement du liquide).

4.3.10 Conclusion

Nous avons réalisé dans cette partie des mesures sur l'efficacité de nettoyage de surfaces, contaminées par différentes bioparticules, par déplacement de liquides par EWOD. Au-delà de l'aspect applicatif, nous montrons là encore le potentiel des surfaces superhydrophobes dans leur aspect autonettoyant justifiant l'emploi de telles surfaces dans ce type de dispositif.

En effet, sur les surfaces hydrophobes (silicium recouvert de Cytop[®]), l'efficacité de nettoyage dépend fortement de la nature des particules déposées ; Les billes PSL ou virus MS2 sont pratiquement retirés (90%) de la surface en 1 seul passage du liquide tandis que les particules de BG et OA se retirent avec plus de difficulté (45 à 70%), même avec l'utilisation de surfactant. Au contraire, dans le cas de capots superhydrophobes (silicium nanostructuré recouvert d'OTS), ces surfaces ont montré leur comportement intrinsèque autonettoyant, plus connu sous le nom « d'effet Lotus », avec un taux de collecte avoisinant les 100% pour les 4 classes de particules. Même si l'utilisation de surfactant est un problème majeur sur ce type de surface (ex. le Tween 20 mouille la nanostructuration amenant à un ancrage élevé du liquide), l'eau désionisée suffit

à un nettoyage complet des surfaces. Cependant, la nature des particules a tout de même une influence non négligeable et peut amener dans certains cas à un déplacement impossible de la goutte (ex. cas des particules OA). Nos résultats montrent alors un nouveau concept de dispositif EW-LOC pour la collecte de particules facilement intégrable dans les systèmes d'analyse actuels. Ainsi, les particules déposées pourraient être ramassées par le seul passage d'une goutte et transportées vers une zone d'analyse sans aucune redéposition significative à la fois sur la base ou sur le capot. Par ailleurs, ces mesures soulignent l'importance de tester des molécules biologiques dans les dispositifs EW-LOC plutôt que des billes polystyrènes ou de verre.

4.4 Intégration des systèmes EW-LOC à la spectrométrie de masse

Un autre aspect de l'interaction liquide/surface concerne le déplacement de liquides, cette fois-ci chargés en biomolécules, en vue de leur analyse localisée en fluorescence et spectrométrie de masse.

Il existe dans la littérature quelques groupes travaillant sur des dispositifs EW-LOC en vue d'applications biomédicales. Ces systèmes microfluidiques intègrent un processus analytique complet sur un même composant, capable de satisfaire les étapes d'échantillonnage, de prétraitements, de séparations analytiques, de réactions biochimiques, de détections d'analytes, et d'opérations d'analyse. Un récent papier paru dans le journal *Lab-on-Chip* résume les dernières avancées technologiques dans le domaine des laboratoires sur puce par électromouillage, EW-LOC [119]. Il fait état de plusieurs applications biomédicales incluant le dosage enzymatique, immunologique et cellulaire, la protéomique, et la PCR. Cependant, nous nous sommes limités dans le cadre de cette thèse aux applications d'analyse par spectrométrie de masse. En effet parmi les techniques utilisées en routine par les biologistes et les biochimistes, la spectrométrie de masse demeure la seule susceptible d'analyser en aveugle un liquide biologique. La détection de toute molécule qui s'ionise dans les conditions d'analyse choisies est alors réalisée sans aucun traitement particulier de l'échantillon en amont (marquage préalable, dérivatisation chimique).

4.4.1 Spectrométrie de masse: Principe de fonctionnement

En biotechnologie, biochimie, et chimie organique, il est souvent nécessaire d'identifier un produit. Les recherches se sont alors focalisées sur l'analyse rapide d'un nombre important d'échantillons à très faible concentration et ont mené au développement de méthodes analytiques intégrées rapides telles que la spectrométrie de masse. Ce procédé repose sur la séparation de composés sous forme ionisée (ratio m/z , masse moléculaire par rapport à sa charge) d'une cible

permettant ainsi leur traitement. Les molécules introduites sous forme solide, liquide, ou gaz peuvent être ionisées en ions positifs ou négatifs par différentes méthodes (*Ionisation dure (EI)* ou *ionisation douce (CI, ESI, APCI, MALDI, etc.)*) et suivant le mode de détection choisi ; L'avantage principal de cette technique étant l'analyse rapide de molécules sans marquage préalable.

Le choix de la méthode d'ionisation dépend principalement de la nature de l'échantillon et du type d'analyse à effectuer. Ici, nous nous limiterons aux méthodes MALDI-MS (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Mass Spectrometry*) et DIOS-MS (*Desorption Ionisation On Silicon – Mass Spectrometry*), utilisées au cours de ce travail de recherche. Aussi, nous ne rentrerons pas dans les détails du fonctionnement de chaque procédé et invitons le lecteur à se diriger vers le manuscrit de thèse de Mme Gaëlle Offranc Piret [102].

MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation)

L'analyse de biomolécules (peptides, oligonucléotides, carbohydrates, lipides, etc.), constituant la plupart des échantillons analysés en spectrométrie de masse, est pratiquée par Désorption/Ionisation (D/I) assistée par une matrice organique et par l'intermédiaire d'un laser pulsé (figure 4.8). Après accélération par application d'un champ électrique, les ions résultants sont dirigés de la source vers un analyseur à temps de vol et arrivent sur le détecteur sur celui-ci à différents moments en fonction de leur masse moléculaire (m) et de leur charge (z). Une analyse s'effectue par le choix de 2 paramètres :

- **La matrice** : Ce choix dépend de la nature des molécules à analyser. Dans notre cas, nous choisirons une matrice *Acide α -cyano-4-hydroxycinnamique (HCCA)*, ⁵ pour analyser nos peptides. Les matrices sont des molécules organiques, de petites masses moléculaires qui, grâce à leurs cycles aromatiques ou plus généralement un système conjugué absorbent la longueur d'onde du laser et transfèrent l'énergie nécessaire à la D/I de l'échantillon. La matrice a aussi pour fonction de favoriser l'ionisation de la molécule par transfert de proton (réaction acido-basique).
- **Le Laser** : Irradie la matrice co-cristallisée avec l'échantillon. La puissance du laser est ajustable et conditionne l'obtention des ions et éventuellement la formation d'ions fragments. Le laser utilisé à l'IBL est un laser à Azote (N_2) à 337nm avec une durée d'impulsion inférieure à 4ns.

Limitations du MALDI-MS : Cette technique est adaptée pour l'analyse de molécules à poids moléculaires importants. Cependant, elle comporte certaines limitations principalement

5. Site web : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=C8982|SIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC consulté le 17/09/10

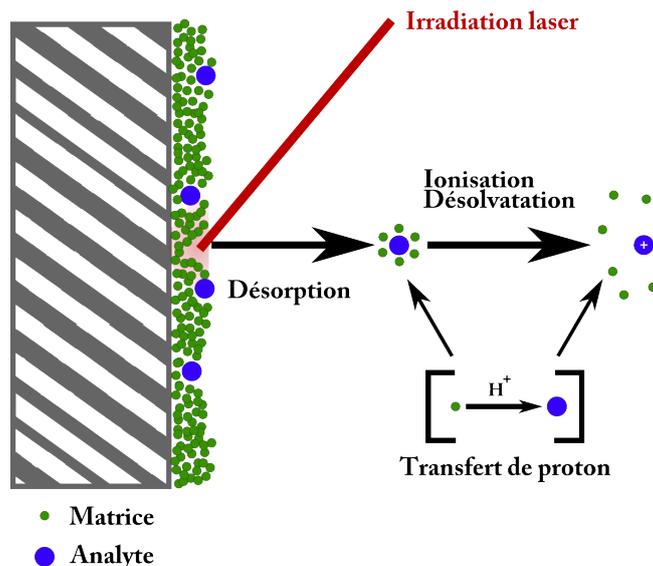


Figure 4.8: Schéma de principe de l'ionisation MALDI-MS [120].

dues à l'usage de matrice :

- La concentration de matrice par rapport à l'analyte est souvent de 5000:1, réduisant considérablement la sensibilité et l'analyse de molécules sous-exprimées.
- Une matrice est spécifique à une famille de molécules à détecter. Il faut donc chercher la matrice correspondante à chaque molécule pour obtenir le meilleur signal.
- La cristallisation de la matrice (souvent inhomogène) amène à des phénomènes de « points chauds » qui vont fragmenter les molécules. De plus, le signal sera d'autant moins intense que l'échantillon sera éparpillé sur la surface.
- Les ions issus de la matrice conduisent à un bruit de fond empêchant la détection de petites molécules ($< 700\text{Da}$) et limitant la gamme de masse [121].

Les recherches se tournent alors vers les matrices inorganiques (ex. à base de silicium poreux), permettant d'une part de s'affranchir de matrices organiques et d'autre part d'augmenter les sensibilités de détection.

DIOS-MS (Desorption Ionisation On Silicon)

Plusieurs alternatives ont ainsi été développées (SEND-MS, SALDI-MS, etc.) en complémentarité à l'analyse MALDI-MS. Ici, nous présenterons la technique DIOS-MS (*Desorption Ionisation On Silicon – Mass Spectrometry*) utilisée au cours de cette thèse.

Elle consiste à l'emploi d'une surface de silicium nanostructurée ionisant les molécules présentes à sa surface sous l'action d'un laser (figure 4.9). L'absence de matrice organique favorise l'analyse de molécules basses masses ($< 700\text{Da}$) et simplifie le protocole opératoire. Le tableau 4.3 reprend les caractéristiques générales des deux sources d'ionisation présentées dans ce ma-

nuscrit et détaille leur avantages et inconvénients.

Source d'ionisation MS	Gamme de masse détectée (Da)	Interférence de la matrice	Dégradation de l'échantillon	Analyse des mélanges complexes	Sensibilité en mol/ μL
MALDI	700-10 ⁶	Oui	Laser	Bonne	1 femto [122]
DIOS	3000	Non	Laser	Bonne	800 yocto [123]

Tableau 4.3: Tableau récapitulatif des caractéristiques générales pour chaque source d'ionisation. En bleu et en rouge, représentent les avantages et inconvénients de chaque procédé par rapport à l'autre.

Ainsi, un compromis entre la gamme de masse détectée et les interférences dues à la matrice organiques est nécessaire pour chacune des deux techniques d'analyse.

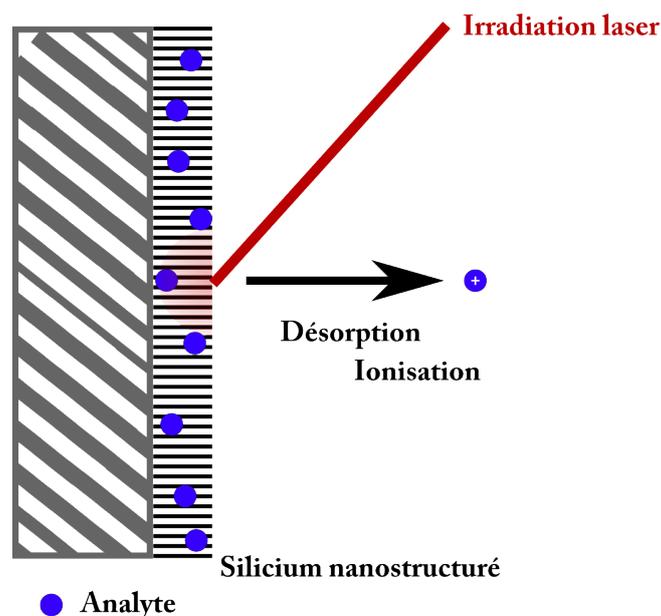


Figure 4.9: Schéma de principe de l'ionisation DIOS-MS sur une surface de silicium nanostructurée.

C'est pourquoi, l'utilisation de ces nanostructures pour l'analyse DIOS-MS a été reconnue en 1999 comme une technique complémentaire à l'analyse MALDI-MS (pour la détection de molécules à faible masse et sans matrice organique). De plus, il est possible de contrôler précisément leurs dimensions, orientation, composition, et densité pour jouer sur l'efficacité de la D/I. De telles surfaces réduisent le risque de fragmentation des molécules à analyser et, en même temps, diminuent l'intensité du bruit. Aussi, les surfaces réalisées au laboratoire présentent une sensibilité 50 fois plus importante qu'avec la méthode classique MALDI-MS (ex. 10 fmol/ μL

comparée à $500\text{ fmol}/\mu\text{L}$ pour les molécules de Sutent⁶ ($m/z = 399\text{Da}$) [124, 125]. Enfin, la technique DIOS-MS présente de nombreux avantages pour l'analyse de protéines sous-exprimées (généralement impliquées dans le dysfonctionnement d'un organisme). La réalisation et l'emploi de ce type de support est alors **rapide, simple** et **peu coûteux**.

Les analyseurs en spectrométrie de masse

Après ionisation, les molécules sont acheminées vers un analyseur. Il existe à ce jour de nombreux analyseurs haute résolution (précision de masse et sensibilité d'analyse) donnant des spectres de masse (m/z) large gamme. Les quatre analyseurs les plus fréquemment utilisés sont :

- Par temps de vol ou « *Time of flight* » (TOF).
- Par quadripôle ou « *quadripole filter* » (Q) ou piège ionique ou « *Ion trap* » (IT).
- Par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier ou « *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance* » (FT/ICR).

Ces analyseurs présentent chacun des avantages et inconvénients (le lecteur peut se référer au site web http://masspec.scripps.edu/mshistory/whatisms_details.php pour plus de détails) mais peuvent être couplés entre eux afin de mettre en œuvre des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) à visée d'études structurales. Les spectres résultants présenteront des pics correspondant au m/z de chaque molécule et d'intensités relatives au nombre de molécules détectées.

4.4.2 Liquides biologiques et contaminations

Dans les cas précédents, les gouttes, déplacées par les systèmes EW-LOC, étaient non chargées en particules/molécules. A chaque mouvement, la goutte nettoyait la surface, concentrant les molécules dans le réservoir liquide. Dans le cas présent, les molécules doivent être amenées sur une zone d'analyse par ce même réservoir. La goutte est alors initialement chargée en molécules et transportée jusqu'à la région spécifique d'analyse. Aussi, il est nécessaire d'étudier le comportement des différents liquides biologiques lors de leurs déplacements par électromouillage, en particulier la contamination des surfaces par les biomolécules, avant toutes analyses ou diagnostics cliniques. De nombreux groupes ont pu à ce jour déplacer une grande variété de liquides, tels que le sang, sérum, plasma, urine, salive, et autres solutions tampons par électromouillage [126].

La figure 4.10 illustre quelques liquides biologiques déplacés par un dispositif EW-LOC contenant des concentrations en protéines importantes. Ainsi, le sang ou le sérum sont plus difficiles à déplacer que les solutions tampons (type PBS ou salive). De plus, certains liquides

6. Le sutent est une petite molécule inhibitrice de la Tyrosine kinase. Elle permet de bloquer l'action de ce récepteur d'enzyme situé en surface de cellules cancéreuses de l'estomac, de l'intestin ou du rein, et diminue ainsi la croissance et la dissémination du cancer.

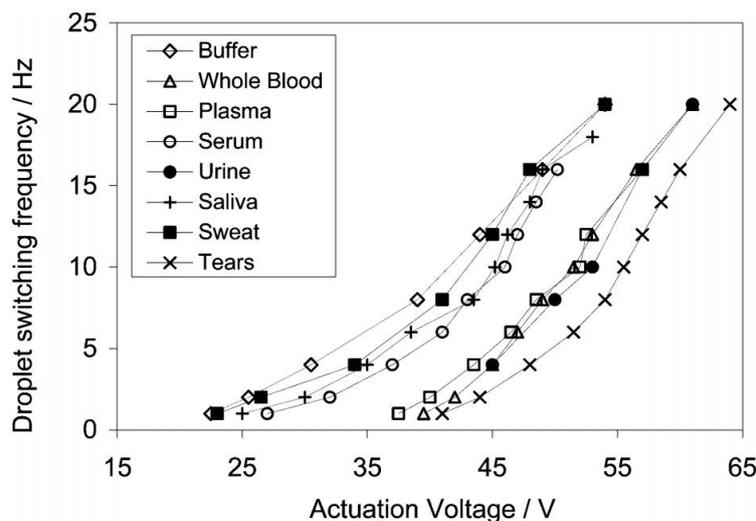


Figure 4.10: *Fréquence de déplacement de liquides physiologiques en fonction de la tension appliquée par EWOD. Les transports sont effectués dans un système immergé dans l'huile pour faciliter le déplacement [126].*

- plus conducteurs - amènent à une diminution du seuil de tension de claquage du diélectrique (Voir section 1.5.5). Il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur du diélectrique employé (au détriment d'une tension d'actuation plus élevée) afin de se prémunir de toute détérioration. Bien que la littérature rapporte que les liquides réagissent différemment à l'électromouillage, il n'existe actuellement pas d'explications précises sur les différentes interactions entre biomolécules (charges, hydrophobicité, hydrophilicité, etc.) et les matériaux composants les dispositifs EW-LOC (fluoropolymères, diélectrique, électrodes, etc.).

Un autre problème survient lors du déplacement de ce type de liquide : **La contamination ou pollution du dispositif**. En effet, des interactions (ex. électrostatique, hydrophobe/hydrophobe, etc.) entre l'analyte et le dispositif existent. Ces phénomènes peuvent par exemple rendre la surface hydrophile de façon permanente empêchant tout déplacement de liquides. Différentes stratégies ont été développées pour la réduction de la contamination des systèmes :

- Par encapsulation des gouttes d'une couche d'huile [126].
- Par l'ajout à faible concentration (0.08%) de Pluronic F127⁷ [127]. Ce surfactant (molécule amphiphile⁸) encapsule la goutte telle une membrane de manière à réduire l'accroche des molécules sur la surface.

Les analyses par fluorescence ont alors montré une très faible contamination de leurs surfaces.

7. Document Pdf : http://www2.basf.us/performancechemical/pdfs/Pluronic_F127.pdf consulté le 14/10/10

8. Possédant un groupement hydrophile et hydrophobe à chaque extrémité.

4.4.3 Intégration EW-LOC et analyses MALDI-MS

Les premières études mettant en jeu les manipulations de protéines ou de peptides sur une plateforme EWOD dans un but d'analyses MALDI-MS ont vu le jour avec pour objectif la réduction du temps d'analyse, de la complexité de préparation de l'échantillon et du coût associé aux systèmes robotisés actuels. Cependant, cette technique d'analyse est difficilement intégrable⁹. C'est pourquoi, les efforts se tournent vers une interface EW-LOC/MALDI-MS hors ligne, c'est-à-dire à la préparation de l'échantillon dans un premier temps sur le dispositif microfluidique et l'analyse par spectromètre de masse, dans un second temps.

Ainsi, Srinivasan *et al.* réussirent pour la première fois à associer un dispositif EW-LOC avec une analyse en spectrométrie de masse MALDI-MS en déplaçant des échantillons de protéines (concentration de BSA¹⁰ variant de 0.001mg/ml à 0.01mg/ml) vers une zone d'analyse [126].

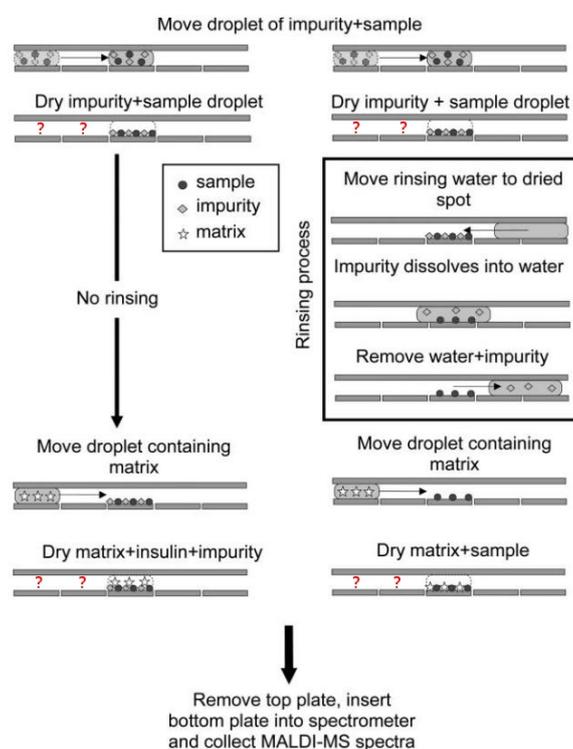


Figure 4.11: Schéma de fonctionnement du système EW-LOC/MALDI-MS avec et sans étapes de purification [94].

Wheeler *et al.* ont depuis réussi à déplacer diverses solutions protéines/peptides par électromouillage pour des analyses en spectrométrie de masse [94, 128–130]. Ils déplacent alors l'échantillon à analyser puis une matrice, nécessaire à la spectrométrie de masse MALDI-MS,

9. Des entreprises comme Microsaic commencent à développer des systèmes d'analyse en spectrométrie de masse « on chip » ; Site web : <http://www.microsaic.com/ionchip.html> consulté le 03/11/10

10. Site web : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=A8806|SIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC Consulté 17/09/10

sur une zone localisée. Des étapes de rinçage ont été aussi effectuées afin d'enlever les impuretés séchées sur la zone d'analyse (figure 4.11). Les résultats montrent qu'avec les étapes de rinçage, le ratio signal/bruit du pic de l'angiotensine II ($1\mu M$, $m/z = 1046Da$) est « *très bon* ». En effet, sans rinçage, ils n'observent aucun pic (signal noyé dans le bruit des impuretés) tandis qu'avec rinçage, le pic est présent et « *fort* ». Cependant, même si la présence d'une solution de Pluronic dans l'analyte diminue l'adsorption non-spécifique, aucune vérification le long du trajet n'a été prouvée (point d'interrogation rouge dans la figure 4.11).

