



La magnétisante histoire de la goutte fakir ou étude des propriétés de mouillage de surfaces superhydrophobes à géométrie magnétiquement modulable

Blandine Bolteau

► To cite this version:

Blandine Bolteau. La magnétisante histoire de la goutte fakir ou étude des propriétés de mouillage de surfaces superhydrophobes à géométrie magnétiquement modulable. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS062 . tel-02163924

HAL Id: tel-02163924

<https://theses.hal.science/tel-02163924>

Submitted on 24 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE SORBONNE UNIVERSITÉ
Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388)

Présentée par
Blandine BOLTEAU

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

La magnétisante histoire de la goutte fakir
ou
Etude des propriétés de mouillage de surfaces
superhydrophobes à géométrie magnétiquement
modulable

Soutenance prévue le vendredi 13 avril 2018

Devant un jury composé de :

M. Jean-Paul Chapel	CRPP Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Xavier Noblin	Université Nice Sophia Antipolis	Rapporteur
M. Arnaud Antkowiak	Sorbonne Université	Examinateur
M. Lazhar Benyahia	Université du Maine-Le Mans-Laval	Examinateur
Mme. Emilie Dressaire	Université Paris-Sud	Examinatrice
Mme. Régine Perzynski	Sorbonne Université	Examinatrice
M. Jérôme Fresnais	Sorbonne Université	Directeur de thèse
M. Etienne Barthel	ESPCI	Co-encadrant
M. Jérémie Teisseire	Saint Gobain	Invité

Remerciements

La soutenance passée, une page se tourne. Qui eut cru que trois ans pouvaient passer aussi vite ?

Je tiens tout d'abord à remercier Pierre Levitz de m'avoir accueilli au sein du laboratoire PHENIX et d'avoir accepté provisoirement le rôle de directeur de thèse, et l'Université Pierre et Marie Curie, puis Sorbonne Université d'avoir financé cette thèse. Merci également à Emmanuelle Gouillart de m'avoir accueilli au sein du laboratoire SVI à Saint Gobain, et d'avoir financé un des congrès internationaux auquel j'ai pu participer, tout comme le laboratoire SIMM de l'ESPCI.

Je remercie également les membres du jury M. Jean-Paul Chapel, M. Xavier Noblin, Mme Emilie Dressaire, Mme Régine Perzynski, M. Lazhar Benyahia et M. Arnaud Antkowiak d'avoir accepté d'évaluer ce travail, et d'avoir apporté des commentaires constructifs et une discussion enrichissante lors de la soutenance.

Je remercie mes trois encadrants de thèse, Jérôme, Jérémie et Etienne, qui ont eu la si bonne idée de lancer ce projet ensemble. Merci de m'avoir permis de m'épanouir dans cette thèse grâce à vos inspirations et la liberté que vous m'avez laissée dans la direction à prendre ! Merci Etienne et Jérémie pour tous vos conseils, votre apport scientifique et votre enthousiasme lorsque je vous présentais les résultats ! Quant à Jérôme, un énorme merci pour tout ce que tu m'as apporté pendant cette thèse : outre tes connaissances et ta curiosité scientifique (désolée, je n'ai pas pu tester toutes tes idées plus ou moins farfelues !), tes grandes qualités humaines ont fait que tu as été un guide exceptionnel tout au long de cette thèse.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire SVI et plus généralement à Saint Gobain pour son accueil chaleureux et ses concours de gâteaux. Merci à Hervé de m'avoir accueillie dans son bureau, où je faisais des apparitions surprises et furtives ! Merci à Emmanuel de m'avoir formé et soutenu pour trouver des solutions quand rien ne fonctionnait ! Merci à tous les chercheurs, doctorants et stagiaires de m'avoir permis de m'intégrer dans ce laboratoire malgré le manque de temps passé à vos côtés.

Je tiens évidemment à remercier tous les membres du laboratoire PHENIX pour tous ces moments passés ensemble. Un grand merci à Frédéric et José pour votre aide à la création et mise en place d'expériences indispensables à cette thèse. J'ai été accueilli au début de cette thèse dans un bureau extraordinaire avec Nadia, Guillaume et Yasine. Ce furent des moments inoubliables, ponctués de goûters, de rires, de pronostics Top chef et Koh Lanta, mais aussi un peu de travail ! Merci Guillaume pour ton aide en début de thèse sur toute la partie fabrication. Nadia, merci pour toutes ces

discussions ensemble (où je ne voyais pas le temps passer!) et à très vite! Yasmine, merci pour nos discussions pâtisserie, séries, shaker! Merci Esther pour tous les bons moments passés ensemble.