De plus, les temps de préparation de l'analyse sont relativement élevés : 2-15 minutes de séchage sur la zone d'analyse (échantillon puis matrice), vitesse de déplacement lente ($\sim 1mm/s$ ¹¹), etc.

Nichols *et al.*, quant à eux, ont présenté un système similaire à celui utilisé par Wheeler *et al.* afin d'étudier les réactions cinétiques des états pré-stationnaires par mélanges rapides et analyses MALDI-MS [131]. Même si aucune réelle modification originale n'a été apportée, les auteurs ont combiné, avec des temps précis, 4 échantillons par électromouillage afin d'amorcer les réactions (mélange, cristallisation, etc.) nécessaires à l'analyse MALDI-MS.

Ainsi, un nombre important d'analyses a pu être effectué, montrant que les dispositifs EW-LOC peuvent être considérés comme des systèmes fonctionnels d'aide à la préparation et à l'échantillonnage.

Toutefois, certains inconvénients peuvent être soulignés :

- Le tableau 4.4 regroupe les différents peptides analysés par MALDI-MS en association avec un système de déplacement EW-LOC. Les concentrations minimales analysées sont de l'ordre du $pmol/\mu L$.
- Les opérations microfluidiques (déplacement, mélange, séchage, cristallisation, rinçage, etc.) peuvent durer jusqu'à 10 minutes précédant l'analyse de spectrométrie.
- Le déplacement par EWOD de matrices organiques est difficile à réaliser, dû à leur haute viscosité et composition (α -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid, sinapinic acid¹², etc.). La qualité de la zone analyte/matrice dépend de la solubilité de l'échantillon et de l'uniformité de la cristallisation (afin d'éviter la formation de points chauds). Ainsi, il est nécessaire d'effectuer entre 200 et 500 tirs laser pour obtenir une bonne désorption/ionisation (D/I) de l'échantillon co-cristallisé dans l'acquisition d'un spectre MS.
- L'analyse de composés à faible poids moléculaire ($< 700Da$) est extrêmement difficile, essentiellement provoqué par la D/I des molécules de la matrice organique.

11. Video : http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ac0498112/suppl_file/ac0498112si20040427_095452.mpg consultée le 17/09/10

12. Site web : http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=S8313|SIGMA&N25=0&QS=ON&F=SPEC consulté le 17/09/10

Peptides/protéines	Concentration (μL)	Auteur, Année, [Ref]
Angiotensin II (m/z = 1046Da)	1pmol	
Insulin chain B (m/z =3495Da)	1.75pmol	
Insulin (m/z =5733Da)	2pmol	
Cytochrom c (m/z = 12.4kDa)	1.85pmol	Wheeler <i>et al.</i> , 2006, [94]
Myoglobin (m/z = 16.9KDa)	1.45pmol	
Lys-C digests of equine myoglobin fragments (m/z = 1815, 2858, 1379, 1853, 1884, 1502, 1360)	2pmol	
Lys-C digests of bovine ubiquitin fragments (m/z = 1787, 1668, 1779, 1450)	2pmol	
Enzyme-substrate system : Yop51 PTPase p-nitrophenyl phosphate	50pmol 20nmol	Nichols <i>et al.</i> , 2007, [131]
DNA Oligonucléotide (m/z = 6135Da)	2.5pmol	Abdelgawad <i>et al.</i> , 2008, [98]
Angiotensin I (m/z = 1296.5Da)	10pmol	
Angiotensin II (m/z = 1046Da)	1pmol	
Insulin (m/z = 5733Da)	35pmol	Yang <i>et al.</i> , 2009, [132]
Bradykinin (m/z = 1060Da)	10pmol	
Oligonucleotide (m/z = 6135Da)	10pmol	

Tableau 4.4: Tableau récapitulatif des molécules analysées en spectrométrie de masse MALDI-MS après leur déplacement dans un dispositif EW-LOC. Les concentrations sont limitées au pmol/ μL .

4.4.4 Conclusion

Les dispositifs EW-LOC et les systèmes MALDI-MS peuvent aisément s'associer en vue d'une automatisation des opérations biologiques précédant toute analyse « hors ligne ». Cependant, le recours à une matrice organique limite l'usage de ces dispositifs dans le déplacement par EWOD. De plus, bien que les différents groupes conçoivent une variété de stratégies pour diminuer l'adsorption non-spécifique des molécules (contenues dans le réservoir liquide) pendant leur transport, ces solutions présentent aussi des inconvénients. Par exemple, l'usage d'un film d'huile autour de la goutte, limitera l'interaction liquide/surface nécessaire à l'accroche des molécules sur la zone cible. Aussi, l'addition de Pluronic dans la solution peut amener à l'apparition de pics parasites dans les spectres MALDI-MS, limitant ainsi la sensibilité de détection et/ou la gamme de masse détectée. **C'est pourquoi, nous proposons une solution alternative, par l'usage des surfaces superhydrophobes dans notre système EW-LOC, préservant l'intégrité du réservoir liquide (sans ajout de molécules superflues limitant**

l'analyse en spectrométrie de masse) tout en atténuant l'adsorption non-spécifique. Afin de vérifier l'intérêt de ces surfaces, nous nous plaçons dans le cas le plus défavorable par le déplacement de molécules, réputées pour leur adsorption sur tout type de surface, et leur détection localisée par fluorescence. Après validation, nous changerons de molécules pour une analyse plus fine de l'interaction liquide/surface nanostructurée par spectrométrie de masse DIOS-MS. Aussi, l'usage de ce type de surface apporte une dimension complémentaire dans l'analyse en spectrométrie de masse MALDI-MS, en s'affranchissant du transport de matrice organique essentielle à l'ionisation des molécules.

4.5 Microfluidique digitale pour détection par fluorescence

La diminution de l'adsorption non-spécifique de molécules est l'un des grands challenges dans le déplacement de liquides biologiques. Nous proposons ici une solution alternative à celles présentées dans la littérature par l'intégration de surfaces nanostructurées superhydrophobes dans notre système EW-LOC. Le réservoir liquide déplacé ne contient alors que la molécule à détecter. Aussi, par la réalisation de zones superhydrophiles, nous détecterons l'accroche de molécules dans des régions spécifiques par fluorescence. L'emploi d'une molécule, connue pour sa fixation sur tout type de surface, nous place alors dans un cas le plus défavorable dans la diminution de l'adsorption non-spécifique.

4.5.1 Réalisation de plots superhydrophiles

Dans une optique d'adsorption localisée de biomolécules, des zones superhydrophiles sont réalisées sur les surfaces rugueuses superhydrophobes par photolithographie (annexe A.2, tableau A.3). Un plasma O_2 retire la monocouche hydrophobe d'OTS à l'intérieur de ces zones, les rendant ainsi superhydrophiles (figure 4.12).

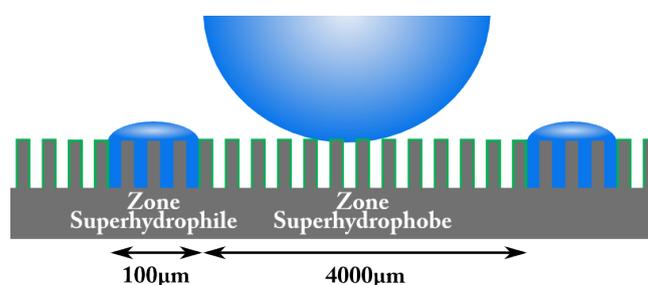


Figure 4.12: Vue schématique de la surface nanostructurée superhydrophobe comprenant des zones superhydrophiles ($100\mu\text{m}$). Le liquide imprègne la structuration à ces endroits tandis qu'il reste dans un état Cassie-Baxter en dehors.

La présence de ces plots provoque alors l'empalement d'une quantité de liquide et amène une augmentation des forces de rétention s'opposant au déplacement de la goutte. Les expérimentations avec de l'eau désionisée ont montré que le déplacement n'est possible que lorsque la zone superhydrophile occupe au maximum 2% de la surface de contact liquide/solide (ex. 4 plots superhydrophiles de $150\mu\text{m}$ de diamètre sur une surface superhydrophobe de 4mm^2).

Pour une meilleure reproductibilité des déplacements de liquides biologiques (pouvant être plus mouillants que l'eau désionisée) à tension d'actuation et vitesse constantes, le choix s'est alors porté sur la fabrication de surfaces superhydrophobes comprenant des plots superhydrophiles de $100\mu\text{m}$ de côté et espacés de $4000\mu\text{m}$ (soit une fraction surface superhydrophile/superhydrophobe égale à 1% pour une électrode de 4mm^2). Dans ce cas, l'estimation du volume de liquide imprégnant la nanostructuration peut être estimée à une valeur inférieure à 10pL ($100\mu\text{m}^2 \times 1\mu\text{m}$). Le temps d'évaporation d'un tel volume est considéré comme instantané. Dans ces conditions, le déplacement de gouttes s'effectue de façon reproductible avec des vitesses élevées ($U_G = 100\text{mm/s}$, $V_{min} = 100\text{V}$).

4.5.2 Description du peptide fluorescent

La caractérisation par fluorescence a été menée pour valider l'interaction liquide chargé/surface nanostructurée. Pour cela, une solution du peptide Lysine-Arginine-Rhodamine (Lys-Arg-Rho, tableau 4.5), dont la rhodamine est le marqueur fluorescent, a été préparée et diluée à 10, 25, 50 et $150\text{fmol}/\mu\text{L}$ dans un tampon de citrate d'ammonium à 1mM fixant le pH de la solution à 5,5.

Molécule	m/z (Da)	pI	Charges	pH Solution
Lysine-Arginine-Rhodamine	714.4	~ 11	2 (+)	5.5

Tableau 4.5: Tableau résumant les propriétés du peptide fluorescent étudié dans une solution de citrate d'ammonium (1mM). La molécule est chargée positivement.

Ainsi, en fonction de la relation entre le pH (potentiel hydrogène) de la solution et du pI (point isoélectrique) de la molécule, la formation d'ions positifs ou négatifs sera favorisée [133]. Si le pH est inférieur ou supérieur au pI, la molécule se chargera positivement ou négativement en solution. Dans notre cas, le pH du citrate d'ammonium est fixé à 5,5, le peptide se chargera positivement étant donné son pI.

4.5.3 Méthode de déplacement et caractérisation

L'étude porte sur la recherche des conditions optimales de déplacement de la solution pour l'obtention du meilleur rapport signal sur bruit (S/B) entre les plots superhydrophiles (où

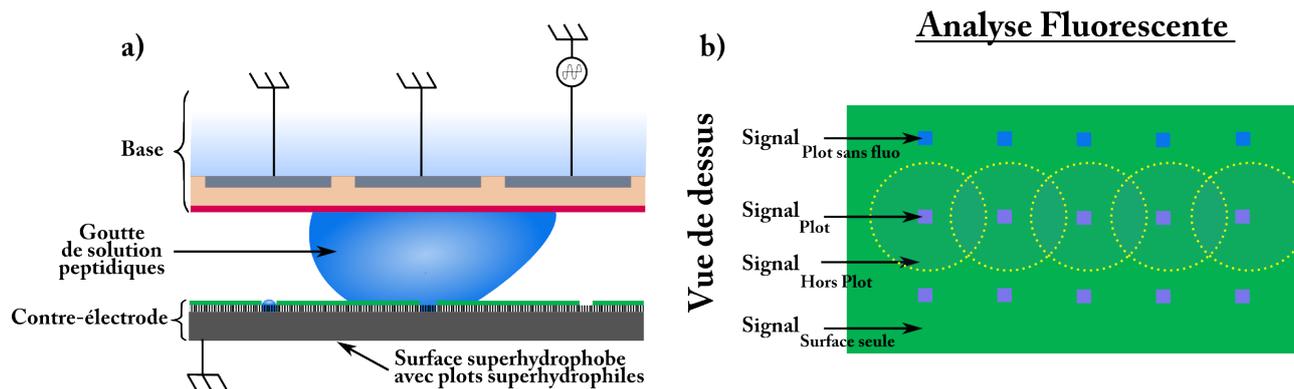


Figure 4.13: (a) Schéma de principe de déplacement de liquide biologique par électromouillage. Un transfert du liquide est effectué dans chaque zone superhydrophile localisée, suivi par (b) l'analyse par fluorescence de la surface.

se déposent les peptides) et la surface superhydrophobe. Le protocole expérimental décrit ci-dessous est représenté sur la figure 4.13 :

- Une goutte de $1\mu L$ de solution Lys-Arg-Rho est déposée sur la base EWOD.
- La contre-électrode superhydrophobe avec plots superhydrophiles est posée sur la cale conductrice.
- Le système est encapsulé et la goutte est déplacée sur 8 électrodes avec un nombre de passages et une vitesse variables. La tension d'actuation est fixée à $100V$ ¹³.

Après chaque déplacement, le capot nanostructuré est retiré et caractérisé par un scanner à fluorescence ($532nm$, Innopsys scanner, France, logiciel d'analyse d'image Mapix, Innopsys, France¹⁴, IBL, groupe « Chimie des Biomolécules »). Les paramètres suivants définissent les différents signaux obtenus (figure 4.13.b) :

- S_{Plot} : Intensité fluorescente moyenne sur 8 zones superhydrophiles **après** le déplacement de la goutte.
- $S_{Plot\ sans\ Fluo}$: Intensité fluorescente moyenne sur 8 zones superhydrophiles **avant** le déplacement de la goutte (proche de zéro).
- $S_{Hors\ plot}$: Intensité fluorescente moyenne de la surface superhydrophobe **après** le déplacement de la goutte (8 zones ROI).
- $S_{Surface\ seule}$: Intensité fluorescente moyenne (8 zones ROI) de la surface superhydrophobe **avant** le déplacement de la goutte (proche de zéro).

Le rapport Signal/Bruit (S/B) calculé en équation 4.2 correspond au dépôt de peptides fluorescents à l'intérieur des plots superhydrophiles :

13. La tension est légèrement supérieure aux tensions minimales de déplacement par la présence de plots superhydrophiles sur le trajet et par l'usage de liquides chargés.

14. Site Web : <http://www.innopsys.fr/> Consulté le 18/09/10

$$\frac{Signal}{Bruit} = \frac{S_{Plot} - S_{Plot \text{ sans Fluo}}}{S_{Hors plot} - S_{Surface seule}} \quad (4.2)$$

Un S/B élevé confirmera un transfert important des peptides dans les zones localisées avec une faible adsorption non-spécifique sur la surface superhydrophobe.

4.5.4 Variation de la concentration

La vitesse de déplacement de gouttes et le nombre de passages sont fixés à 100mm/s et 40, respectivement. La figure 4.14 illustre les images de fluorescence pour les différentes concentrations.

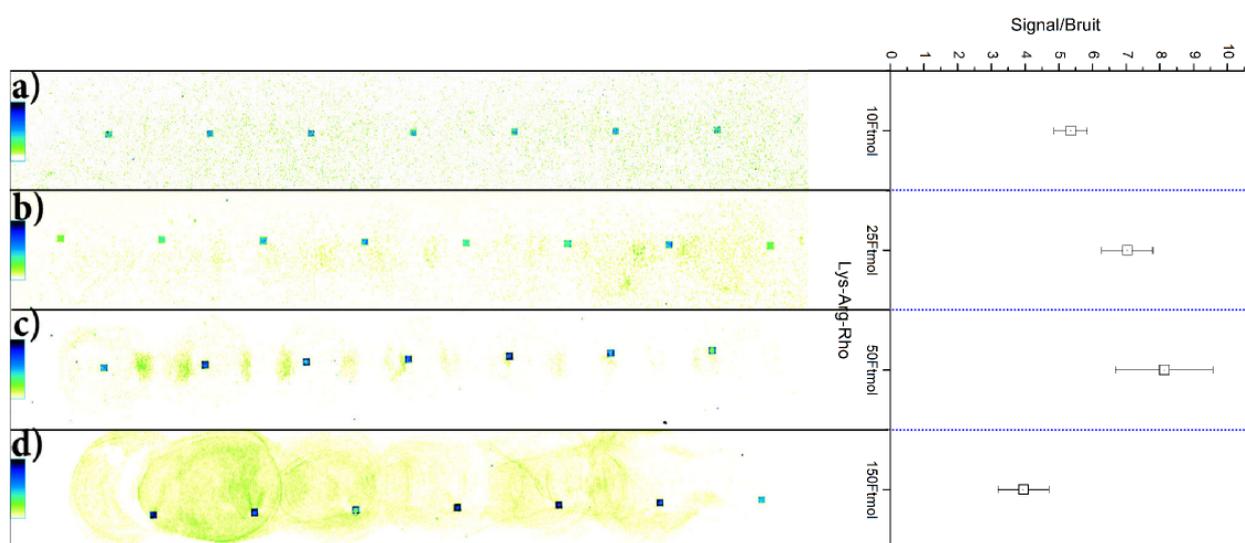


Figure 4.14: Images de fluorescence et rapport S/B de surfaces superhydrophobes patternées superhydrophiles après 40 passages d'une goutte contenant le peptide Lys-Arg-Rho aux concentrations 10(a), 25(b), 50(c), 150(d) fmol/ μ L. La vitesse de déplacement est de 100mm/s et la tension d'actuation est fixée à 100V.

Jusqu'à une concentration de 50 fmol/ μ L, l'intensité du signal à l'intérieur des plots augmente linéairement jusqu'à un rapport S/B maximum où pour une concentration de 150 fmol/ μ L, le signal sature. En dehors des zones superhydrophiles, l'intensité moyenne du signal fluorescent croît jusqu'à ce que la forme de la goutte devienne visible. Pour les concentrations employées, aucune saturation du signal n'a été détectée sur les zones superhydrophobes.

Le graphique 4.14 détaille les ratios et écarts types des S/B pour chaque concentration. Un maximum est alors observé pour la concentration de 50 fmol/ μ L. Pour la concentration de 150 fmol/ μ L, le S/B est même inférieur à celui obtenu à 10 fmol/ μ L. Ces valeurs s'expliquent par le fait, qu'à faible concentration, trop peu d'analytes sont déposés dans les zones superhydrophiles, tandis qu'à forte concentration, l'adsorption non-spécifique semble dominée hors des

plots, couplée à une saturation du dépôt dans les zones superhydrophiles. Il semble donc que, que pour ce type de molécule fluorescente et pour ce mode de détection, un compromis soit à trouver entre quantité d'analyte déposée dans les ouvertures et adsorption non-spécifique sur la surface superhydrophobe.

4.5.5 Variation du temps d'interaction liquide/surface

Nous avons également étudié l'influence du temps d'interaction liquide/surface et de la vitesse de déplacement du liquide sur l'adsorption des molécules. A trop faible concentration de peptides, que ce soit à l'intérieur ou à l'extérieur des plots superhydrophiles, le signal de fluorescence n'est pas assez intense pour une mesure appropriée. C'est pourquoi, nous limitons notre recherche aux concentrations de 50 et 150 $fmol/\mu L$ pour lesquelles le signal est suffisamment élevé pour une caractérisation efficace du ratio S/B dans et en dehors des zones superhydrophiles. La vitesse de déplacement de gouttes est paramétrée entre 10 et 100mm/s et le nombre de passages varie entre 1 et 80. Ces deux paramètres permettent d'obtenir des temps d'interaction identiques pour des vitesses et des nombres de passage différents. Ainsi un même temps d'interaction liquide/surface de 400ms est obtenu, pour une vitesse de 10mm/s associée à 2 passages et pour une vitesse de 100mm/s avec 20 passages.

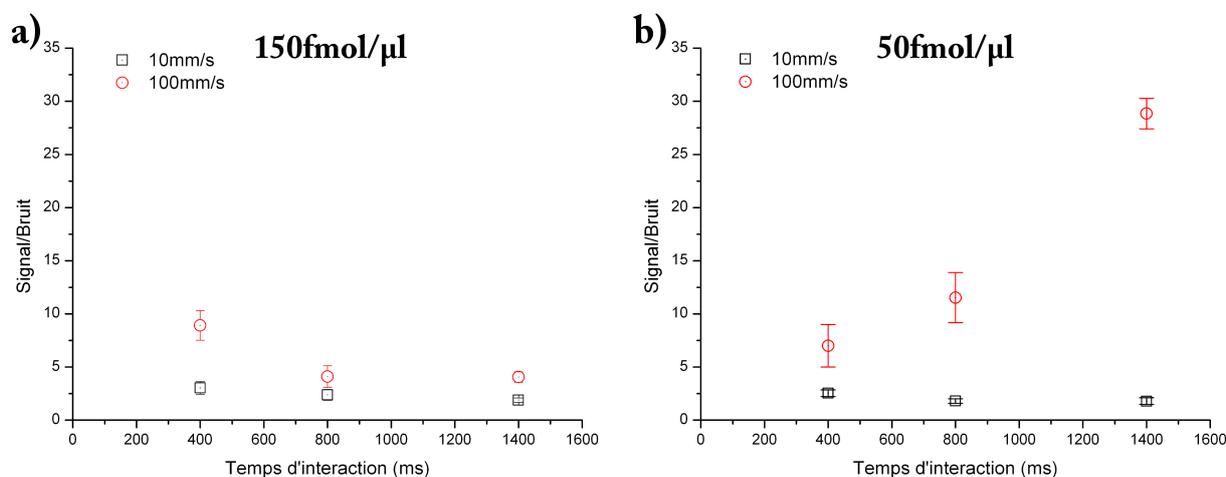


Figure 4.15: Rapport Signal/Bruit pour différents temps d'interaction liquide/surface pour des concentrations en Lys-Arg-Rho de (a) 150 et (b) 50 $fmol/\mu L$. La vitesse de goutte varie entre 10 (carrés noirs) et 100mm/s (cercles rouges). La tension d'actuation est fixée à 100V.

Pour les concentrations de 150 $fmol/\mu L$ (figure 4.15.a) : Le rapport S/B est relativement faible quelle que soit la vitesse. Le rapport S/B ne dépasse pas 10 et décroît avec le temps d'interaction liquide/surface, le dépôt de Lys-Arg-Rho augmente alors à l'extérieur des plots.

L'effet de saturation à l'intérieur des plots est d'autant plus visible que le nombre d'aller-retour augmente et que la vitesse est faible. Aussi, à ces concentrations, l'adsorption non-spécifique sur la région superhydrophobe semble importante, limitant le déplacement de liquides fortement concentrés sans post-contamination de la surface.

Pour les concentrations de $50\text{fmol}/\mu\text{L}$ (figure 4.15.b) : Le rapport S/B varie peu pour les faibles vitesses ($S/B \sim 3$, points noir) ; La saturation est très nettement visible à l'intérieur des plots tandis que l'adsorption non-spécifique augmente avec le temps d'interaction (S/B diminue). Cependant, le ratio S/B augmente considérablement avec les vitesses élevées. En effet, pour une vitesse de 100mm/s , le S/B peut atteindre une valeur égale à 30. Le niveau du signal sur la surface superhydrophobe reste relativement faible et la saturation du dépôt d'analytes à l'intérieur des plots n'est pas atteinte et augmente avec le temps d'interaction liquide/surface.

Qualitativement, pour les **faibles vitesses**, la goutte « stationne » plus longtemps sur une ouverture augmentant l'interaction liquide/surface à l'intérieur comme à l'extérieur des plots ; Le fait de déplacer le liquide à **vitesses élevées** ne favorise pas l'interaction liquide/surface superhydrophobe (faible contact avec la surface limitant l'adsorption non-spécifique). Cependant, même à ces vitesses, le liquide imprègne totalement la nanostructuration dans les zones superhydrophiles.

4.5.6 Limitation du nombre de déplacements

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la concentration en peptides Lys-Arg-Rho présentant le meilleur S/B était à $50\text{fmol}/\mu\text{L}$ et que pour des vitesses de déplacements élevées, le rapport S/B augmentait.

Dans cette partie, nous déplaçons des gouttes contenant le peptide Lys-Arg-Rho à $50\text{fmol}/\mu\text{L}$ à une vitesse fixée à 100mm/s . Seul le nombre de passages sur chaque plot varie de 1 à 200.

Un S/B maximum est observé après 126 passages sur les plots superhydrophiles (figure 4.16). Pour un nombre de déplacements croissant, la quantité de peptides déposée à l'intérieur des plots augmente (d'où un S/B croissant) jusqu'à une limite où l'intensité du signal à l'intérieur des plots reste fixe (phénomène de saturation). Au contraire, l'adsorption non-spécifique (le bruit) s'accroît avec le nombre de déplacement et diminue le ratio S/B lorsque l'intensité maximale à l'intérieur du plot est atteinte.

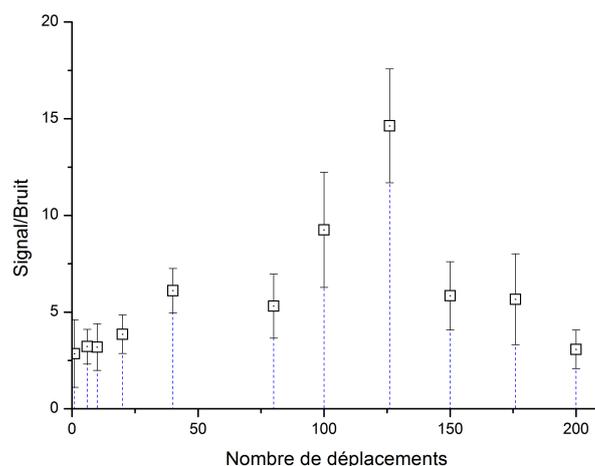


Figure 4.16: Rapport Signal/Bruit en fonction du nombre de passages sur chaque plot pour une concentration en Lys-Arg-Rho de $50\text{fmol}/\mu\text{L}$. La vitesse de déplacement est de 100mm/s et la tension d'actuation est fixée à 100V .

4.5.7 Conclusion

Le rapport Signal/Bruit mesuré en fluorescence entre les zones superhydrophiles et la surface superhydrophobe dépend de plusieurs paramètres :

- la concentration de peptides (une concentration trop faible amène à un signal peu intense, et une concentration trop élevée, à une saturation du signal).
- La vitesse de déplacement de goutte (une vitesse trop faible augmentera le bruit).
- Le temps d'interaction liquide/surface spécifique, limitant l'adsorption non-spécifique tout en augmentant l'accroche de molécules à l'intérieur des plots (jusqu'à saturation).

Cette interaction peut s'expliquer par le fait que la rhodamine possède un cycle aromatique hydrophobe entraînant une physisorption sur le revêtement hydrophobe ; L'augmentation de la concentration ou du nombre de passages sur la surface superhydrophobe favorise donc cette interaction ainsi que leur accumulation. D'autre part, lorsque le liquide rencontre la zone superhydrophile, 2 réactions entrent en jeu :

- L'imprégnation totale du liquide dans la nanostructure apportant une dimension « 3D » du dépôt.
- Une interaction électrostatique entre le peptide, chargé positivement et la surface SiO^- , chargée négativement.

La présence du peptide est alors plus importante à l'intérieur du plot superhydrophile (3D) qu'à l'extérieur (2D).

Malgré le fait que nous ayons sélectionné un peptide fluorescent le moins favorable à une accroche sur une zone spécifique, les résultats obtenus en fluorescence sont encourageants. De

même, aucune étape de rinçage avec de l'eau désionisée n'a été effectuée. Il serait alors intéressant de réaliser de telles étapes de nettoyage en vue d'une réduction plus accrue de l'absorption non-spécifique. Néanmoins, le choix de peptides plus adaptés à notre approche peut d'une part réduire l'adsorption non-spécifique sur la surface superhydrophobe et amener à leur localisation précise dans des zones déterminées.

En conclusion, l'interaction entre un liquide chargé de molécules et la surface nanotexturée a été validée. Malgré le fait que la molécule de Lys-Arg-Rho soit la moins favorable dans la réduction de l'adsorption non-spécifique, la modulation des propriétés de mouillage (superhydrophile / superhydrophobe) permet d'effectuer une rétention d'analytes préférentielle. Le contrôle des paramètres microfluidiques (vitesses, temps d'interaction) permet d'atteindre un rapport S/B optimum.

Toutefois, cette caractérisation par fluorescence présente, intrinsèquement, quelques limitations par le fait qu'il est nécessaire d'étudier des liquides biologiques à concentrations suffisantes pour visualiser les interactions (une trop faible concentration en analytes amène à une trop faible intensité du signal de fluorescence). C'est pourquoi, l'interaction liquide/surface doit être étudiée avec une technique plus sensible comme la spectrométrie de masse, qui servira à la fois d'outil de quantification de la pollution des surfaces mais également comme application biologique à part entière. Dans cette optique, nous changeons le peptide étudié afin de nous placer dans un cas plus favorable à cette analyse¹⁵.

4.6 Microfluidique digitale pour analyse DIOS-MS

Une solution de calibration « Mix1 » (*Kit Applied Biosystems*) de peptides standards est sélectionnée pour l'analyse par spectrométrie de masse DIOS-MS de l'interaction liquide/surface¹⁶. Le tableau 4.6 récapitule les différents peptides présents dans la solution étudiée.

Les concentrations de Mix1 sont respectivement de 10, 25, et 50 $fmol/\mu L$ dissous dans le même solvant de citrate d'ammonium à 1mM en solution aqueuse.

Cette solution évite la formation d'ions « adduits » de sodium et de potassium pouvant perturber l'analyse en spectrométrie. De plus, comme expliqué précédemment, le pH de solution étant fixé à 5.5, les peptides se chargeront positivement ou négativement en fonction de leur pI (inférieur ou supérieur au pH). La majorité des ions étant chargée positivement (excepté la Fibrinopeptide B), nous choisirons un mode de détection positif.

15. L'analyse DIOS-MS a montré la présence du peptide Lys-Arg-Rho dans et en dehors des plots superhydrophiles même à faibles concentrations, confirmant la sensibilité de l'analyse par spectrométrie de masse.

16. La préparation de cette solution doit être effectuée avant toute manipulation. Après 24h, certains peptides s'adsorbent sur les parois de l'éppendorf amenant à la disparition de certaines espèces lors de l'analyse DIOS-MS.

Molécule	m/z (Da)	pI	Charges	Séquence	pH solution
Des-Arg-Bradykinin	904.5	10	1 (+)	PPGFSPFR	5.5
Angiotensin I	1296	7.4	2 (+)	DRVYIHPFHL	
Fibrinopeptide B	1570	4.0	3 (-)	EGVNDNEEGFFSAR	
Neurotensin	1672.9	8.7	1 (+)	ELYENKPRRPYIL	

Tableau 4.6: Tableau résumant les propriétés des peptides étudiés. Le code des séquences est, (rouge) les résidus acides $-COOH$, (bleu) les résidus basiques $-NH_2$, (vert) les résidus non chargés hydrophobes, (noir) les autres résidus.

4.6.1 Méthode de déplacement et de caractérisation

Les surfaces superhydrophobes sont similaires aux expérimentations par fluorescence comprenant les mêmes plots superhydrophiles de $100\mu m$ de coté espacés de $4000\mu m$. Les déplacements sont effectués à une vitesse de $100mm/s$ et à une tension d'actuation de $100V$. Les protocoles de dépôt et de déplacement de gouttes sont analogues au paragraphe 4.5.3 pour chaque concentration. Deux expérimentations sont alors opérées :

- 1 passage du liquide peptidique par EWOD.
- 1 passage du liquide peptidique par EWOD suivi d'un rinçage par déplacement, également par EWOD, d'une goutte ($1\mu L$) d'EDI sur le même trajet.

Le temps d'interaction entre la goutte et chaque plot superhydrophile est calculé à $20ms$. Il est à noter que le nombre de passage est différent de l'étude par fluorescence. En effet, cette analyse étant plus fine et plus sensible, une plus faible quantité de peptide peut être alors détectée (voir tableau 4.3) avec une sensibilité inférieure au $fmol/\mu L$. C'est pourquoi nous choisissons de n'effectuer qu'un seul passage sur la surface nanostructurée pour limiter au maximum l'adsorption non-spécifique sur la surface superhydrophobe.

Ainsi, dans les deux cas (avec et sans rinçage), les surfaces sont analysées directement en spectrométrie de masse¹⁷. La caractérisation S/B des surfaces s'effectue sur les pics correspondant, à l'intérieur (S/B_P) et hors des plots (S/B_{HP}) pour chaque concentration de peptides. Un minimum de 5 plots et 5 zones superhydrophobes est examiné pour chaque expérimentation et un minimum de 3 expérimentations est effectué pour chaque cas, amenant à l'obtention d'une quinzaine de spectres par zones prospectées. Cependant, tous les spectres ne seront pas exposés dans ce manuscrit et seuls 4, correspondant aux spectres issus d'une analyse DIOS-MS à l'intérieur ou à l'extérieur, avec ou sans rinçage, y figureront. Enfin, une analyse statistique des pics de la Des-arg-Bradykinin (peptide le plus présent et le plus intense), sera menée pour chacun des cas.

17. Les déplacements ont été effectués à l'IEMN tandis que l'analyse en spectrométrie a été réalisée à l'IBL.

4.6.2 Analyse DIOS-MS sans étape de rinçage

La figure 4.17 présente le résultat d'une analyse DIOS-MS après le déplacement d'une goutte de peptides à $25\text{fmol}/\mu\text{L}$ (a) dans et (b) en dehors d'un plot.

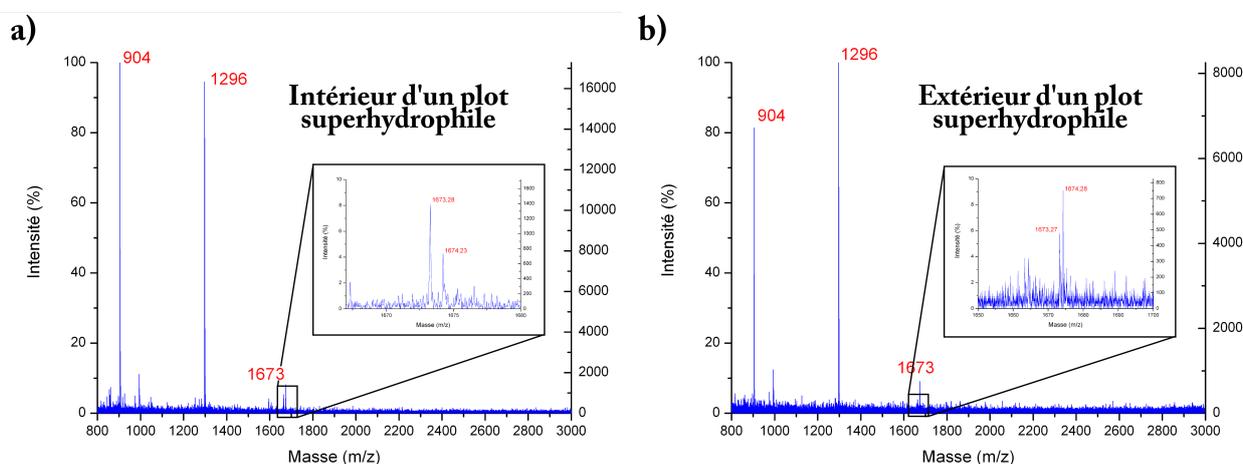


Figure 4.17: Spectres de masse obtenus en DIOS-MS sur une surface nanostructurée superhydrophobe avec plots superhydrophiles après 1 passage d'une goutte de $1\mu\text{L}$ de peptide Mix1 ($25\text{fmol}/\mu\text{L}$), (a) à l'intérieur d'un plot, (b) sur la surface superhydrophobe [134].

Les résultats de spectrométrie de masse sont différents en fonction de chaque peptide et de la zone analysés :

- **Pour la Des-arg-Bradykinin ($m/z = 904.5\text{Da}$) :** Le rapport S/B_P est estimé à 315 dans la région superhydrophile tandis qu'il est 4 fois plus faible dans la zone superhydrophobe ($S/B_{HP} = 83$).
- **Pour l'Angiotensin I ($m/z = 1296\text{Da}$) :** L'intensité du signal est 2 fois plus faible à l'extérieur de zone superhydrophile ($S/B_{HP} = 430$, $S/B_P = 226$).
- **Pour la Fibrinopeptide B ($m/z = 1570\text{Da}$) et la Neurotensin ($m/z = 1672\text{Da}$) :** Les signaux sont à peine visibles que ce soit à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone superhydrophile.

4.6.3 Analyse DIOS-MS avec étape de rinçage

Après l'étape de rinçage (1 déplacement d'une goutte d'EDI sur le même trajet d'électrodes), la figure 4.18 illustre deux spectres obtenus pour une concentration de $25\text{fmol}/\mu\text{L}$ de peptides Mix1, (a) à l'intérieur du plot superhydrophile et (b) sur la surface superhydrophobe.

Par rapport aux analyses précédentes sans rinçage, figure 4.17, les spectres affichent des résultats distincts :

- L'intensité du signal à l'intérieur du plot superhydrophile est amplifiée de 50%,

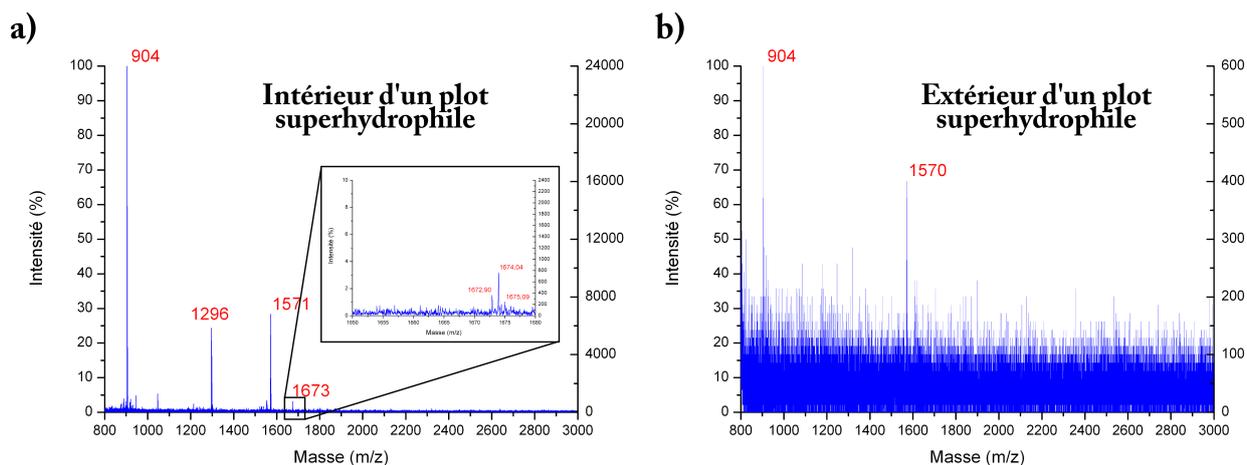


Figure 4.18: Spectres de masse obtenus en DIOS-MS sur une surface nanostructurée superhydrophobe avec plots superhydrophiles après 1 passage d'une goutte de $1\mu\text{L}$ de peptide *Mix1* ($25\text{fmol}/\mu\text{L}$) suivi d'une étape de rinçage avec le déplacement d'une goutte d'EDI ($1\mu\text{L}$), (a) à l'intérieur d'un plot, (b) sur la surface superhydrophobe [134].

- L'intensité du signal hors plot est 10 fois moins intense.

Tous les peptides sont identifiés dans la région superhydrophile.

Dans cet exemple, les ratios S/B présentent des valeurs différentes en fonction de la nature du peptide et de la région étudiées :

- **Pour la Des-arg-Bradykinin ($m/z = 904.5\text{Da}$) :** Le ratio S/B_P est estimé à 857.5 dans la région superhydrophile tandis qu'il est 40 fois plus faible dans la zone superhydrophobe ($S/B_{HP} = 21.3$).
- **Pour l'Angiotensin I ($m/z = 1296\text{Da}$) :** L'intensité du pic dans la zone superhydrophile est égale à 210.1 tandis que le peptide n'est pas détecté sur la surface superhydrophobe.
- **Pour la Fibrinopeptide B ($m/z = 1570\text{Da}$) :** Ici, le pic est visible avec un S/B_P égal à 243.9 tandis qu'il est 10 fois moins intense à l'extérieur ($S/B_{HP} = 18$).
- **Pour la Neurotensin ($m/z = 1672\text{Da}$) :** Bien que sa concentration soit 5 fois plus faible, le pic présente un S/B_P égal à 22.2 mais est totalement absent dans la zone hors plot.

4.6.4 Discussion

Les mêmes expérimentations pour chaque concentration sont répertoriées dans la figure 4.19 (a) sans rinçage et (b) avec rinçage pour les pics de la Des-arg-Bradykinin ($m/z = 904.5\text{Da}$).

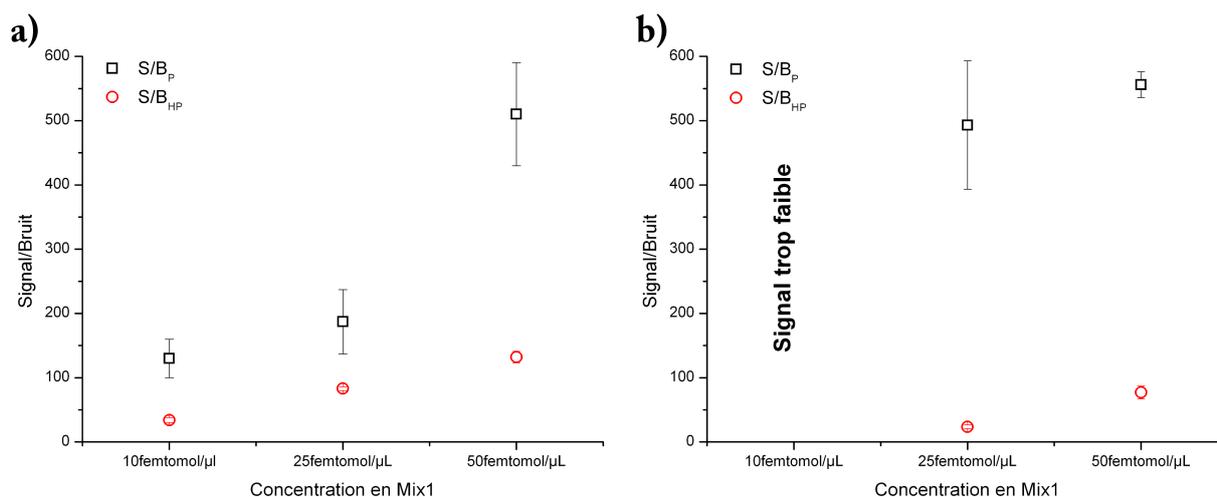


Figure 4.19: S/B moyen du pic de la *Des-arg-Bradykinin* ($m/z = 904.5$ Da) à l'intérieur (noir) et à l'extérieur (rouge) des plots superhydrophiles (a) après 1 passage d'une goutte ($1\mu\text{L}$) du mélange *Mix1* à 10, 25 et $50\text{fmol}/\mu\text{L}$ et (b) après une étape de rinçage avec le déplacement d'une goutte d'EDI ($1\mu\text{L}$) [134].

Sans rinçage, figure 4.19.a : Nous pouvons clairement observer l'augmentation du S/B à l'intérieur des régions superhydrophiles en fonction de la concentration du peptide. Ce phénomène est d'ailleurs beaucoup plus faible sur les zones superhydrophobes, montrant la faible interaction entre le liquide et la surface. Les barres d'erreur sont atténuées révélant une relative uniformité de la quantité de molécules déposées sur la surface superhydrophobe. Au contraire, les barres d'erreur des S/B_P sont plus importantes, indiquant que les peptides sont non-uniformément repartis à l'intérieur de chaque plot (nous reviendrons sur ce point plus loin dans le manuscrit).