Bien d'autres membres du laboratoire ont aussi apporté leur lot de bonheur et de bons moments. Merci Gérard pour ton humour, ta bonne humeur et tes yeux de lynx (ou presque!). Merci Sofia pour ta bonne humeur et ta playlist! Merci Agnès de m'avoir permis d'exercer mes compétences de photographe, à Sophie de m'avoir appris plein de nouveaux jeux! Merci à Christine et Charlotte pour tous les bons repas au labo! Merci à Karol, ma binôme de salle blanche grâce à qui le temps paraissait moins long lors des manip d'évaporation (désolée de te laisser toute seule dedans!). Merci Rania pour ta bonne humeur, tes supers conseils touristiques et culinaires et ton sourire! Merci Véronica pour tous les bons moments passés à PHENIX et Saint Gobain (et à venir!) et pour nos journées jeux de société!

Merci Caroline pour les goûters, les pauses thés, les ventes privées, les bouderies! J'étais plus que ravie de te connaître à l'ENSCR et à PHENIX! Et naturellement un énorme merci aux autres membres du groupe "plots-cœur coquille-lipo" : Aude et Emilie, mes deux grandes sœurs au sein du labo. Votre présence à mes côtés a été un véritable bonheur, ça va être difficile de trouver des collègues aussi prévenantes et incomparables!

Merci à Ali, Nébéwia, Jean-Michel, Delphine, Juliette, Cécile, Véronique et Sébastien pour tous vos conseils et votre présence au quotidien. Merci à tous les autres doctorants et posts-docs et bon courage pour la suite! Je souhaite également remercier Kelly et Kévin que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de cette thèse et qui m'ont été d'une grande aide dans ce projet.

Merci à toutes les joueuses et joueurs de l'université, ainsi qu'à Jean-Jacques, pour m'avoir permis de me dépenser, de me vider la tête et surtout de m'amuser avec vous tous! Merci aux amis de l'Ensaïption et de l'ENSCR pour votre soutien et amitié qui ont perduré après le diplôme d'ingénieur, et qui je l'espère dureront encore longtemps! Merci à mes amies Elise et Justine d'être à mes côtés depuis toujours malgré la distance, dans les joies comme dans les épreuves.

Enfin, un immense merci à ma famille, et surtout à mes parents, pour son soutien et son amour indéfectible depuis toujours (merci Benjamin pour ton aide sur le graphisme de mes dessins!). Merci Charles pour tout le bonheur que tu m'apportes au quotidien.

Table des matières

Introduction	1
1 Etat des surfaces superhydrophobes, élastomères, anisotropes et magné- tiquement modifiables	5
1.1 Caractéristiques de la superhydrophobie	5
1.1.1 Energie de surface	5
1.1.2 Angle d'Young	5
1.1.3 Etat Wenzel	7
1.1.4 Etat Cassie	7
1.2 Stabilité de l'état Cassie : Transition vers Wenzel	9
1.3 Mouillage de rugosités modèles	12
1.3.1 Cas des piliers rigides	12
1.3.2 Cas des piliers élastiques	18
1.4 Mouillage de surfaces modulables	19
1.4.1 Techniques de fabrication de surfaces modulables	19
1.4.2 Propriétés des piliers élastomères et magnétiques	22
1.4.3 Mouillage de réseaux de piliers magnétiquement modulables	26
2 Conception des échantillons et caractérisations	29
2.1 Réalisation de réseaux de piliers par photolithographie	30
2.1.1 Etat de l'art sur la photolithographie à fort rapport d'aspect	30
2.1.2 Optimisation des paramètres de photolithographie	33
2.2 Réalisation des contre-moules en PDMS	40
2.3 Réalisation des réseaux de piliers en PDMS avec différents taux de parti- cules magnétiques	42
2.3.1 Choix des matériaux	43
2.3.2 Fabrication de la surface	45
2.4 Géométries créées	46
2.5 Etude des propriétés visco-élastiques des matériaux utilisés	48
2.6 Etude des propriétés magnétiques des matériaux utilisés	55
2.7 Etude de la déflexion des piliers	61
2.7.1 Impact de la géométrie de surface	64
2.7.2 Cas original : piliers chaînés	68
2.7.3 Impact de la formulation du matériau	69
2.8 Mouillage de surfaces planes	72

TABLE DES MATIÈRES

3	Etude du mouillage de piliers élastomères	75
3.1	Mouillage et géométrie	75
3.1.1	Effet de la fraction de surface sur le mouillage	75
3.1.2	Stabilité de l'état Cassie-Baxter	80
3.2	Mouillage et élasticité	88
3.2.1	Mesure des angles de contact	88
3.2.2	Mesure de l'angle de glissement	91
3.2.3	Etude de l'effet de l'élasticité de pilier sur le déplacement de la ligne triple lors du démouillage	93
3.2.4	Cas original : interaction des piliers lors du démouillage	100
4	Etude du mouillage de surfaces magnétiques reconfigurables	105
4.1	Impact de l'inclinaison des piliers sur l'angle de glissement de goutte	105
4.2	Impact de l'inclinaison des piliers sur l'aire de contact	107
4.3	Transition Cassie-Wenzel sur une surface dynamique	112
4.4	Démouillage sous champ magnétique	115
4.5	Glissement de goutte contrôlé par le champ magnétique	119
	Conclusion	127
A	Protocole de photolithographie	145
B	Tableau récapitulatif des formulations de PDMS	149
C	Techniques de caractérisation du mouillage utilisées	151
C.1	Tensiométrie	151
C.2	Inclinaison de la surface	152
D	Vidéos illustrant cette thèse	155