Avec rinçage, figure 4.19.b : Les S/B_{HP} sont fortement atténués, résultat d'un nettoyage de la surface superhydrophobe pendant son rinçage. Aussi, les spectres à $25\text{fmol}/\mu\text{L}$ montrent une augmentation significative du S/B_P tandis qu'ils atteignent un niveau de saturation à $50\text{fmol}/\mu\text{L}$. On peut envisager une redistribution des molécules, retirées de la surface superhydrophobe, dans les plots superhydrophiles pendant l'étape de rinçage. Si tel est le cas, il ne s'agit alors plus vraiment d'une étape de rinçage, mais plutôt d'un processus de dépôt de peptides en deux temps. Concernant la concentration de $10\text{fmol}/\mu\text{L}$, seules quelques traces des peptides ont pu être détectées. Le déplacement de la goutte d'eau peut avoir retiré la plupart des peptides physiorbés ou redistribués de façon inhomogène les peptides à l'intérieur des plots superhydrophiles.

Nous pouvons également déduire de ces spectres les propriétés inhérentes à chaque peptide,

propriétés qui influencent leur comportement vis-à-vis de la surface nanotexturée. Plusieurs paramètres sont à prendre à compte pour donner une explication qualitative de ces premiers résultats telles que, les propriétés de mouillage de la nanostructure, la concentration des peptides, les interactions électrostatiques et les propriétés d'adhésion des molécules sur la surface inorganique :

- Les interactions entre les zones superhydrophobes et superhydrophiles ne sont pas identiques pour chaque peptide et dépendent de leur composition en résidus non chargés hydrophobes. Ici, les peptides d'Angiotensin I et de Neurotensin, fortement chargés, sont susceptibles d'interagir plus favorablement avec le revêtement hydrophobe, amenant à un signal plus intense dans la région superhydrophobe. Ce point a d'ailleurs été mis en valeur par Koc *et al.* qui ont montré que les protéines et les peptides peuvent s'adsorber avec une certaine affinité sur les nanostructures superhydrophobes [118].
- A $\text{pH} = 5.5$ en solution, les peptides sont majoritairement chargés positivement (influençant le mode de détection choisi du spectromètre de masse) exceptée la fibrinopeptide, chargée négativement. Les répulsions électrostatiques mises en jeu ne sont pas favorables à une interaction avec la nanotexturation superhydrophile SiO^- . Ce peptide est alors faiblement D/I, comme le révèle son absence dans la majorité des spectres.
- Willett *et al.* ont démontré que les acides aminés pouvaient avoir différentes propriétés d'adhésion sur les interfaces inorganiques tels que le SiO_2 , ou le Si_3N_4 [135]. Par exemple, l'acide aminé codé **E** a une meilleure adhésion sur le SiO_2 que $\text{H} > \text{K} > \text{R} > \text{D} > \text{T} > \text{P}$ (les autres acides aminés ayant des propriétés d'adhésion relativement faibles). De plus, Goede *et al.* ont également montré que l'ordre de la séquence peptidique pouvait avoir une influence sur l'adhésion du peptide sur un semiconducteur [136]. Dans notre cas, ce point peut nous aider à mieux comprendre les différences entre les spectres DIOS-MS. L'Angiotensin I possède **2H**, **1R**, **1D**, et **1P**, le Des-Arg-Bradykinin possède quand à lui **1R**, **3P**, et la Neurotensin, **1K**, **2R**, et **2P**. L'adhésion de ces molécules sur les zones superhydrophiles pourrait alors être favorisée par ces propriétés.
- La concentration de la Neurotensin est 5 fois plus faible que les autres peptides dans la solution de calibration « Mix1 », expliquant son signal atténué sur chaque spectre.
- Comme cité précédemment dans la partie 4.5.7, lorsque le liquide imprègne totalement la nanostructuration, il existe une répartition en 3 dimensions des molécules à l'intérieur du plot, à la différence de la zone superhydrophobe où, s'il y a adsorption des peptides, celle-ci ne s'effectue qu'en surface. Le laser de l'analyse DIOS-MS ionise alors une plus grande quantité de molécules dans les régions superhydrophiles (figure 4.20).

Les peptides sont alors détectables pour des concentrations inférieures à $10 \text{ fmol}/\mu\text{L}$ et l'intensité du signal à l'intérieur de chaque plot superhydrophile augmente avec la concentration.

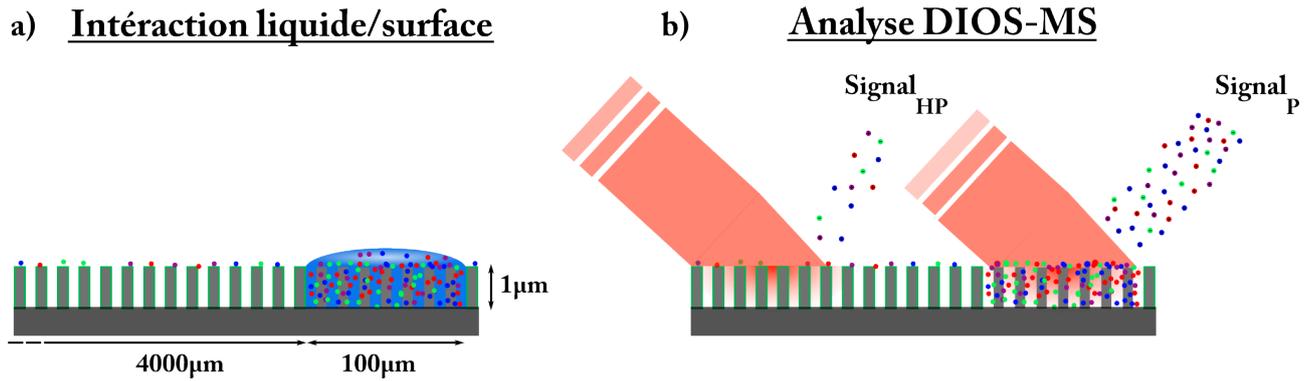


Figure 4.20: Vues schématiques de (a) l'interaction du liquide biologique *Mix1* entre les zones superhydrophiles et superhydrophobes, et (b) de l'ionisation des molécules lors de la détection en spectrométrie de masse DIOS-MS.

Cependant les peptides s'adsorbent également sur la surface superhydrophobe (en plus faible quantité), mais le seul nettoyage par une goutte d'eau désionisée permet non seulement la collecte de ces molécules sur la zone superhydrophobe (diminuant S/B_{HP}) mais également leur redistribution dans les zones superhydrophiles (augmentant S/B_P). Ainsi, après un nettoyage, l'intensité moyenne du signal à l'intérieur de chaque plot est 20 fois supérieure à celle en dehors.

Nous remarquons que les dépôts de molécules à l'intérieur des plots superhydrophiles sont inhomogènes mais non décroissants par rapport au trajet du liquide. Ceci peut s'expliquer par la structure non totalement régulière des nanofils entre chaque plot, ainsi qu'à une distribution non uniforme des molécules à l'intérieur de la nanostructure amenant à des seuils d'intensité différents à chaque plot [134].

4.6.5 Conclusion

Les surfaces superhydrophobes peuvent apporter une solution alternative dans la recherche de la diminution de l'adsorption non-spécifique de biomolécules à l'usage de surfactant ou de films d'huile dans les dispositifs EW-LOC. Suite à une première étude par fluorescence, l'interaction liquide/surface sur de telles surfaces entraîne :

- Une adsorption non-spécifique réduite lors du déplacement d'un liquide biologique réputé pour son accroche sur tout type de surface (hydrophobe ou hydrophile).
- L'accroche localisée de ces biomolécules dans des zones superhydrophiles définies.

Cependant, la détection par fluorescence est limitée car elle nécessite une concentration minimale de molécules pour obtenir une visualisation adéquate. Ainsi, nous nous sommes tournés vers une caractérisation plus sensible de l'interaction liquide/surface par une analyse DIOS-MS. Bien que cette technologie d'analyse puisse paraître surdimensionnée pour une telle caractérisation, elle permet d'une part de montrer les potentialités des surfaces superhydrophobes,

notamment leur propriété autonettoyante et déperlante et d'autre part d'illustrer une réelle application de type « laboratoire sur puce ».

Notre dispositif intégrant des surfaces nanostructurées s'avère alors efficace pour la détection de molécules à concentration extrêmement faible (de l'ordre du $fmol/\mu L$, soit 1000 fois plus faibles que celles trouvées dans la littérature microfluidique digitale, de l'ordre du $pmol/\mu L$) sans l'emploi de surfactants, matrices ou autres films d'huile.

4.7 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre l'utilisation d'un système original de déplacement de gouttes par électromouillage dans une optique de laboratoire sur puce EW-LOC. Cependant, au-delà d'un aspect applicatif, cette étude a mis en avant les propriétés spécifiques des surfaces superhydrophobes. Aussi, deux approches ont été étudiées :

- Le déplacement de liquides non chargés sur des surfaces contaminées.
- Le déplacement de liquides chargés (en biomolécules) sur surfaces propres.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a détaillé les principales recherches en matière de dispositifs pour la collecte de particules. Nous avons alors remarqué les limitations des systèmes actuels, en particulier concernant la faible gamme de bioparticules étudiées. En effet, il a été démontré que l'efficacité de collecte est régie à la fois par les propriétés de surface mais aussi par les propriétés intrinsèques aux particules. C'est pourquoi, nous avons utilisé 4 types de microparticules, allant de la simple bille de polystyrène au bactériophage (simulant différentes classes de particules biologiques : Toxines, spores et virus) sur deux types de surface, hydrophobes et superhydrophobes. Cette dernière présente alors une efficacité de collecte proche de 100% quelque soit la classe de particules tandis que la nature des particules modifie cette efficacité sur les surfaces hydrophobes (entre 46% et 99% suivant la classe de particule).

Nous avons remarqué que la majorité de la collecte s'effectue dès le premier passage de la goutte, limitant ainsi les phénomènes de redéposition et de pollution du dispositif EW-LOC. Enfin, en comparant l'efficacité de collecte par déplacement manuel de gouttes (entre 27% et 72% suivant la classe de particule), nous avons pu mettre en avant l'intérêt de fortes contraintes de cisaillement sur surfaces superhydrophobes lors du déplacement par EWOD (propriété démontrée dans le chapitre 3).

Les propriétés autonettoyantes et déperlantes des surfaces superhydrophobes ont ainsi été démontrées par cette étude de l'interaction liquide/surface contaminée.

Dans la seconde approche, nous avons étudié le transfert de biomolécules d'une goutte réservoir sur une surface texturée en fonction des conditions de déplacement par EWOD. Nous avons tout d'abord introduit deux techniques d'analyse par spectrométrie de masse, MALDI-MS et DIOS-MS. Complémentaires, elles présentent toutes deux des avantages et inconvénients en terme de gamme de masse détectée ou d'interférence due à l'usage de matrice organique. Les recherches tendent à intégrer cette technique d'analyse avec les systèmes EW-LOC avec pour objectif de simplifier les étapes de préparation des échantillons. Cependant, ces systèmes présentent certaines limitations, d'une part, par l'utilisation de matrices organiques (difficiles à déplacer et interférant avec certaines molécules basses masses) et d'autre part, par une forte adsorption non-spécifique des molécules durant leur transport. Sur ce dernier point, bien que certains groupes aient trouvé différentes stratégies limitant cette adsorption (surfactant, films d'huile), elles complexifient le système et amènent à d'autres inconvénients majeurs (spectres parasites, faibles interaction liquide/surface). C'est pourquoi, nous avons proposé une méthode alternative de réduction de l'adsorption non-spécifique des molécules par l'emploi de surfaces superhydrophobes au sein de dispositif EW-LOC. De plus, l'accroche de molécules dans des zones localisées a été aussi étudiée par fluorescence puis par spectrométrie de masse DIOS-MS. Ainsi, les expérimentations ont validé le dépôt de biomolécules dans des zones superhydrophiles mais aussi la limitation de l'adsorption non-spécifique puis sa réduction par simple nettoyage. De plus, les analyses DIOS-MS présentent des seuils de sensibilité 1000 fois plus élevées ($fmol/\mu L$) que les systèmes classiques retrouvés dans la littérature ($pmol/\mu L$). Ainsi, l'usage de surfaces texturées superhydrophobes offre 4 intérêts majeurs :

- Une faible interaction liquide/surface superhydrophobe par leur propriété de déperlance (limitant l'accroche de molécules).
- Une forte interaction liquide/surface superhydrophile par leur propriété rugueuse (augmentant le nombre de molécules déposées dans des zones localisées)
- La collecte des molécules physisorbées sur la surface superhydrophobe (diminuant l'adsorption non-spécifique) par le simple nettoyage d'une goutte non chargée.
- L'ionisation et la désorption des molécules (sans l'usage de matrice organique) pour leur analyse en spectrométrie de masse.

Conclusion générale

Nous avons montré dans ce manuscrit, le développement, la caractérisation et l'intégration de surfaces superhydrophobes au sein de systèmes fluidiques destinés à des applications « laboratoire sur puce ».

Dans le chapitre 1 nous avons présenté les mesures statiques d'angle de contact et d'hystérésis qui se sont avérées nécessaires mais non suffisantes pour la caractérisation de surfaces structurées superhydrophobes. En effet, après l'identification de deux états extrêmes dans lesquels un système (eau + surface) pouvait se positionner sous l'apport d'énergie (ex. pression, tension, vibration), un nouveau paramètre a été introduit, à savoir la robustesse à l'empalement. Cette robustesse est alors définie comme la capacité d'un système à résister à l'imprégnation du liquide (au passage d'un état Cassie-Baxter vers Wenzel) malgré l'ajout d'énergies extérieures. Une méthode classique de caractérisation de ce paramètre, par impact de goutte (énergie cinétique), a été présentée. Nous avons également proposé d'utiliser l'électromouillage, qui au delà d'une technique dédiée au déplacement de gouttes dans des dispositifs lab-on-chip, s'avère être un moyen de caractérisation original (énergie électrique). L'EWOD est alors, au cœur de ce travail de thèse, utilisé comme technique de mesure de la robustesse des surfaces superhydrophobes mais également comme moyen de déplacement de gouttes dans des systèmes microfluidiques. Concernant l'optimisation du paramètre de robustesse (ex. une forte résistance à l'empalement de liquide), la littérature suggère qu'à l'image de la nature et de la feuille de Lotus en particulier, les surfaces multi-échelles soient une stratégie efficace.

C'est pourquoi, dans le chapitre 2, nous avons proposé dans un premier temps la réalisation de surfaces superhydrophobes micro-, nano- et micro-nanostructurées au moyen de techniques issues des micro- et nanotechnologies. Dans un second temps, nous avons présenté une étude approfondie de la robustesse de ces surfaces par impact de gouttes et électromouillage. Sur chacune d'elles, nous avons quantifié les transitions des systèmes entre les états Cassie-Baxter et Wenzel. Les surfaces à double échelle de rugosité ont majoritairement montré une importante résistance à l'empalement ($>13\text{kPa}$), confirmant les tendances suggérées par la littérature. Cependant, une surface à double nanotexturation a montré un comportement unique et exceptionnel avec un seuil d'empalement inaccessible sous impact ($>17\text{kPa}$) et une réversibilité totale

sous électromouillage. Une étude plus fine au niveau de la ligne triple de contact liquide/surface a démontré les interactions mises en jeu lors des expérimentations d'électromouillage et une corrélation entre les deux méthodes de caractérisation de la robustesse a été proposée. Nous avons ainsi pu observer, pour la première fois, la pression induite par électromouillage sur surfaces structurées dans un milieu discret¹⁸ De plus, différents régimes intermédiaires aux états Cassie-Baxter et Wenzel ont été identifiés, dans lesquels le liquide est partiellement piégé. Une solution de dépiégeage par modulation de fréquence (sans apport supplémentaire d'énergie) a alors été proposée et validée. Le mode de résonance de la goutte est alors suffisamment énergétique pour permettre au système de revenir de façon totalement réversible à l'état initial, et même jusqu'à provoquer l'expulsion du liquide hors de la structure.

L'introduction de surfaces superhydrophobes dans des dispositifs fluidiques de déplacement de gouttes par EWOD a permis de mettre en avant plusieurs points d'intérêt. En effet, nous avons démontré dans le chapitre 3 le potentiel des surfaces superhydrophobes dans les applications microfluidiques par la caractérisation, à l'interface liquide/surface, du déplacement de gouttes par électromouillage. Ce système EW-DMF original par l'utilisation de telles surfaces améliore les performances de plus de 30% en matière de tension d'actuation (tension réduite) et de vitesses de déplacement (vitesses augmentées). Le liquide se déforme lors de son déplacement par électromouillage avec une élongation maximale estimée à +40% par rapport à la taille initiale de la goutte, une plus grande variation des angles de contact (entre 50° et 100°) et des contraintes de cisaillement proche paroi élevées (jusqu'à 76Pa). Cependant, l'usage de telles surfaces reste à ce jour limité à la contre-électrode. En effet, l'adaptation de nanostructures spécifiques sur la base EWOD s'est avérée impossible compte tenu de l'inadéquation entre les différents budgets thermiques liés aux procédés technologiques utilisés actuellement.

Enfin, l'intégration de ce système EW-DMF dans une optique de laboratoire sur puce a permis une étude plus approfondie des propriétés des surfaces superhydrophobes. Deux types d'interaction liquide/surfaces ont alors été expérimentés, à savoir, le déplacement d'un liquide non chargé sur une surface contaminée (système de collecte de particules), et le déplacement de liquides chargés en biomolécules pour leur analyse sur des zones localisées. Ainsi, l'usage de surfaces superhydrophobes au sein de ce système microfluidique a montré leurs capacités autonettoyantes ($\sim 100\%$ d'efficacité de nettoyage), et déperlantes (faibles adsorption non-spécifique). De plus, il a été possible de localiser une partie des biomolécules déplacées sur

18. A ce jour, seul Mugele a observé et calculé la pression d'électromouillage sur surface plane dans un environnement bi-phasique huile/eau.

des zones superhydrophiles. Enfin, ces surfaces présentent l'avantage de travailler sur des applications de spectrométrie de masse sans recours à des matrices organiques (l'ionisation et la désorption des molécules se produisent directement sur la surface nanostructurée). La sensibilité de détection est alors 1000 fois plus élevée ($fmol/\mu L$) que dans les systèmes classiques ($pmol/\mu L$).

L'utilisation de telles surfaces offre ainsi une solution alternative originale aux systèmes présentés dans la littérature.

En conclusion, ces travaux ouvrent le champ à de nouvelles études sur les surfaces structurées, et à leur intégration dans des systèmes fluidiques, en particulier :

- Dans une optique de recherche de surfaces les plus robustes possibles, la modélisation et la caractérisation théorique des surfaces micro- nano- et micro-nanostructurées pourraient amener à une meilleure compréhension des phénomènes d'imprégnation, notamment des états intermédiaires d'empalement partiel.
- D'un point de vue technologique, une étude approfondie des conditions de dépôt de matériaux diélectriques pourrait permettre d'associer électrodes conductrices, matériaux diélectriques et croissance VLS de nanofils pour une intégration de surfaces superhydrophobes directement sur la base.
- D'un point de vue applicatif, les résultats obtenus par spectrométrie de masse montre qu'une fonctionnalisation biochimique des zones d'analyse s'avère nécessaire en vue d'une capture sélective d'analytes. Par exemple, par dépôt de peptides dans les ouvertures afin de réaliser leur méthylation, puis leur interaction avec une protéine spécifique ou non spécifique. Ceci permettrait d'atteindre des sensibilités ultimes d'analyse et d'effectuer de véritables opérations de chromatographie en 2 dimensions.
- Enfin, si la totalité de l'étude présentée dans ce manuscrit se base sur l'utilisation d'eau comme liquide, l'emploi des surfaces surperhydrophobes ne permet pas l'étude d'autres liquides, en particulier plus mouillants. Le passage à des surfaces superomniphobes, où non seulement l'eau mais aussi d'autres liquides, à tensions de surface plus faibles, développent un grand angle de contact, peut s'avérer potentiellement prometteur. L'intégration de telles surfaces dans notre dispositif EW-LOC pourrait être envisagée pour le déplacement de surfactants, réduisant encore l'adsorption non-spécifique de molécules et augmentant la collecte d'un plus grand nombre de bioparticules.

A. Annexes – Procédés Technologiques

Sommaire

A.1	Nettoyage standard	168
A.2	Photolithographie	168
A.2.1	Les résines	168
A.2.2	L'enduction	169
A.2.3	L'insolation	169
A.2.4	Le développement	169
A.2.5	Exemples de photolithographie	170
A.3	Dépôt PECVD	171
A.4	Dépôt LPCVD et dopage	172
A.5	Oxyde thermique sec	173
A.6	Pulvérisation cathodique	173
A.7	Gravure sèche	174
A.8	Bâti de gravure profonde de silicium	175
A.9	Traitements hydrophobes	176
A.9.1	L'OTS : Principe de silanisation	176
A.9.2	Le Cytos [®]	177
A.9.3	Le dépôt de C_4F_8	178
A.10	Création des nanostructures par gravure chimique assisté par métal	178
A.11	Synthèse de nanofils par croissance VLS	181
A.12	Analyse d'images automatique par ImageJ	182

A.1 Nettoyage standard

Le principe de ce nettoyage est de retirer toute trace de poussières ou composés organiques qui pourraient se trouver sur la surface. Il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs opérations de nettoyage avant toutes manipulations.

Les substrats sont tout d'abord nettoyés à l'acétone puis à l'alcool isopropylique (*Sigma Aldrich, USA*¹) sous ultra-sons puis séchés sous flux d'azote. Cette étape enlève les traces de résidus ou de poussières à la surface. Ensuite, le substrat est plongé dans une solution piranha (H_2SO_4/H_2O_2 , 3:1, v/v) pendant 15 minutes à 80°C, rincé à l'eau désionisée et encore séché sous flux d'azote ; Ce processus retire les traces organiques. Enfin, dans certain cas, il est nécessaire d'effectuer un dernier nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique 5% (*HF*) pendant 1 minute. Ces étapes de nettoyage sont primordiales dans les cas de systèmes biochimiques. En effet, toute pollution du dispositif par différents composés entraîne des signaux parasites dans l'analyse biologique. Ces nettoyages doivent alors être scrupuleusement reproduits dans les mêmes conditions afin d'obtenir un protocole précis.

A.2 Photolithographie

La photolithographie ou lithographie optique est un procédé permettant de créer des motifs sur un échantillon plan. Le principe repose sur l'étalement d'une résine photosensible sur un substrat, de l'insoler à travers un masque afin d'en modifier ses propriétés et de la développer pour faire apparaître les différents motifs. Les paramètres d'épaisseur de résine, de temps d'insolation et de développement conditionnent la qualité des motifs.

A.2.1 Les résines

Durant ce travail de recherche, plusieurs résines photosensibles ont été utilisées à l'élaboration des dispositifs. Il en existe 2 types :

- **Les résines positives (*AZXXXX*)** : Constituées d'un composé photosensible, d'une base (Résine) et d'un solvant organique, le composé photosensible est insoluble avant insolation. Après cette étape, les radiations ont changé la structure chimique de la résine, et les régions insolées deviennent plus solubles et sont éliminées durant la révélation.
- **Les résines négatives (*AZnLOFXXXX ou SU-8 XXXX*)** : Constituées d'un polymère et d'un composé photosensible, ce dernier absorbe les radiations lors de l'insolation et polymérise la résine. Celle-ci devient alors insoluble durant la révélation.

1. Site web : <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html> consulté le 17/10/10

Les résines utilisées durant ce travail de recherche sont : l’AZ4562, l’AZnLOF2020, l’AZn-LOF2070, et la SU-8 2002.

A.2.2 L’enduction

Le dépôt de résine s’effectue par centrifugation à l’aide d’une tournette (Figure A.1). 3 paramètres sont à définir au préalable pour obtenir une épaisseur déterminée de résine :

- La vitesse de rotation, exprimée en tours par minute (tpm),
- L’accélération, exprimée en tours par minute par seconde ($tpm.s^{-1}$),
- Le temps, exprimé en secondes (s).

Ces paramètres vont alors être modifiés en fonction de la résine utilisée et de l’épaisseur de dépôt voulue. Après avoir posé l’échantillon sur le support de la tournette, la résine est déposée au centre (1mL de résine pour 1 pouce de diamètre) puis centrifugée. Une fois la résine étalée, un premier recuit est effectué (*Softbake ou Prebake*) afin d’évaporer les solvants.

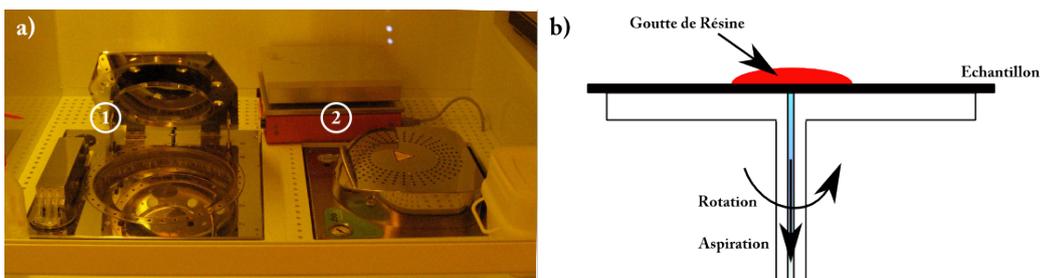


Figure A.1: (a) Photo du banc d’enduction de résine photosensible. ①, une tournette GYRSET RC8 Suss MicroTec, et ②, les plaques chauffantes SSE. (b) Schéma de principe d’enduction de résine photosensible sur un échantillon.

A.2.3 L’insolation

Après le dépôt de résine (Figure A.2.①), celle-ci est insolée aux rayons UV au travers d’un masque optique (Figure A.2.②). Ce masque est composé d’une plaque de quartz recouverte de chrome où sont gravés les motifs. En fonction du type de résine utilisée, l’insolation va soit les détériorer (Résines positives) soit les polymériser (Résines négatives). Les motifs du masque optique sont transférés sur l’échantillon.

A.2.4 Le développement

Après insolation, l’échantillon est en général encore une fois recuit (*Post-baked*) afin de finaliser la réaction en durcissant les régions non insolées (Résines positives) ou en les rendant inertes aux développeurs (Résines négatives). Ensuite le substrat est immergé dans un révélateur

afin de dissoudre la résine insolée (Résines positives) ou non-insolée (Résines négatives). La figure A.2.③ montre les différents résultats obtenus pour les deux types de résines.

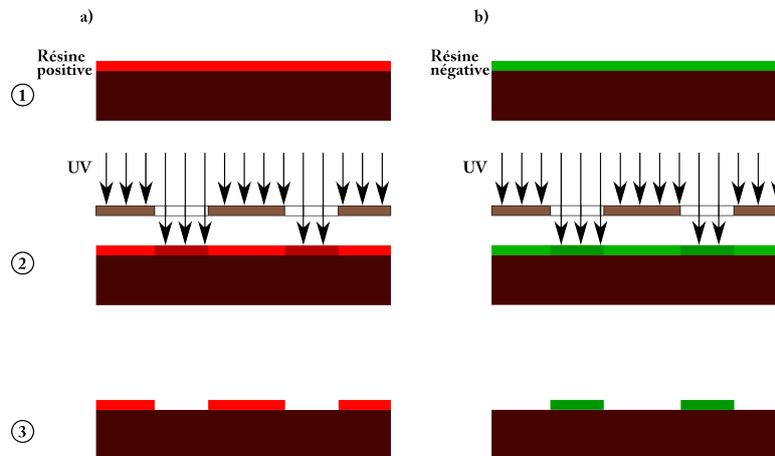


Figure A.2: Schéma de principe de la photolithographie pour (a) les résines positives et (b) les résines négatives. ①, l'enduction, ②, l'insolation, ③, le développement.

L'échantillon est prêt pour les étapes technologiques suivantes (Métallisations, chimies de surface, gravures, oxydations, etc.)

A.2.5 Exemples de photolithographie

Les différentes étapes technologiques nécessaires à la fabrication des bases EW-DMF sont réalisées avec les résines AZNlof2070, et SU-8 2002 (*MicroChem, USA*²).

Paramètres d'enduction pour les bases du système EW-DMF

Les paramètres d'enduction de la résine négative AZNlof2070 sont présentés dans le tableau A.1 pour une épaisseur égale à $2\mu\text{m}$:

Résine	Enduction	Recuit1	Insolation	Recuit2	Révélation
AZnLOF2070	2700/1000/20	90sec@110°C	72mJ.cm^{-2}	1min@110°C	90sec@AZ326 MIF

Tableau A.1: Dépôt de la résine pour réaliser les motifs des électrodes.

Les trois valeurs d'enduction sont respectivement la vitesse (tpm, tours par minute), l'accélération (rpm.s^{-1} , rotation par minute par seconde) et le temps (secondes).

La SU-8 2002, résine négative et peu visqueuse, permet d'obtenir une épaisseur de $2\mu\text{m}$ de diélectrique dont les paramètres de lithographie sont présents dans le tableau A.2 ci-dessous³ :

2. Site web : http://www.microchem.com/products/su_eight.htm consulté le 17/10/10

3. La tournette étant différente – de type BLE (Téflon) – le paramètre d'accélération est modifié de [1-9] (1 étant la plus faible accélération et 9 la plus élevée).

Résine	Enduction	Recuit1	Insolation	Recuit2	Révélation
SU-8 2002	4500/5/30	60sec@95°C	80mJ.cm ⁻²	120sec@95°C	60sec@Su-8 Dev

Tableau A.2: Dépôt de 2µm du diélectrique SU-8.

Paramètres d'enduction pour les plots superhydrophiles

Ce dépôt est effectué sur les substrats de silicium nanostructurés par gravure chimie assistée par métal. Cette résine est suffisamment visqueuse pour ne pas altérer la superhydrophobicité de l'échantillon.

Résine	Enduction	Recuit1	Insolation	Recuit2	Révélation
AZ4562	3000/2000/40	120sec@110°C	40mJ.cm ⁻²	60sec@110°C	15sec@AZ351 MIF

Tableau A.3: Dépôt de résine photosensible positive pour la réalisation de plots superhydrophiles sur les surfaces superhydrophobes.

A.3 Dépôt PECVD

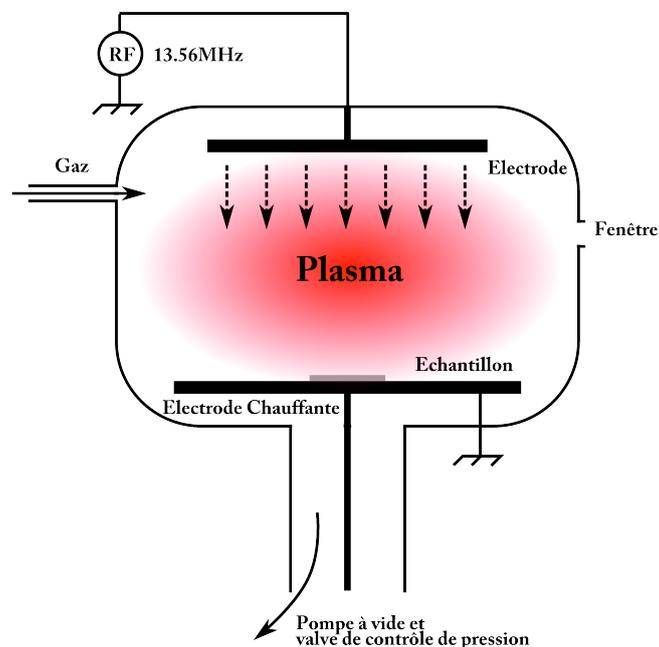


Figure A.3: Schéma de principe du dépôt par PECVD.

Le procédé PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) est utilisé pour le dépôt de films minces à partir d'un état gazeux (Vapeur) vers un état solide sur un substrat. Ce dépôt

est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (Source radiofréquence RF en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peuvent entraîner une redistribution des dopants. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (Quelques centaines de degrés éventuellement). Les vitesses de dépôt modulent entre 100 et 680Å/mn en fonction des gaz et puissance utilisés.

L'IEMN dispose d'un bâti de dépôt froid PECVD OXFORD Plasmalab 80 plus (*Oxford Instrument, UK*⁴) pour le dépôt d'oxyde, nitrure, et oxynitrure de silicium.

A.4 Dépôt LPCVD et dopage

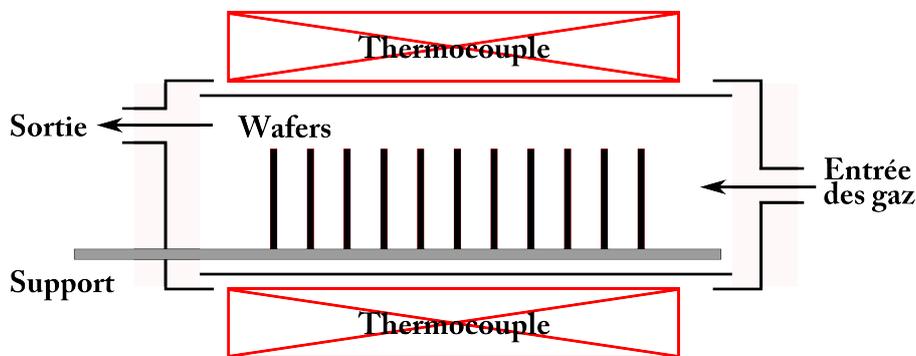


Figure A.4: Schéma de principe de croissance par LPCVD.

Cette technique de dépôt LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue dans un four à murs chauds à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. Les gaz injectés réagissent et synthétisent le matériau à déposer (Figure A.4). Dans notre étude, le dépôt réalisé est du silicium polycristallin amorphe. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz utilisé. La morphologie du matériau dépend alors de ces paramètres et le tableau A.4 détaille les paramètres de dépôt utilisés au cours de ce travail :

Gaz	Pression	Température
$SiH_4/80sccm$	200mT	585°C

Tableau A.4: Paramètres de dépôt de silicium polycristallin en LPCVD.

Afin de rendre ce silicium conducteur, un dopage au phosphore a été réalisé par implantation

4. Site web : <http://www.oxinst.com/Pages/home.aspx> consulté le 17/09/10

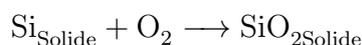
ionique (*EATON-AXCELIS GA 3204*⁵) suivi d'un recuit thermique rapide dont les paramètres sont détaillés dans le tableau A.5.

Atome	Dose	Energie	Recuit
Phosphore	$6.7.10^{14}$ atm.cm ⁻²	115KeV	30sec@1100°C

Tableau A.5: Paramètres d'implantation d'atomes de Phosphore dans le silicium polycristallin par implantateur ionique.

A.5 Oxyde thermique sec

Cet oxyde est réalisé à haute température (>1000°C) et est le résultat d'une réaction chimique à la surface d'une couche de silicium exposée à une atmosphère oxydante (Tableau A.6). Les molécules d'oxygène sont absorbées sur la couche puis réagissent avec le silicium pour donner du dioxyde de silicium. La réaction se faisant à l'interface *Si/SiO₂*, l'oxygène diffuse à travers l'oxyde pour réagir avec les atomes de silicium. Ce type d'oxydation est réalisé sous atmosphère sèche et la réaction chimique a pour équation :



Gaz	Pression	Température
O ₂ /2.5slm	P_{atm}	1100°C

Tableau A.6: Paramètres de croissance d'oxyde sec.

A.6 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couche mince sur de grandes surfaces (dépendant de la taille de la cible). Elle se déroule à des pressions de l'ordre de 10⁻⁸mBar dans une enceinte comprenant deux plaques parallèles :

- Une cathode : La cible du matériau à déposer (*TiW* , *W* , *WSi* , *Ni* , *TiN* , *ITO*, etc.)
- Une anode : Le porte-substrat.

5. Site web : <http://www.iemn.univ-lille1.fr/fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/croissances-et-depots-couches-minces/implantation-ionique.html> consulté le 20/09/10

Le principe consiste alors à créer un plasma entre la cathode et l’anode par l’ionisation d’un gaz neutre (ex. l’argon). Les ions transfèrent leur énergie cinétique aux atomes de la cible qui s’arrachent à celle-ci (Figure A.5). Ces atomes vont alors être projetés vers le porte-substrat refroidi et s’y déposer⁶.

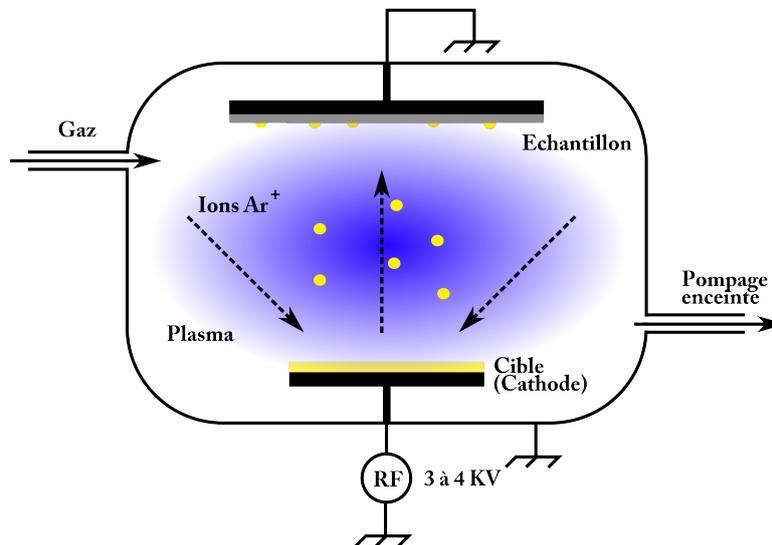


Figure A.5: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique. Le dépôt de métal s’effectue en lui imposant suffisamment d’énergie cinétique par bombardement d’ions.

L’IEMN dispose d’un bâti de pulvérisation cathodique PLASSYS MP 400S (PLASSYS, France⁷). Les paramètres de dépôt de Nickel permettant la réalisation du réseau d’électrodes sont présentés dans le tableau A.7.

Matériau	Gaz	Puissance	Pression	Temps
Nickel	Ar / 10sccm	300W	25mT	5’40’’

Tableau A.7: Méthode de dépôt de 20nm de nickel par pulvérisation cathodique.

A.7 Gravure sèche

La gravure sèche est une technique de gravure plasma RIE (*Reactive Ion Etching*) dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Le réacteur ressemble au réacteur de dépôt à platine porte-substrat horizontale (Figure A.3), mais les gaz injectés sont dans ce cas destinés à graver la couche de surface. L’IEMN dispose de

6. Vidéo : http://heraeus-targets.com/en/technology/_sputteringbasics/sputtering.aspx consultée le 17/09/10

7. Site web : <http://www.plassys.com/> consulté le 17/10/10

deux bâtis de gravure RIE OXFORD Plasmalab 80Plus⁸. Les tableaux A.8, A.9, A.10 détaillent les paramètres de gravure du nitrure, du silicium polycristallin, et du SiO_2 .

Matériau	Gaz1	Gaz2	Puissance	Pression	Temps
Nitrure	CHF_3 / 20sccm	CF_4 / 20sccm	200W	50mT	7'

Tableau A.8: Paramètres de gravure RIE du nitrure ($e=350nm$).

Matériau	Gaz1	Gaz2	Gaz3	Puissance	Pression	Temps
Polysilicium	SF_6 / 12sccm	O_2 / 10sccm	N_2 / 10sccm	55W	25mT	5'40"

Tableau A.9: Paramètres de gravure RIE du polysilicium ($e=350nm$).

Matériau	Gaz1	Gaz2	Puissance	Pression	Temps
SiO_2	CHF_3 / 40sccm	CF_4 / 40sccm	125W	50mT	12'

Tableau A.10: Paramètres de gravure RIE du SiO_2 ($e=300nm$).

A.8 Bâti de gravure profonde de silicium

Le bâti ICP (*STS, UK*⁹), utilisé à l'IEMN, permet la gravure profonde de substrats de silicium (Figure A.6). Il allie à la fois les techniques de gravure ICP (*Induced Coupled Plasma*) et RIE (*Reactive Ion Etching*).

Par une alternance entre des étapes de gravure (gaz SF_6/O_2) et de passivation (Gaz C_4F_8), des profils de gravure aux flancs droits sont obtenus (*Procédé « Bosch »*).

Les gaz utilisés sont les suivants :

- L'hexafluorure de soufre (SF_6) pour la gravure.
- L'octafluorocyclobutane (C_4F_8) pour la passivation.
- L'oxygène (O_2) et l'argon (N_2) pour les purges.
- L'hélium (He) pour la vérification du clampage du wafer.

8. Site web : <http://www.iemn.univ-lille1.fr/en/facilities/clean-room/facilities/etchings/dry-etching-plasmas/rie-etching.html> consulté le 23/09/10

9. Site web : <http://www.iemn.univ-lille1.fr/en/facilities/clean-room/facilities/etchings/dry-etching-plasmas/drie-rie-etching.html> consulté le 23/09/10

Les paramètres d'utilisation de gravure sont :

- Puissance maximum de l'ICP : 3000W à une fréquence de 13.56MHz.
- Puissance maximum pour la RIE : 300W (380kHz ou 13.56MHz).
- Pression minimale : Quelques dizaines de mTorr.

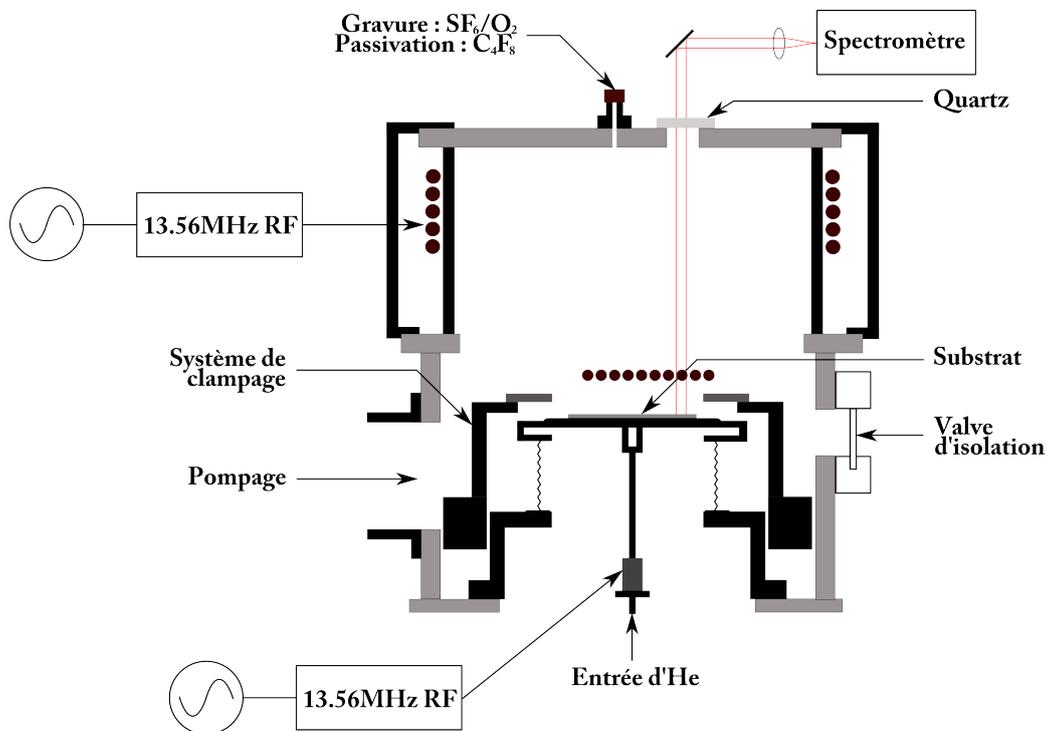


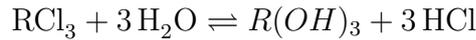
Figure A.6: Schéma du bâti de gravure profonde par ICP de la société STS.