Introduction

Les surfaces naturelles présentent des rugosités et des chimies très différentes qui répondent à la grande diversité de besoins des plantes ou des animaux. La feuille de lotus et la feuille de glaïeul possèdent par exemple une rugosité micrométrique et nanométrique (Neinhuis et Barthlott [1], Figure 1) recouverte de cire. Cette rugosité et cette chimie de surface permettent un mouillage et une adhésion très faible où l’eau glisse sur la surface en emportant les poussières, ce qui permet d’offrir des propriétés auto-nettoyantes à la feuille.

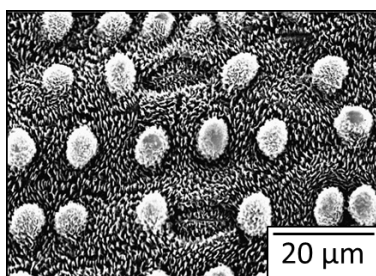


FIGURE 1 – Feuille de glaïeul (*Gladiolus watsonioides*) observée en microscopie électronique. D’après Neinhuis et Barthlott [1]

La nature présente également des surfaces où le mouillage est anisotrope, comme les ailes de papillon. En effet, la topologie des écailles des ailes présente une adhésion faible dans un sens, où l’eau va glisser sur l’aile, et une adhésion forte dans l’autre, où la goutte d’eau va rester piégée par la rugosité de l’aile, comme représentée sur la Figure 2.

L’intérêt des propriétés d’auto-nettoyage ou de rétention de l’eau sur de telles surfaces a amené au développement de surfaces, parfois biomimétiques [3], en vue de nombreuses applications comme les surfaces auto-nettoyantes [4–6] ou anti-givre [7, 8], ou encore des applications comme la séparation eau/huile [9], la collecte d’eau [10, 11], la chimie en micro-réacteur [12] ou la lutte contre la corrosion [13, 14].

Actuellement, la fabrication de surfaces superhydrophobes est maîtrisée et de nombreuses techniques ont été développées pour réaliser de telles surfaces : il est par exemple possible de réaliser des surfaces planes superhydrophobes par modification chimique du matériau [15–21]. Cependant, la majorité des surfaces superhydrophobes possède une rugosité de surface. Par exemple, une rugosité nanométrique peut être créée en surface par l’incorporation de différentes nanoparticules dans une matrice hydrophobe [22–24] ou par simple dépôt de telles particules [25–29]. Une autre partie de la littérature s’intéresse aux surfaces avec une rugosité micrométrique comme par exemple les réseaux de piliers [30], où l’on retrouve fréquemment une combinaison de rugosité micrométrique et nanomé-

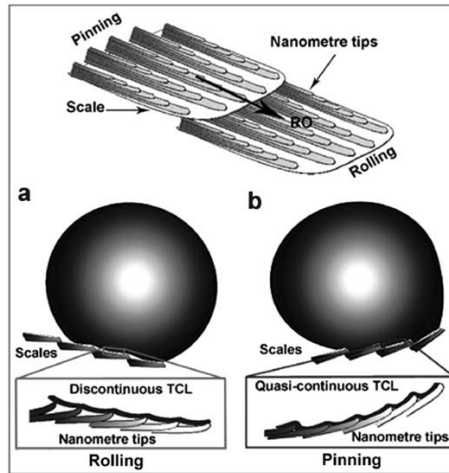


FIGURE 2 – Anisotropie de mouillage observée sur les ailes de papillon. D’après Zheng *et al.* [2]

trique [31–33] pour accentuer la superhydrophobie.

Il est à noter que la nature montre une diversité de formes de rugosité, mais aussi une diversité de flexibilités [34], ce qui a été peu étudié dans la littérature. Un des moyens de l’étudier est de faire varier le module d’Young d’une surface modèle et d’analyser son impact sur le mouillage. De plus, contrairement aux surfaces naturelles, les surfaces superhydrophobes synthétisées ont une géométrie (ou rugosité) fixée lors de la synthèse. Nous savons par exemple que la superhydrophobie d’une feuille de lotus perdure grâce au renouvellement de la cire sur la surface de la feuille. Notre volonté est donc de modifier le mouillage d’une surface temporairement et de manière réversible. Pour ce faire, nous allons combiner une géométrie de surface modèle composée de piliers micrométriques, ces derniers comportant des caractéristiques élastiques et magnétiques variables. De cette manière, il serait possible de modifier à souhait la géométrie de surface, et donc peut-être de jouer sur le mouillage.