A.9 Traitements hydrophobes

A.9.1 L'OTS : Principe de silanisation

L'OTS (*Octadecyltrichlorosilane* $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{Si}$) est une molécule appartenant aux organo-silanes, de type $R - Si - (\Sigma)_3$. Elle comporte une partie silane $Si - (\Sigma)_3$ réagissant avec la surface et une partie organique R composée de chaînes carbonées. Le processus de silanisation est exposée en figure A.7 et s'établit de la manière suivante :

- Les groupements silanols $Si - OH$ sont tout d'abord activés sur la surface de l'échantillon par ozonolyse.
- L'échantillon est immergé dans un mélange silane/hexane sous atmosphère inerte. Une réaction d'hydrolyse se produit avec la création de liaisons hydrogène entre les silanols présents à la surface et les groupements silanols des molécules issues de l'hydrolyse.



– La condensation permet la formation de liaisons siloxane $Si - O - Si$.

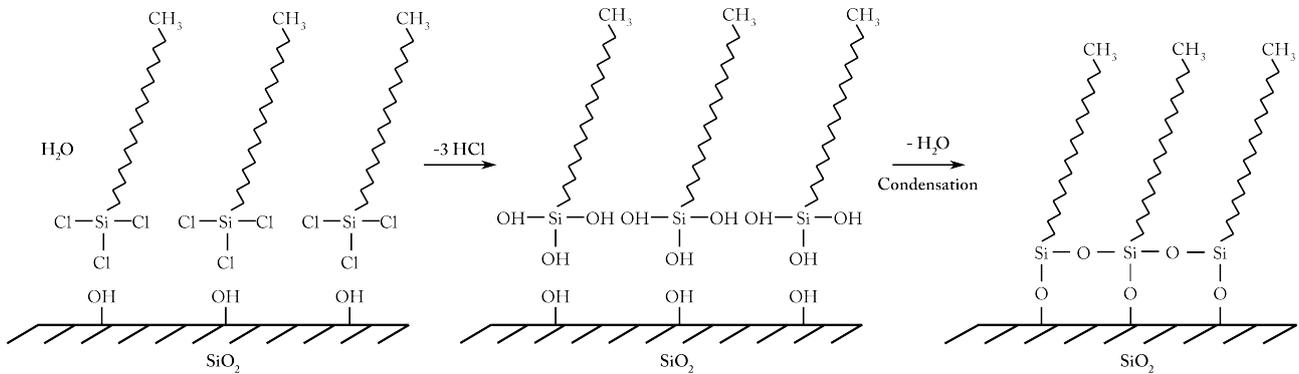


Figure A.7: Réaction de silanisation selon Sagiv [137].

Le dépôt de cette couche hydrophobe, effectué à l'IEMN, suit alors le protocole suivant : Le substrat est passé sous ozonolyse (*UV O Cleaner, Jelight Company, Inc.*, $4mW/cm^{-2}$ à $220nm^{10}$) pendant 30 minutes afin d'activer les groupements hydroxyles $-OH$ de la surface. Pendant ce temps, le b cher où s'effectue le dépôt d'OTS est nettoyé par attaque piranha puis rincé abondamment à l'eau désionisée et séché sous flux d'azote ; Cette étape empêche toute pollution de l'OTS lors de son dépôt. Ensuite, la réaction s'effectue sous atmosphère inerte (N_2) avec un mélange *n - hexane/OTS* ($10^{-3}M$) pendant 4h au minimum [138]. Finalement la surface est retirée du b cher (toujours sous atmosphère inerte) puis nettoyé au chloroforme ou au dichlorométhane pendant 3 minutes avec agitation. La même étape est répétée encore 2 fois à l'air libre, suivie par 3 nettoyages de 3 minutes à l'alcool isopropylique.

A.9.2 Le Cytop[®]

Le Cytop[®] CTL-809M (*AGCE, Japan*¹¹) est d'abord dilué dans son solvant associé, le CT-solv 180, 1:10 (v/v), puis déposé par enduction (Tableau A.11) avant un recuit à $180^\circ C$ dans un four étuve pendant 30min.

Matériau	Enduction	Recuit (four étuve)
Cytop [®]	1500/300/30	30min@ $180^\circ C$

Tableau A.11: Dépôt du matériau hydrophobe de 30nm d'épaisseur.

10. Site web : <http://www.jelight.com/uvo-ozone-cleaning.php> consulté le 17/10/10

11. Site web : <http://www.bellelexinternational.com/products/cytop/> consulté le 17/10/10

Ce recuit évapore les solvants et la couche hydrophobe résultante de 25-30nm recouvre le substrat.

Lorsque le Cytop[®] est trop pollué (ex. poussières, destructions localisées, dépôt de composés biologiques, etc.), il est nécessaire de le détruire complètement afin de remettre une nouvelle couche. Un plasma O₂ (Tableau A.12) permet de retirer efficacement cette couche de Cytop[®].

Matériau	Gaz / Débit	Puissance	Pression	Temps
Cytop [®]	O ₂ / 20sccm	50W	100mT	30sec

Tableau A.12: Nettoyage de la base par plasma O₂. Le Cytop[®] est alors retiré pour une nouvelle enduction.

A.9.3 Le dépôt de C₄F₈

Le C₄F₈ (*Octafluorocyclobutane*¹² ) est un polymère utilisé lors de gravure profonde ICP (*Induced Coupled Plasma*) de substrat de silicium lors des étapes de passivation. Cependant, il est aussi utilisé en tant que couche hydrophobe. Un bâti ICP de chez STS (*Surface Technology System*¹³) permet un dépôt de 30nm (Tableau A.13).

Polymère	Pression Chambre	Puissance Passivation	Débit C ₄ F ₈	Temps
C ₄ F ₈	949 mTorr	1000W	220sccm	10sec

Tableau A.13: Dépôt du matériau hydrophobe (C₄F₈) par plasma. L'épaisseur mesurée est de 30nm.

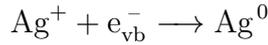
A.10 Création des nanostructures par gravure chimique assisté par métal

Peng *et al.* ont démontré en 2003 que le mélange HF/AgNO₃ permettait à la fois le dépôt d'argent sur une surface de silicium mais aussi l'aboutissement de nanostructures dans le silicium [139]. En effet, deux réactions se produisent simultanément et sont illustrés en figure A.8 :

- **Une réduction des ions Argent Ag⁺ (Réaction cathodique)**; Des électrons de la bande de valence du silicium sont capturés par les cations Ag⁺ (Figure A.8.a). La réduction des ions argent en nanoparticules d'argent joue le rôle de cathode.

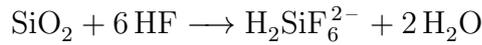
12. Site web : <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=50> consulté le 17/10/10

13. Site web : <http://www.stssystem.com/> consulté le 17/10/10



Un dépôt métallique à la surface du silicium apparaît et joue le rôle de catalyseur dans la réaction cathodique. Ceci entraîne un excès de transfert d'électrons sous les particules d'argent et conduit à une oxydation excessive du Silicium sous ces particules (Figure A.8.b).

- **Une oxydation du Silicium (réaction anodique)** ; Le SiO_2 formé sous la particule d'argent est immédiatement gravé par le HF présent en solution (Figure A.8.c).



La particule descend alors dans l'ouverture ainsi formée et recommence le même processus. Après un certain temps, la gravure conduit à l'élargissement des ouvertures et à l'apparition de nanostructures (Figure A.8.d).

La réaction globale s'écrit de la façon suivante :

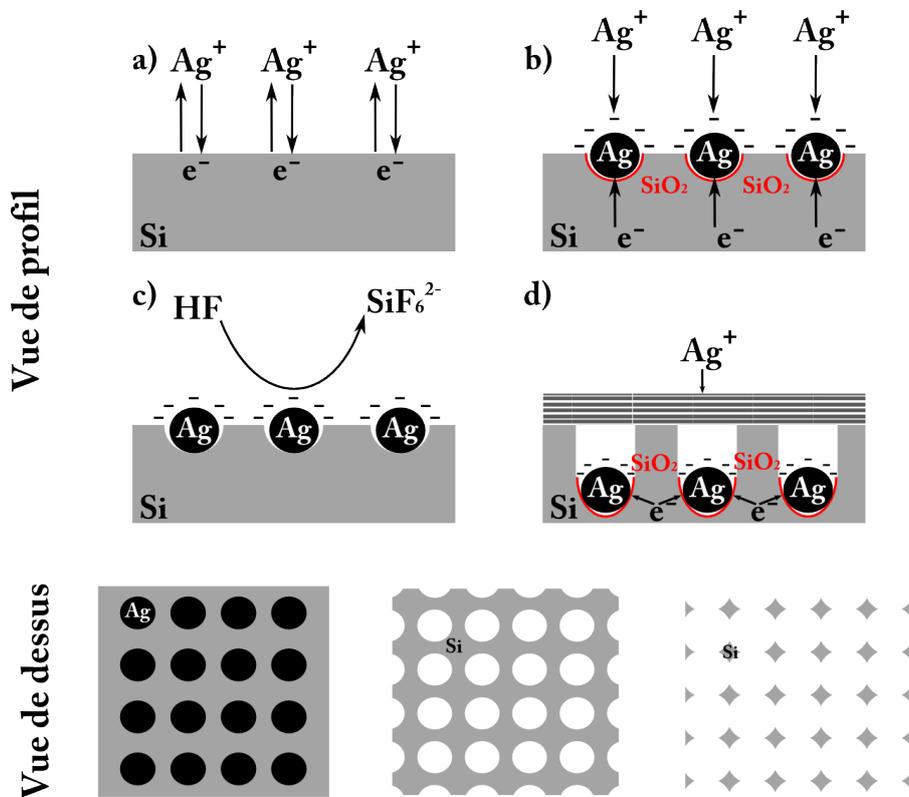
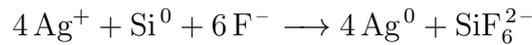


Figure A.8: Schéma de principe de fabrication des nanostructures sur silicium par gravure chimique assistée par métal [140].

Cette technique de gravure chimique ou de dépôt d'argent sans électrode (*Electroless Silver Deposition ou EMD, Electroless Metal Deposition*) est très avantageuse car elle permet de produire des surfaces nanostructurées à bas coût avec une facilité de fabrication et de reproduction.

Durant ce travail de recherche, un type de nanostructure a été sélectionné pour ses qualités superhydrophobes (après dépôt d'une monocouche d'OTS) et ses propriétés en spectrométrie de masse DIOS-MS. Un substrat de silicium (*Siltronix, France*) fortement dopé ($0.009 - 0.01\Omega/\text{cm}$) d'épaisseur égale à $380\pm 25\mu\text{m}$ et d'orientation $\langle 100 \rangle$ est préalablement nettoyé à l'acétone/alcool isopropylique sous ultra-sons pendant 5 minutes puis séché sous flux d'azote. Il faut noter que le bûcher, employé à l'étape de fabrication des nanostructures, doit subir le même processus de nettoyage. Ensuite, le substrat est nettoyé par attaque piranha (H_2SO_4/H_2O_2 , 1:1, v/v) pendant 15 minutes à 80°C et rincé abondamment à l'EDI puis encore nettoyé dans un bain d'EDI sous ultra-sons pendant 10 minutes. Le substrat ainsi que le bûcher ne doivent aucunement comporter une seule trace de piranha sous peine d'altérer la gravure du silicium.

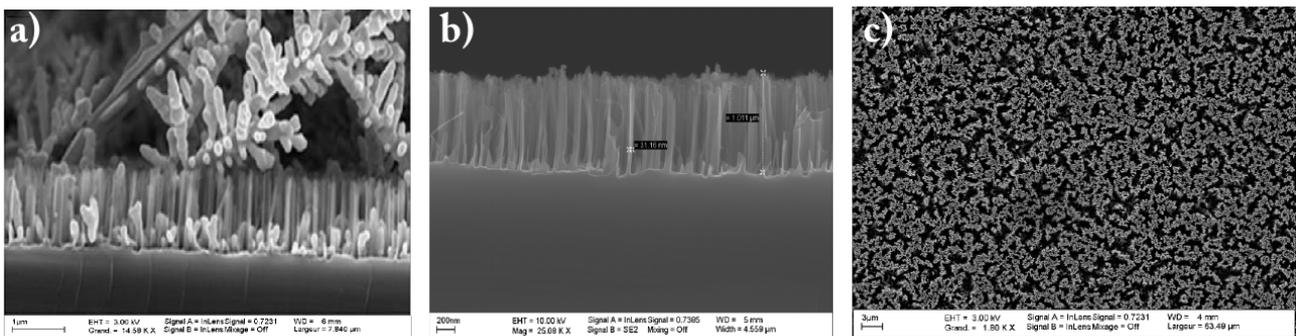


Figure A.9: Images MEB de nanostructures de silicium gravées par voie chimique assistée par métal (argent), (a) avant dissolution de l'argent, (b) après dissolution (vue en coupe), (c) vue de dessus.

Le substrat est alors plongé dans une solution de 20ml $HF10\%$ + 20ml $AgNO_3$ à 0.01M (soit en solution $HF/AgNO_3 : 2, 625M/0, 005M$) et agité pendant 30 secondes afin d'obtenir un dépôt homogène d'argent dès le départ, ce qui va conditionner l'homogénéité des nanostructures gravées. Le bûcher est ensuite fermé entièrement puis placé dans un bain marie à 54°C pendant 30 minutes [141]. Le wafer est ensuite rincé pendant 30 secondes dans l'EDI et séché sous flux d'azote. On obtient donc une surface recouverte de particules d'argent (figure A.9.a). Afin de retirer l'argent, on plonge la surface dans 2 bains successifs de $H_2O/HCl/HNO_3$, 1:1:1 (v/v/v) dont l'un durera 2 minutes avec agitation manuelle et l'autre, 1 nuit sans agitation. Finalement, la surface est rincée à l'EDI puis séchée sous flux d'azote. La surface nanostructurée, représentée en figure A.9.b-c, a une hauteur de $1\mu\text{m}$, et des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres.

A.11 Synthèse de nanofils par croissance VLS

La croissance de nanofils silicium par la technique VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) synthétise différentes architectures de nanostructures. Elle consiste à utiliser des nanoparticules métalliques (ex. de l'or) jouant le rôle de catalyseur et un gaz réactif (ex. du silane SiH_4) pour la croissance des nanofils sur un substrat de silicium.

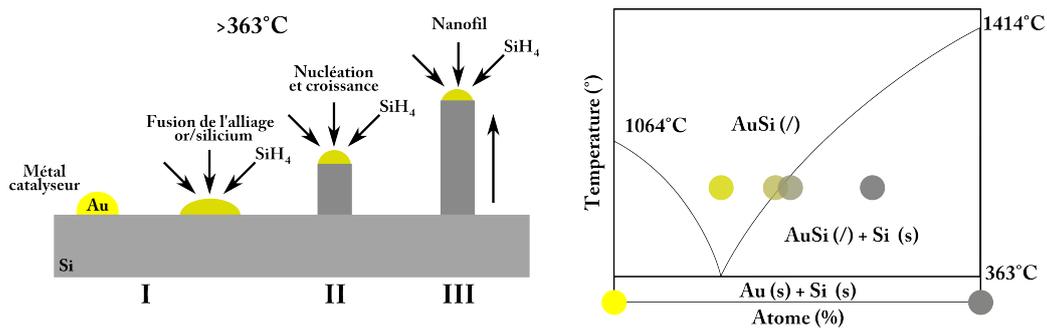


Figure A.10: Schéma du processus de croissance VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) d'un nanofil de Silicium.

Tout d'abord, une couche d'or (2 à 4 nm) est déposée par évaporation thermique. Cette couche est tellement fine, qu'elle se présente sous forme de nanoparticules à la surface (Figure A.10.a.I).

Les nanoparticules sont ensuite chauffées au-dessus de leur température eutectique (température de fusion de l'alliage or/silicium $> 363^\circ\text{C}$) à 500°C en présence d'un gaz réactif, le silane SiH_4 (figure A.10.b). La décomposition du silane, catalysé jusqu'à saturation par les nanoparticules d'or, précipite le silicium à l'interface goutte/substrat (figure A.10.a.II) : C'est la nucléation du silicium solide. L'apport constant de silane permet la croissance du nanofil à l'interface liquide/solide (figure A.10.a.III). Il est à noter que même si la goutte d'or reste toujours sur le haut du nanofil, celle-ci mouille aussi ses parois et peut amener à la formation de nanofils en forme d'arbre ou de pyramides.

Les paramètres de croissance sont alors déterminés par la température du four, la pression de la chambre, le débit du gaz réactif, l'épaisseur du dépôt métallique.

Le diamètre des nanofils peuvent varier d'une dizaine à une centaine de nanomètres (dépendamment des nanoparticules d'or) et leur longueur, d'une centaine de nanomètres à plusieurs micromètres.

A.12 Analyse d'images automatique par ImageJ

ImageJ est un logiciel libre initialement développé pour des applications biomédicales pour l'édition, le traitement et l'analyse d'images ou piles d'images par le biais d'extensions (débruitage, filtres, transformation de Fourier, détection de contour, kymographe, détection de particules, etc.). De plus, il est possible d'intégrer les fonctions natives du logiciel dans des routines automatisant ainsi le traitement de plusieurs images.

Une routine a donc été programmé pour la détection automatique de particules sur les surfaces.

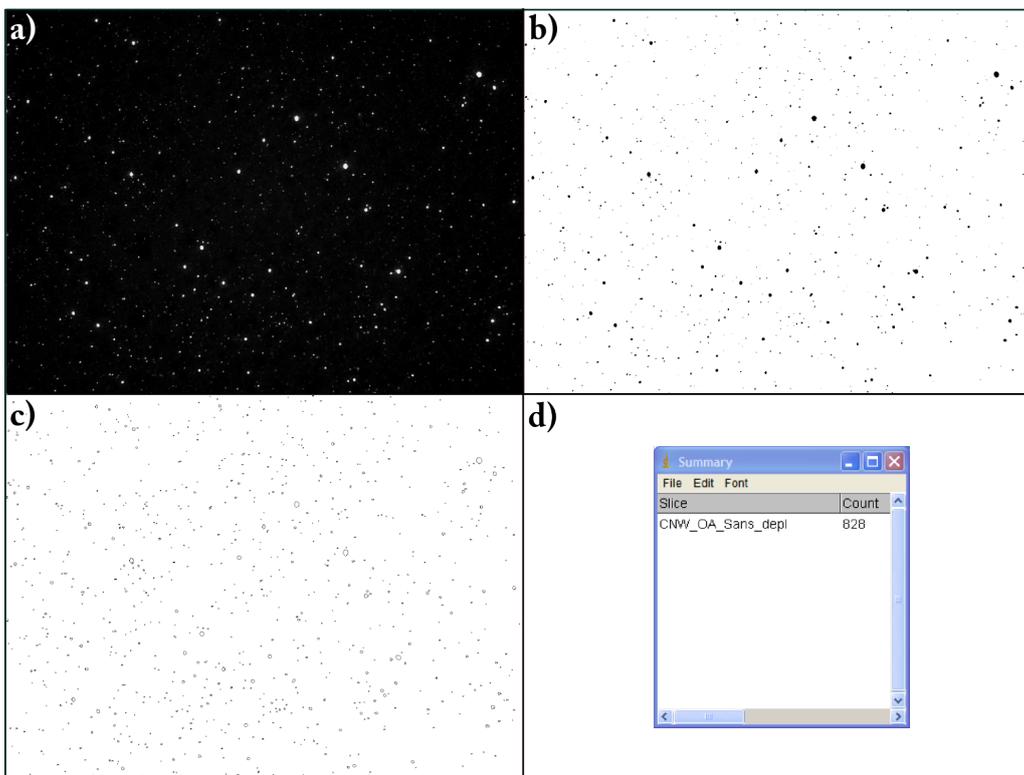


Figure A.11: Photos correspondantes à (a) l'image microscope originale, (b) l'image traitée par seuillage, (c) l'image après le comptage de particules, (d) le fichier texte comportant le nombre de particules pour l'image sélectionnée.

La figure A.11 illustre alors les différentes étapes de cette routine ImageJ pour la détection de particules. L'image est d'abord intégrée dans le logiciel (a) puis après traitement du seuil de luminosité (b), les particules sont dénombrées (c) et classées dans un tableau (d).

En connaissant la superficie de l'image photographiée sous microscope, nous pouvons remonter au nombre exact de particules par unité de surface.

Listes des symboles et abréviations

θ_W^{theo}	Angle de contact apparent de Wenzel théorique
θ_{CB}^{theo}	Angle de contact apparent de Cassie-Baxter théorique
ΔA	Distance de déplacement de la ligne de contact
ΔF	Travail pour un déplacement de la ligne de contact
δ	Hauteur de la courbure de la goutte pendant son empalement
η_{emp}	Force d'électromouillage lors de l'empalement
γ_C	Tensions de surface critique
γ	Tensions de surface liquide/gaz
γ_{SG}	Tensions de surface solide/gaz
γ_{SL}	Tensions de surface solide/liquide
λ	Épaisseur effective de diélectrique
λ'	Épaisseur effective mesurée sous électromouillage de diélectrique
ν	Viscosité cinématique de la goutte
ρ	Densité de la goutte
τ	Contrainte de cisaillement
$\tau_{H_{max}}$	Contrainte de cisaillement maximale sur capot hydrophobe
$\tau_{SH_{max}}$	Contrainte de cisaillement maximale sur capot superhydrophobe
θ_C	Angle de contact apparent critique
θ_S	Angle de saturation sous électromouillage
θ_W	Angle de contact apparent de Wenzel
θ_Y	Angle de contact de Young
θ_{CB}	Angle de contact apparent de Cassie-Baxter
θ_a	Angle de contact apparent à l'avancée
θ_a^{EW}	Angle d'avancée après 10 cycles d'électromouillage
θ_d	Angle de contact apparent à droite de la goutte
θ_E	Angle de contact apparent
θ_g	Angle de contact apparent à gauche de la goutte
θ_r	Angle de contact apparent de reculée
θ_r^{EW}	Angle de reculée après 10 cycles d'électromouillage
θ_{app}	Angle de contact apparent sous électromouillage
ε'_r	Permittivité relative effective du diélectrique air/nanostructure
ε_{air}	Permittivité relative de l'air égale à 1

LISTES DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

ε_{Si}	Permittivité relative du silicium égale à 11.9
ε_0	Permittivité électrique du vide égale à $8.8541 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$
ε_r	Permittivité relative du diélectrique
a	Diamètre d'un pilier
b	Espacement entre piliers
C	Courbure de la goutte
CA_0	Angle de contact à l'origine sur surfaces superhydrophobes, généralement égal à 160°
CA_1	Angle de contact lors de la mise sous tension
CA_2	Angle de contact lors de la mise hors tension à la fin du $10^{\text{ème}}$ cycle
d	Espace inter-plan
EW_{mod}	Electromouillage sous modulation de fréquence
F_H	Force d'hystérésis
F_m	Force motrice d'électromouillage
f_m	Fréquence modulante
f_n	Fréquence de résonance du mode n d'une goutte
f_P	Fréquence de la porteuse
f_S	Fraction de surface
g	Constante de gravité égale à 9.8m.s^{-2}
H	Hystérésis d'angle de contact
h	Hauteur de pilier
H^{EW}	Hystérésis après électromouillage
l	Taille de l'électrode
$L(x)$	Fonction de Langevin
m	Masse moléculaire
N_{ext}	Nombre moyen de particules sans le passage de la goutte
N_{int}	Nombre moyen de particules après le passage de la goutte
NW_l^L	Nanotexturation de nanofils VLS avec l , l'épaisseur de la couche inférieure de nanofils et L , l'épaisseur de la couche supérieure de nanofils
P	Pression à l'intérieur de la goutte
$P_b^a(h)$	Pilier de diamètre a , d'espacement b et de hauteur h
P_d	Pression à droite de la goutte
P_g	Pression à gauche de la goutte
P_L	Pression de Laplace
P_S	Pression seuil d'empalement
P_{atm}	Pression atmosphérique
P_{ext}	Pression externe appliquée à la goutte
$P_{S_{max}}$	Pression seuil maximale d'empalement atteinte par notre banc d'impact

R	Rayon de la goutte
r	Rugosité de surface
R_0	Rayon de courbure du ménisque de la goutte
R_d	Rayon de courbure du ménisque à droite de la goutte sous électromouillage
S/B	Signal sur Bruit
S/B_{HP}	Signal sur Bruit à l'extérieur des plots en spectrométrie de masse
S/B_P	Signal sur Bruit à l'intérieur des plots en spectrométrie de masse
$S_{Hors\ plot}$	Intensité fluorescente moyenne de la surface superhydrophobe après le déplacement de la goutte
$S_{Plot\ sans\ Fluo}$	Intensité fluorescente moyenne des zones superhydrophiles avant le déplacement de la goutte (Proche de zéro)
S_{Plot}	Intensité fluorescente moyenne des zones superhydrophiles après le déplacement de la goutte
$S_{Surface\ seule}$	Intensité fluorescente moyenne de la surface superhydrophobe avant le déplacement de la goutte (Proche de zéro)
t	Hauteur de chute de goutte pour les mesures sous impact
$t_{L_{min}}$	Temps minimal de commutation d'une électrode sur programme LabView
$t_{L_{off}}$	Temps de commutation « off » d'une électrode sur programme LabView
$t_{L_{on}}$	Temps de commutation « on » d'une électrode sur programme LabView
t_{max}	Hauteur de chute maximale de notre banc d'impact
$t_{R_{off}}$	Temps nécessaire pour que le signal revienne à 0V sur l'électrode
$t_{R_{on}}$	Temps nécessaire pour que le signal soit complet sur l'électrode
U	Vitesse de chute de goutte pour les mesures sous impact
U_I	Vitesse instantanée de la goutte en déplacement
U_S	Vitesse seuil de chute de goutte pour les mesures sous impact
$U_{G_{max}}$	Vitesse moyenne maximale de goutte sous électromouillage
$U_{S_{max}}$	Vitesse seuil maximale de chute de goutte de notre banc d'impact
V	Tension d'actuation lors de l'électromouillage
V_{max}	Tension maximale de déplacement de gouttes liée à la saturation de l'angle de contact
V_{min}	Tension minimale de déplacement de gouttes sous électromouillage
W	Travail lors de l'électromouillage
X_a	Positions des fronts avants
X_r	Positions des fronts arrières
z	Charge d'une molécule
AC	Tension alternative
BG	Spore Bacillus atrophaeus
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
D/I	Désorption/Ionisation
DC	Tension continue

LISTES DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

DIOS-MS	Desorption Ionisation On Silicon – Mass Spectrometry
DTAC	Dodecyltrimethylammomium chloride
EDI	Eau Désionisée
EMD	Electroless Metal Deposition
EW	Electromouillage
EW-DMF 1D	MicroFluidique Digitale par Electromouillage 1 plan
EW-DMF 2D	MicroFluidique Digitale par Electromouillage 2 plan
EW-LOC	Lab-On-Chip by ElectroWetting
EWOD	Electrowetting-On-Dielectric ou électromouillage sur diélectrique
GBF	Générateur Basse Fréquence
HCCA	Acide α -cyano-4-hydroxycinnamique
ICP	Induced Coupled Plasma
IR	Comportement irréversible du système sous électromouillage
LPCVD	Low-pressure chemical vapor deposition
Lys-Arg-Rho	Peptide fluorescent Lysine-Arginine-Rhodamine
M	Volume d'une goutte
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Mass Spectrometry
MEB	Microscope électronique à balayage
MS2	Bactériophage
MW	Molecular Weight
OA	Ovalbumine
OTS	Octadecyltrichlorosilane
PCR	Polymerase Chain Reaction
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition
PFTE	Polytetrafluoroethylene
pH	Potentiel hydrogène
pI	Point isoélectrique
PSL	Microsphères de polystyrène synthétique
PTFE	Poly(tetrafluoroethylene)
R	Comportement réversible du système sous électromouillage
RIE	Reactive Ion Etching
ROI	Region of interest
SAW	Surface Acoustic Waves
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
SR	Comportement semi-réversible du système sous électromouillage
TRMS	True Root Mean Square
TTL	Transistor-Transistor Logic
VLS	Vapor-Liquid-Solid
V _{pp}	Tension pic to pic

Bibliographie

- [1] W. Barthlott and C. Neinhuis, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces,” *Planta*, vol. 202, pp. 1–8, 1997. 10.1007/s004250050096.
- [2] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris, 2002.
- [3] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [4] R. Dettre and R. Johnson, “Contact angle hysteresis,” in *Advances in Chemistry*, pp. 136–144, American Chemical Society, Jan. 1964.
- [5] M. C. Reyssat, *Splendeur et mystère de l’effet lotus*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, PMMH - Laboratoire de physique et mécanique des milieux hétérogènes, march 2007.
- [6] M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen, and D. Quéré, “Bouncing transitions on microtextured materials,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 74, no. 2, pp. 306–312, 2006.
- [7] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, “Impalement of fakir drops,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 81, no. 2, pp. 26006–26011, 2008.
- [8] D. Bartolo, F. Bouamrine, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet, “Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces,” *Europhysics Letters*, vol. 74, pp. 299–305, April 2006.
- [9] H. Kusumaatmaja, M. L. Blow, A. Dupuis, and J. M. Yeomans, “The collapse transition on superhydrophobic surfaces,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 81, no. 3, pp. 36003–36009, 2008.
- [10] S. Moulinet and D. Bartolo, “Life and death of a fakir droplet: Impalement transitions on superhydrophobic surfaces,” *European Physical Journal E*, vol. 24, pp. 251–260, 2007.
- [11] K. Lau, J. Bico, K. Teo, M. Chhowalla, G. Amaratunga, W. Milne, G. McKinley, and K. Gleason, “Superhydrophobic carbon nanotube forests,” *Nano Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 1701–1705, 2003.
- [12] G. Kwak, M. Lee, K. Senthil, and K. Yong, “Impact dynamics of water droplets on chemically modified wo_x nanowire arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 15, p. 153101, 2009.
- [13] Y. C. Jung and B. Bhushan, “Dynamic effects induced transition of droplets on biomimetic superhydrophobic surfaces,” *Langmuir*, vol. 25, no. 16, pp. 9208–9218, 2009. PMID: 19441842.
- [14] T. Deng, K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, C. Keimel, J. Stein, and M. Blohm, “Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, p. 133109, 2009.
- [15] N. Patankar, “Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars,” *Langmuir*, vol. 20, no. 19, pp. 8209–8213, 2004.
- [16] L. Gao and T. McCarthy, “The “lotus effect” explained: Two reasons why two length scales of topography are important,” *Langmuir*, vol. 22, no. 7, pp. 2966–2967, 2006.
- [17] M. Barberoglou, V. Zorba, A. Pagozidis, C. Fotakis, and E. Stratakis, “Electrowetting properties of micro-nanostructured black silicon,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 13007–13014, July 2010.

- [18] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction,” *Progress in Materials Science*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –, 2010.
- [19] G. Lippmann, “Relation between capillary and electrical phenomena,” *Annales des Chimie et des Physique*, vol. 5, pp. 494–549, 1875.
- [20] B. Berge, “Electrocapillarity and wetting of insulator films by water,” *Comptes Rendus de l’Academie des Sciences, Serie II (Mécanique, Physique, Chimie Sciences de la Terre et de l’Univers)*, vol. 317, pp. 157–163, july 1993.
- [21] F. Mugele and J.-C. Baret, “Electrowetting: from basics to applications,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 28, pp. R705–R774, 2005.
- [22] F. Mugele and J. Buehrle, “Equilibrium drop surface profiles in electric fields,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 37, pp. 375112–375132, 2007.
- [23] F. Mugele, “Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics.,” *Soft Matter*, vol. 5, no. 18, pp. 3377–3384, 2009.
- [24] T. B. Jones, “An electromechanical interpretation of electrowetting,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 6, p. 1184, 2005.
- [25] S. K. Cho, H. Moon, and C.-J. Kim, “Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, no. 1, pp. 70–80, 2003.
- [26] J. Berthier, P. Clementz, O. Raccurt, D. Jary, P. Claustre, C. Peponnet, and Y. Fouillet, “Computer aided design of an ewod microdevice,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 127, pp. 283–294, Mar. 2006.
- [27] H. Verheijen and M. Prins, “Reversible electrowetting and trapping of charge: Model and experiments,” *Langmuir*, vol. 15, no. 20, pp. 6616–6620, 1999.
- [28] S. Berry, J. Kedzierski, and B. Abedian, “Irreversible electrowetting on thin fluoropolymer films,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 12429–12435, Nov. 2007.
- [29] M. K. Kilaru, J. Heikenfeld, G. Lin, and J. E. Mark, “Strong charge trapping and bistable electrowetting on nanocomposite fluoropolymer: batio_3 dielectrics,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 21, p. 212906, 2007.
- [30] A. I. Drygiannakis, A. G. Papatasiou, and A. G. Boudouvis, “On the connection between dielectric breakdown strength, trapping of charge, and contact angle saturation in electrowetting,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 147–152, 2009.
- [31] M. Vallet, M. Vallade, and B. Berge, “Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting,” *European Physical Journal B*, vol. 11, pp. 583–591, Oct. 1999.
- [32] B. Shapiro, H. Moon, R. L. Garrell, and C.-J. C. Kim, “Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 9, pp. 5794–5811, 2003.
- [33] V. Peykov, A. Quinn, and J. Ralston, “Electrowetting: a model for contact-angle saturation,” *Colloid & Polymer Science*, vol. 278, pp. 789–793, Aug. 2000.
- [34] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston, “Contact angle saturation in electrowetting,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 6268–6275, Apr. 2005.

- [35] F. Mugele and S. Herminghaus, "Electrostatic stabilization of fluid microstructures," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 12, pp. 2303–2305, 2002.
- [36] H. Liu, S. Dharmatilleke, D. Maurya, and A. Tay, "Dielectric materials for electrowetting-on-dielectric actuation," *Microsystem Technologies*, vol. 16, pp. 449–460, Mar. 2010.
- [37] M. Maillard, J. Legrand, and B. Berge, "Two liquids wetting and low hysteresis electrowetting on dielectric applications," *Langmuir*, vol. 25, no. 11, pp. 6162–6167, 2009.
- [38] D. L. Herbertson, C. R. Evans, N. J. Shirtcliffe, G. Mchale, and M. I. Newton, "Electrowetting on superhydrophobic su-8 patterned surfaces," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 130-131, pp. 189–193, August 2006.
- [39] J.-T. Feng and Y.-P. Zhao, "Influence of different amount of au on the wetting behavior of pdms membrane," *Biomedical Microdevices*, vol. 10, pp. 65–72, Feb. 2008.
- [40] F. Li and F. Mugele, "How to make sticky surfaces slippery: Contact angle hysteresis in electrowetting with alternating voltage," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 24, p. 244108, 2008.
- [41] R. Malk, Y. Fouillet, and L. Davoust, "Rotating flow within a droplet actuated with ac ewod," *Procedia Chemistry*, vol. 1, pp. 1107–1110, Sept. 2009.
- [42] R. Malk, Y. Fouillet, and L. Davoust, "Rotating flow within a droplet actuated with ac ewod," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. In Press., 2010.
- [43] F. Caron, *Développement de microsystèmes fluidiques à l'électromouillage pour l'analyse de protéines par spectrométrie de masse MALDI*. PhD thesis, Université Lille Nord de France, 2007.
- [44] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston, "Influence of the electrical double layer in electrowetting," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 1163–1169, Feb. 2003.
- [45] B. Raj, M. Dhindsa, N. R. Smith, R. Laughlin, and J. Heikenfeld, "Ion and liquid dependent dielectric failure in electrowetting systems," *Langmuir*, vol. 25, pp. 12387–12392, Oct. 2009.
- [46] M. G. Pollack, R. B. Fair, and A. D. Shenderov, "Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 11, pp. 1725–1726, 2000.
- [47] M. G. Pollack, A. D. Shenderov, and R. B. Fair, "Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics," *Lab on a Chip*, vol. 2, pp. 96–101, 2002.
- [48] H. Moon, S. K. Cho, R. L. Garrell, and C.-J. C. Kim, "Low voltage electrowetting-on-dielectric," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, pp. 4080–4087, 2002.
- [49] C. Cooney, C.-Y. Chen, M. Emerling, A. Nadim, and J. Sterling, "Electrowetting droplet microfluidics on a single planar surface," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 2, pp. 435–446, Sept. 2006.
- [50] J. Berthier, P. Dubois, P. Clementz, P. Claustre, C. Peponnet, and Y. Fouillet, "Actuation potentials and capillary forces in electrowetting based microsystems," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 134, pp. 471–479, Mar. 2007.
- [51] J.-h. Chang, D. Choi, S. Han, and J. Pak, "Driving characteristics of the electrowetting-on-dielectric device using atomic-layer-deposited aluminum oxide as the dielectric," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 8, pp. 269–273, 2009.
- [52] J. Song, R. Evans, Y.-Y. Lin, B.-N. Hsu, and R. Fair, "A scaling model for electrowetting-on-dielectric microfluidic actuators," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 7, pp. 75–89, July 2009.

- [53] Y. Li, W. Parkes, L. Haworth, A. Stokes, K. Muir, P. Li, A. Collin, N. Hutcheon, R. Henderson, B. Rae, and A. Walton, "Anodic ta₂o₅ for cmos compatible low voltage electrowetting-on-dielectric device fabrication," *Solid-State Electronics*, vol. 52, pp. 1382–1387, 2008.
- [54] S. Berry, J. Kedzierski, and B. Abedian, "Low voltage electrowetting using thin fluoropolymer films," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 517–524, Nov. 2006.
- [55] A. Torkkeli, *Droplet Microfluidics on a Planar Surface*. PhD thesis, Helsinki University of Technology, Auditorium S4 at Helsinki University of Technology (Espoo, Finland), October 2004.
- [56] T. Krupenkin, J. Taylor, T. Schneider, and S. Yang, "From rolling ball to complete wetting: The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 10, pp. 3824–3827, 2004.
- [57] T. Krupenkin, J. Taylor, E. Wang, P. Kolodner, M. Hodes, and T. Salamon, "Reversible wetting-dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces," *Langmuir*, vol. 23, no. 18, pp. 9128–9133, 2007.
- [58] G. Manukyan, J. Oh, D. van den Ende, R. Lammertink, and F. Mugele, "Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces." Accepted in Physical Review Letters, 2010.
- [59] Z. Wang and N. Koratkar, "Electrically controlled wetting and dewetting transition on silicon micro-pillar arrays," *Advanced Science Letters*, vol. 1, pp. 222–225, 2008.
- [60] L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D. Hess, and C.-P. Wong, "Electrowetting of aligned carbon nanotube films," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 32, pp. 15945–15950, 2006.
- [61] Z. Wang, Y. Ou, T.-M. Lu, and N. Koratkar, "Wetting and electrowetting properties of carbon nanotube templated parylene films," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 17, pp. 4296–4299, 2007.
- [62] N. Verplanck, E. Galopin, J.-C. Camart, V. Thomy, Y. Coffinier, and R. Boukherroub, "Reversible electrowetting on superhydrophobic silicon nanowires," *Nano Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 813–817, 2007.
- [63] R. J. Vrancken, H. Kusumaatmaja, K. Hermans, A. M. Prenen, O. Pierre-Louis, C. W. M. Bastiaansen, and D. J. Broer, "Fully reversible transition from wenzel to cassie-baxter states on corrugated superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 26, pp. 3335–3341, Mar. 2010.
- [64] M. Im, D.-H. Kim, J.-H. Lee, J.-B. Yoon, and Y.-K. Choi, "Electrowetting on a polymer microlens array," *Langmuir*, vol. 26, pp. 12443–12447, May 2010.
- [65] V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakos, S. H. Anastasiadis, and C. Fotakis, "Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 21, pp. 4049–4054, 2008.
- [66] M. Dhindsa, N. Smith, J. Heikenfeld, P. Rack, J. Fowlkes, M. Doktycz, A. Melechko, and M. Simpson, "Reversible electrowetting of vertically aligned superhydrophobic carbon nanofibers," *Langmuir*, vol. 22, no. 21, pp. 9030–9034, 2006.
- [67] J. Campbell, M. Breedon, K. Latham, and K. Kalantar-zadeh, "Electrowetting of superhydrophobic zno nanorods," *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 5091–5098, 2008.
- [68] J. Wu, J. Xia, W. Lei, and B.-P. Wang, "Electrowetting on zno nanowires," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 99, pp. 931–934, June 2010.
- [69] N. Verplanck, *Développement de microsystèmes EWOD sur surfaces hydrophobes et superhydrophobes : Application à la spectrométrie de masse*. PhD thesis, Université Lille Nord de France, IEMN, oct. 2007.

- [70] A. San Paulo, N. Arellano, J. A. Plaza, R. He, C. Carraro, R. Maboudian, R. T. Howe, J. Bokor, and P. Yang, "Suspended mechanical structures based on elastic silicon nanowire arrays," *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 1100–1104, 2007.
- [71] F. Lapierre, P. Brunet, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Blossey, and R. Boukherroub, "Electrowetting and droplet impalement experiments on superhydrophobic multiscale structures," *Faraday Discussion*, vol. 146, pp. 125–139, 2010.
- [72] F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier, R. Blossey, and R. Boukherroub, "Reversible electrowetting on superhydrophobic double-nanotextured surfaces," *Langmuir*, vol. 25, pp. 6551–6558, 2009.
- [73] P. Brunet, F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier, and R. Boukherroub, "Extreme resistance of superhydrophobic surfaces to impalement: Reversible electrowetting related to the impacting/bouncing drop test," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 11203–11208, 2008.
- [74] P. Brunet and J. H. Snoeijer, "Star-drops formed by periodic excitation and on an air cushion - a short review," in *European Physical Journal*, 2010.
- [75] X. Noblin, *Mouillage et Démouillage Inertiel: triplons, plaques vibrées, ondes de chocs*. PhD thesis, Laboratoire Physico-Chimie Curie, Institut Curie, Paris, octobre 2004.
- [76] H. Lamb, *Hydrodynamics*. Cambridge Mathematical Library, 1932.
- [77] D. Chatterjee, H. Shepherd, and R. L. Garrell, "Electromechanical model for actuating liquids in a two-plate droplet microfluidic device.," *Lab on a Chip*, vol. 9, pp. 1219–1229, 2009.
- [78] N. Kumari, V. Bahadur, and S. V. Garimella, "Electrical actuation of dielectric droplets," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 8, pp. 085018–085027, 2008.
- [79] N. Rajabi and A. Dolatabadi, "A novel electrode shape for electrowetting-based microfluidics," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 365, pp. 230–236, Aug. 2010.
- [80] J. Kedzierski, S. Berry, and B. Abedian, "New generation of digital microfluidic devices," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 18, pp. 845–851, Aug. 2009.
- [81] J. Lee, S. A. Soper, and K. K. Murray, "Microfluidics with maldi analysis for proteomics-a review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 649, pp. 180–190, 2009.
- [82] S.-K. Fan, P.-W. Huang, T.-T. Wang, and Y.-H. Peng, "Cross-scale electric manipulations of cells and droplets by frequency-modulated dielectrophoresis and electrowetting.," *Lab on a Chip*, vol. 8, pp. 1325–1331, 2008.
- [83] L. Bocquet and J.-L. Barrat, "Flow boundary conditions from nano- to micro-scales," *Soft Matter*, vol. 3, no. 6, pp. 685–693, 2007.
- [84] G. McHale, M. I. Newton, and N. J. Shirtcliffe, "Immersed superhydrophobic surfaces: Gas exchange, slip and drag reduction properties.," *Soft Matter*, vol. 6, no. 4, pp. 714–719, 2010.
- [85] S. K. Cho, S.-K. Fan, H. Moon, and C.-J. C. KIM, "Towards digital microfluidic circuits: Creating, transporting, cutting and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation," in *Proceedings, IEEE micro electro mechanical systems* (E.-U. IEEE, Piscataway NJ, ed.), vol. 15, pp. 32–35, 2002.
- [86] H. Ren, R. B. Fair, and M. G. Pollack, "Automated on-chip droplet dispensing with volume control by electro-wetting actuation and capacitance metering," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 98, pp. 319–327, Mar. 2004.

- [87] Y. Fouillet, D. Jary, A. G. Brachet, J. Berthier, R. Blervaque, L. Davous, J. M. Roux, J. L. Achard, and C. Peponnet, "Ewod digital microfluidics for lab on a chip," *ASME Conference Proceedings*, vol. 2006, pp. 1255–1264, Jan. 2006.
- [88] J. Gong and C.-J. C. Kim, "All-electronic droplet generation on-chip with real-time feedback control for ewod digital microfluidics," *Lab on a Chip*, vol. 8, pp. 898–906, 2008.
- [89] J. Fowler, H. Moon, and C.-J. C. Kim, "Enhancement of mixing by droplet-based microfluidics," *Proceedings, IEEE micro electro mechanical systems*, vol. 15, p. 4, 2002.
- [90] Y. Fouillet, D. Jary, C. Chabrol, P. Claustre, and C. Peponnet, "Digital microfluidic design and optimization of classic and new fluidic functions for lab on a chip systems," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 4, pp. 159–165, 2008. 10.1007/s10404-007-0164-5.
- [91] H.-W. Lu, F. Bottausci, J. D. Fowler, A. L. Bertozzi, C. Meinhart, and C.-J. C. Kim, "A study of ewod-driven droplets by piv investigation," *Lab on a Chip*, vol. 8, pp. 456–461, 2008.
- [92] I. Barbulovic-Nad, S. H. Au, and A. R. Wheeler, "A microfluidic platform for complete mammalian cell culture," *Lab on a Chip*, vol. 10, no. 12, pp. 1536–1542, 2010.
- [93] D. Chatterjee, B. Hetayothin, A. R. Wheeler, D. J. King, and R. L. Garrell, "Droplet-based microfluidics with nonaqueous solvents and solutions," *Lab on a Chip*, vol. 6, pp. 199 – 206, 2006.
- [94] H. Moon, A. R. Wheeler, R. L. Garrell, J. A. Loo, and C.-J. C. Kim, "An integrated digital microfluidic chip for multiplexed proteomic sample preparation and analysis by maldi-ms," *Lab on a Chip*, vol. 6, pp. 1213–1219, 2006.
- [95] S.-K. Fan, T.-H. Hsieh, and D.-Y. Lin, "General digital microfluidic platform manipulating dielectric and conductive droplets by dielectrophoresis and electrowetting.," *Lab on a Chip*, vol. 9, pp. 1236 – 1242, 2009.
- [96] D. Brassard, L. Malic, F. Normandin, M. Tabrizian, and T. Veres, "Water-oil core-shell droplets for electrowetting-based digital microfluidic devices.," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 8, pp. 1342–1349, 2008.
- [97] Y.-Y. Lin, R. D. Evans, E. Welch, B.-N. Hsu, A. C. Madison, and R. B. Fair, "Low voltage electrowetting-on-dielectric platform using multi-layer insulators," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –, 2010.
- [98] M. Abdelgawad, S. L. S. Freire, H. Yang, and A. R. Wheeler, "All-terrain droplet actuation," *Lab on a Chip*, vol. 8, pp. 672 – 677, 2008.
- [99] R. Bavière, J. Boutet, and Y. Fouillet, "Dynamics of droplet transport induced by electrowetting actuation," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 4, pp. 287–294, Apr. 2008.
- [100] M. Abdelgawad, M. W. L. Watson, and A. R. Wheeler, "Hybrid microfluidics: A digital-to-channel interface for in-line sample processing and chemical separations.," *Lab on a Chip*, vol. 9, pp. 1046–1051, 2009.
- [101] F. Lapierre, M. Jonsson-Niedziolka, Y. Coffinier, S. J. Parry, F. Zoueshtiagh, T. Foat, V. Thomy, and R. Boukherroub, "Ewod driven cleaning of bioparticles on hydrophobic and superhydrophobic surfaces," *Lab on a Chip*, vol. 11, no. 3, pp. 490–496, 2011.
- [102] G. Piret, *Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces*. PhD thesis, Université Lille Nord de France, 2010.
- [103] J. M. Oh, S. H. Ko, and K. H. Kang, "Shape oscillation of a drop in ac electrowetting," *Langmuir*, vol. 24, no. 15, pp. 8379–8386, 2008.

- [104] S. Ko, H. Lee, and K. Kang, "Hydrodynamic flows in electrowetting," *Langmuir*, vol. 24, no. 3, pp. 1094–1101, 2008.
- [105] S. Grosse and W. Schroder, "Dynamic wall-shear stress measurements in turbulent pipe flow using the micro-pillar sensor mps3," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 29, pp. 830–840, June 2008.
- [106] M. Abdelgawad, P. Park, and A. R. Wheeler, "Optimization of device geometry in single-plate digital microfluidics," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 094506–7, May 2009.
- [107] E. Herth, B. Legrand, L. Buchailot, N. Rolland, and T. Lasri, "Optimization of SiN_x films deposited by pecvd for reliability of electronic, microsystems and optical applications," *Microelectronics Reliability*, vol. 50, pp. 1103–1106, Aug. 2010.
- [108] E. Herth, *Conception et réalisation d'antennes en bande millimétrique à base de MEMS RF pour des applications télécoms et contrôle non destructif*. PhD thesis, Université Lille Nord de France, 2009.
- [109] S. Chang, V. Schaller, B. Raeissi, A. Kalabukhov, J. Schneiderman, F. Oisjoen, A. Jesorka, A. P. Astalan, C. Johansson, P. Enoksson, D. Winkler, and A. Sanz-Velasco, "An electrowetting-based microfluidic platform for magnetic bioassays," in *MicroTAS2010*, 2010.
- [110] O. Tamarin, S. Comeau, C. Déjous, D. Moynet, D. Rebière, J. Beziau, and J. Pistré, "Real time device for biosensing: design of a bacteriophage model using love acoustic waves," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, pp. 755–763, May 2003.
- [111] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature*, vol. 442, pp. 368–373, July 2006.
- [112] R. B. Fair, A. Khlystov, V. Srinivasan, V. K. Pamula, and K. N. Weaver, "Integrated chemical/biochemical sample collection, pre-concentration, and analysis on a digital microfluidic lab-on-a-chip platform," in *Proc. SPIE*, vol. 5591, (Philadelphia, PA, USA), pp. 113–124, Dec. 2004.
- [113] Y. Zhao and S. K. Cho, "Microparticle sampling by electrowetting-actuated droplet sweeping.," *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 1, pp. 137–144, 2006.
- [114] A. Desai, S.-W. Lee, and Y.-C. Tai, "A mems electrostatic particle transportation system," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 73, no. 1-2, pp. 37–44, 1999.
- [115] Y. Zhao, S. K. Chung, U.-C. Yi, and S. K. Cho, "Droplet manipulation and microparticle sampling on perforated microfilter membranes," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 2, p. 025030, 2008.
- [116] M. K. Tan, J. R. Friend, and L. Y. Yeo, "Microparticle collection and concentration via a miniature surface acoustic wave device.," *Lab on a Chip*, vol. 7, no. 5, pp. 618–625, 2007.
- [117] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, "Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 25, pp. 3240–3248, Mar. 2009.
- [118] Y. Koc, A. J. d. Mello, G. McHale, M. I. Newton, P. Roach, and N. J. Shirtcliffe, "Nano-scale superhydrophobicity: suppression of protein adsorption and promotion of flow-induced detachment.," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 4, pp. 582–586, 2008.
- [119] L. Malic, D. Brassard, T. Veres, and M. Tabrizian, "Integration and detection of biochemical assays in digital microfluidic loc devices.," *Lab on a Chip*, vol. 10, no. 4, pp. 418–431, 2010.
- [120] W. M. A. Niessen, *Liquid chromatography–mass spectrometry : principles and applications*. New York: M. Dekker, 1992.

- [121] N. Budimir, J.-C. Blais, F. Fournier, and J.-C. Tabet, "The use of desorption/ionization on porous silicon mass spectrometry for the detection of negative ions for fatty acids," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 20, no. 4, pp. 680–684, 2006.
- [122] D. S. Peterson, "Matrix-free methods for laser desorption/ionization mass spectrometry," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 26, no. 1, pp. 19–34, 2007.
- [123] S. A. Trauger, E. P. Go, Z. Shen, J. V. Apon, B. J. Compton, E. S. P. Bouvier, M. G. Finn, and G. Siuzdak, "High sensitivity and analyte capture with desorption/ionization mass spectrometry on silylated porous silicon," *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 4484–4489, Aug. 2004.
- [124] J. M. Manley, M. J. Kalman, B. G. Conway, C. C. Ball, J. L. Havens, and R. Vaidyanathan, "Early amidation approach to 3-[(4-amido)pyrrol-2-yl]-2-indolinones," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 68, no. 16, pp. 6447–6450, 2003.
- [125] G. Piret, H. Drobecq, Y. Coffinier, O. Melnyk, and R. Boukherroub, "Matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry on silicon nanowire arrays prepared by chemical etching of crystalline silicon," *Langmuir*, vol. 26, pp. 1354–1361, Jan. 2010.
- [126] V. Srinivasan, V. K. Pamula, and R. B. Fair, "An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids," *Lab on a Chip*, vol. 4, no. 4, pp. 310–315, 2004.
- [127] V. N. Luk, G. C. Mo, and A. R. Wheeler, "Pluronic additives: A solution to sticky problems in digital microfluidics," *Langmuir*, vol. 24, no. 12, pp. 6382–6389, 2008.
- [128] A. R. Wheeler, H. Moon, C.-J. Kim, J. Loo, and R. Garrell, "Electrowetting-based microfluidics for analysis of peptides and proteins by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 16, pp. 4833–4838, 2004.
- [129] A. R. Wheeler, H. Moon, C. A. Bird, R. R. Ogorzalek Loo, C.-J. C. Kim, J. A. Loo, and R. L. Garrell, "Digital microfluidics with in-line sample purification for proteomics analyses with maldi-ms," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 534–540, Jan. 2005.
- [130] M. J. Jebraïl, A. H. C. Ng, V. Rai, R. Hili, A. K. Yudin, and A. R. Wheeler, "Synchronized synthesis of peptide-based macrocycles by digital microfluidics," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 46, pp. 8625–8629, 2010.
- [131] K. P. Nichols and J. G. E. Gardeniers, "A digital microfluidic system for the investigation of pre-steady-state enzyme kinetics using rapid quenching with maldi-tof mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 79, pp. 8699–8704, Nov. 2007.
- [132] H. Yang, V. N. Luk, M. Abalgawad, I. Barbulovic-Nad, and A. R. Wheeler, "A world-to-chip interface for digital microfluidics," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 1061–1067, Feb. 2009.
- [133] R. A. Kruse, X. Li, P. W. Bohn, and J. V. Sweedler, "Experimental factors controlling analyte ion generation in laser desorption/ionization mass spectrometry on porous silicon," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 3639–3645, Aug. 2001.
- [134] F. Lapierre, G. Piret, H. Drobecq, O. Melnyk, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub, "High sensitive matrix-free mass spectrometry analysis of peptides using silicon nanowires-based digital microfluidic device," *Lab on a Chip*, vol. 11, no. 9, pp. 1620–1628, 2011.
- [135] R. L. Willett, K. W. Baldwin, K. W. West, and L. N. Pfeiffer, "Differential adhesion of amino acids to inorganic surfaces," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 22, pp. 7817–7822, 2005.

- [136] K. Goede, P. Busch, and M. Grundmann, "Binding specificity of a peptide on semiconductor surfaces," *Nano Letters*, vol. 4, no. 11, pp. 2115–2120, 2004.
- [137] J. Sagiv, "Organized monolayers by adsorption. formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 92–98, Jan. 1980.
- [138] Y. Coffinier, S. Janel, A. Addad, R. Blossey, L. Gengembre, E. Payen, and R. Boukherroub, "Preparation of superhydrophobic silicon oxide nanowire surfaces," *Langmuir*, vol. 23, no. 4, pp. 1608–1611, 2007.
- [139] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, "Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 127–132, 2003.
- [140] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, and S. Lee, "Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of si and formation of single-crystalline si nanowires in aqueous fluoride solution," *Chemistry - A European Journal*, vol. 12, pp. 7942–7947, 2006.
- [141] G. Piret, Y. Coffinier, C. Roux, O. Melnyk, and R. Boukherroub, "Biomolecule and nanoparticle transfer on patterned and heterogeneously wetted superhydrophobic silicon nanowire surfaces," *Langmuir*, vol. 24, pp. 1670–1672, 2008.

Publications, et communications

Articles dans une revue internationale avec comité de lecture - Papiers réguliers

F. Lapierre, G. Piret, H. Drobecq, O. Melnyk, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub. High sensitive matrix-free mass spectrometry analysis of peptides using silicon nanowires-based digital microfluidic device. *Lab on a Chip*, 11(9):1620–1628 2011.

F. Lapierre, M. Jonsson-Niedziolka, Y. Coffinier, S.J. Parry, F. Zoueshtiagh, T. Foat, V. Thomy, and R. Boukherroub. Ewod driven cleaning of bioparticles on hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Lab on a Chip*, 11(3):490–496 2011.

F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier, R. Blossey, and R. Boukherroub. Reversible electrowetting on superhydrophobic double-nanotextured surfaces. *Langmuir*, 25(0):6551–6558, 2009.

P. Brunet, **F. Lapierre**, F. Zoueshtiagh, V. Thomy, and A. Merlen. To grate a liquid into tiny droplets by its impact on a hydrophobic microgrid. *Applied Physics Letter*, 95(25):254102–3, 2009.

P. Brunet, **F. Lapierre**, V. Thomy, Y. Coffinier, and R. Boukherroub. Extreme resistance of superhydrophobic surfaces to impalement: Reversible electrowetting related to the impacting/bouncing drop test. *Langmuir*, 24(19):11203–11208, 2008.

Articles dans une revue internationale avec comité de lecture suite à une conférence

F. Lapierre, P. Brunet, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Blossey, and R. Boukherroub. Electrowetting and droplet impalement experiments on superhydrophobic multiscale structures. *Faraday Discussions*, 146:125–139, 2010.

Communications internationales avec actes

S. Hage-Ali, N. Tiercelin, **F. Lapierre**, Y. Orlic, M. Harnois, V. Thomy, V. Preobrazhensky, P. Pernod and P. Coquet. An EWOD driven millimeter-wave phase shifter using a movable ultrasoft metalized PDMS ground plane. In *Transducers2011*, Beijing, China, June 5-9, 2011. The 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. Poster.

F. Lapierre, G. Piret, H. Drobrecq, O. Melnyk, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub. Ewod lab-on-chip for mass spectrometry and fluorescence analysis. In *μ TAS2010*, 3 pages, Groningen, The Netherlands, october 3-7 2010. Proceedings of the 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. Poster.

F. Lapierre, V. Thomy, P. Brunet, Y. Coffinier, and R. Boukherroub. Relation between reversible electrowetting and impacting/bouncing drop test on superhydrophobic surfaces. In *μ FLU08*, volume SHF 2008, 6 pages, Bologna, december 10-12 2008. Proceedings of the 1st European Conference on Microfluidics. Oral.

P. Brunet, F. Zoueshtiagh, A. Merlen, **F. Lapierre**, and V. Thomy. The production of micro-droplets by the impact of a drop on a hydrophobic micro-grid. In *μ FLU08*, volume SHF 2008, 7 pages, Bologna, december 10-12 2008. Proceedings of the 1st European Conference on Microfluidics. Oral.

F. Lapierre, B. Verbeke, N. Verplanck, V. Thomy, P. Piret, Y. Coffinier, and R. Boukherroub. Ewod displacement on patterned superhydrophobic silicon nanowires surface: Lab-on-chip for direct mass spectrometry analysis. In *μ FLU08*, volume SHF 2008, 6 pages, Bologna, december 10-12 2008. Proceedings of the 1st European Conference on Microfluidics. Poster.

E. Galopin, M. Beaugeois, **F. Lapierre**, B. Pinchemel, M. Bouazaoui, V. Thomy, and J.C. Camart. Spr biosensing coupled to a digital ufluidic surface acoustic wave system. In *μ TAS2007*, 3 pages, Paris, France, october 7-11 2007. Proceedings of the 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. Poster.

Communications sans actes

N. Nguyen, R. Dufour, Y. Coffinier, M. Harnois, **F. Lapierre**, V. Thomy, R. Boukherroub, and V. Senez. Engineering artificial omniphobic surfaces at different scales : from nanostructures on silicon to microstructures on pdms. In *Faraday Discussion 146*, volume 146, Richmond, VA, USA, April 12-14 2010. Poster.

N. Nguyen, **F. Lapierre**, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub. Fabrication of omniphobic nanostructured silicon surfaces. In *Biosensors 2010*, 1 page, Glasgow, Scotland, UK, may 26-28 2010. 20th Anniversary World Congress on Biosensors. Poster.

F. Lapierre, G. Piret, V. Verplanck, V. Thomy, and R. Boukherroub. Ewod displacement on patterned superhydrophobic silicon nanowires surface : lab-on-chip for direct mass spectrometry analysis 12èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique, JNRDM 2009, Lyon, France, 18-20 mai, 2009, Oral.

M. Beaugeois, E. Galopin, **F. Lapierre**, B. Pinchemel, M. Bouazaoui, V. Thomy, and J.C. Camart. Biodétecteur à plasmon de surface couplé à une plateforme microfluidique d'onde acoustique de surface Congrès Général 2007 de la Société Française de Physique, Grenoble, France, 9-13 juillet, 2007, Poster.

F. Lapierre, E. Galopin, O. Ducloux, J.C. Camart, V. Thomy, and F. Zoueshtiagh. Surface Acoustic Wave : micro-streaming in droplet to enhance biosensing Cost Meeting, Twente, The Netherlands, october 8, 2007, Poster.

Séminaires

F. Lapierre. Microfluidics characterization on original superhydrophobic surfaces KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany, february 12, 2009, Oral.

Résumé

Ce travail de recherche est centré sur l'électromouillage sur diélectrique (EWOD) et l'emploi de surfaces superhydrophobes dans une optique d'intégration dans un système microfluidique en gouttes. Dans un premier temps nous détaillons la réalisation de surfaces présentant différentes échelles de rugosités : micro-, nano- et micro/nanotexturées. Leur robustesse à l'imprégnation d'un liquide soumis à pression extérieure est étudiée. Deux techniques sont mises en œuvre, l'impact de goutte et l'EWOD. Les surfaces à double échelle de rugosité montrent une meilleure robustesse ($>13\text{kPa}$). Cependant, une surface de nanofils de silicium présente des seuils d'empalement à l'état de l'art ($>17\text{kPa}$) et une réversibilité complète sous EWOD. Dans un second temps nous caractérisons le déplacement de gouttes par EWOD au sein d'un système microfluidique et mettons en évidence l'influence des surfaces superhydrophobes (par rapport à des surfaces hydrophobes). Nous obtenons pour une tension donnée, des vitesses de déplacement supérieures (+30%), pour une vitesse donnée, une tension d'actuation réduite (-30%), ainsi que des contraintes de cisaillements proche paroi plus importantes. Enfin, ces propriétés sont mises en avant à travers deux applications que sont la collecte de bio-particules et l'analyse par spectrométrie de masse de biomolécules présentes en solution. Dans le premier cas, une efficacité de collecte proche de 100% est obtenue que ce soit pour des virus ou des spores. Dans le second cas, nous avons pu analyser des concentrations de peptides jusque 10fmol dans des zones localisées ainsi qu'un très faible niveau de pollution en dehors de ces zones.

Mots-clés : Microfluidique, Electromouillage, Superhydrophobicité, Spectrométrie de masse, Biomimétisme.

Abstract

This work deals with the electrowetting on dielectric (EWOD) technique and the use of superhydrophobic surfaces, focusing on their integration on a microdroplet-based microfluidic device. Micro-, nano- and micro-nano-structured surfaces were realized and their robustness to impalement tested under electrowetting and drop impact. Hierarchical superhydrophobic surfaces presented the best robustness to impalement. However, a double nanostructured has shown an impalement threshold still in the state of art and with a total reversible comportment under EWOD. In a second approach, we characterized droplet displacement using electrowetting in a microfluidic system and evidenced the influence of superhydrophobic surfaces (compared to hydrophobic ones). For a given actuation voltage, droplet motion are increased (+30%) and for a given droplet motion, the actuation voltage is reduced (-30%). Moreover, wall shear stresses are more important. Finally, these properties are featured through two main applications: particles collection and bio-molecules analysis by mass spectrometry. In the first scenario, cleaning efficiency is close to 100% either for virus or bacteria particles. In the second scenario, up to 10fmol peptides concentration were analyzed on specific areas with low non-specific adsorption outside of these zones.

Keywords : Microfluidics, electrowetting, superhydrophobicity, mass spectrometry.