Lors de premiers essais de mouillage sur un réseau de piliers souples sur lequel la goutte est empalée (état Wenzel) sans application de champ magnétique, nous avons pu observer que la force appliquée sur les piliers par la goutte est telle qu’ils se couchent lors du démouillage, puis reviennent à leur position droite initiale lorsque la ligne triple, c’est-à-dire la ligne de contact entre la goutte d’eau et la surface, se décroche du pilier. Une telle déflexion de pilier ne nous permet pas d’estimer de manière fiable les forces en présence (force élastique du pilier et force de rétention de la goutte), c’est pourquoi notre choix s’est porté sur une étude du mouillage lorsque la goutte est posée sur les piliers, soit en état Cassie.

Cette thèse porte donc sur l’étude des propriétés de mouillage de surfaces superhydrophobes à géométrie magnétiquement modulable. Nous proposerons dans un premier temps un état de l’art du mouillage de surfaces modèles superhydrophobes, puis nous nous intéresserons plus particulièrement à la littérature traitant du mouillage modulé par des stimuli externes sur une surface (chapitre 1). Nous détaillerons ensuite les protocoles que nous avons développés pour la fabrication de réseaux de piliers élastiques et magnétiques et les caractéristiques visco-élastiques et magnétiques de ces réseaux. Après cela,

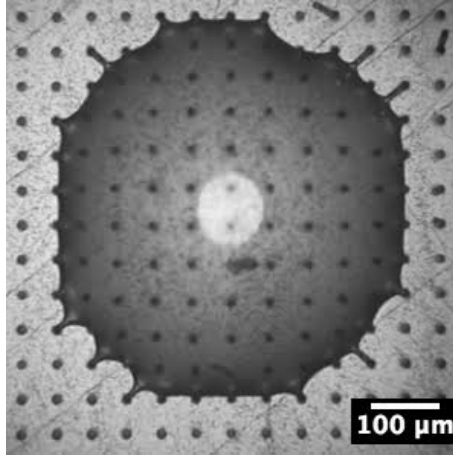


FIGURE 3 – Mouillage de piliers élastiques en état Wenzel : les piliers se couchent sur la surface à cause de la force appliquée par la ligne triple.

nous nous attacherons à caractériser la mobilité des piliers ainsi obtenus sous l'effet d'un champ magnétique (chapitre 2).

Dans un second temps, nous montrerons les résultats de mouillage obtenus pour des textures souples, mais sans application de champ magnétique, et discuterons l'effet de la géométrie et de la complaisance des piliers (chapitre 3). Enfin, nous montrerons comment le mouvement des structures induit par l'action du champ magnétique peut être mis à profit pour moduler les propriétés de mouillage de ces surfaces dynamiques (chapitre 4).

INTRODUCTION

Chapitre 1

Etat des surfaces superhydrophobes, élastomères, anisotropes et magnétiquement modifiables

La superhydrophobie provient d'une interaction subtile entre solide et liquide, que nous proposons de détailler dans ce chapitre. Nous allons tout d'abord définir les caractéristiques d'une surface superhydrophobe, et les deux états de stabilité de la goutte sur une telle surface. Nous résumerons ensuite la littérature traitant du mouillage d'une surface modèle avec des piliers superhydrophobes rigides ou élastiques, puis nous aborderons le thème des surfaces douées de propriétés de mouillage modulables. Nous présenterons en premier lieu les différents types de stimuli externes permettant d'obtenir un mouillage modulable, puis nous nous focaliserons sur le stimulus utilisé dans notre projet qui est le champ magnétique. Après avoir détaillé les caractéristiques des élastomères magnétiques, nous résumerons enfin la littérature traitant des surfaces de piliers élastomères magnétiques permettant de moduler le mouillage de la surface.

1.1 Caractéristiques de la superhydrophobie

1.1.1 Energie de surface

Dans une goutte d'eau comme dans n'importe quelle autre phase condensée (solide ou liquide), les molécules sont soumises à des interactions avec leurs voisines. Ces interactions sont cohésives, cependant, à l'interface avec l'air ou un solide, une partie de cette énergie de cohésion est perdue pour former cette interface. La tension de surface est définie comme l'énergie par unité de surface qu'il faut apporter au système (ici la goutte d'eau) pour créer l'interface.

1.1.2 Angle d'Young

Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur une surface solide plane et lisse, la goutte adopte un angle de contact d'équilibre avec le solide qui minimise l'énergie du système substrat-goutte. Lorsque la ligne triple, c'est-à-dire la ligne de contact entre la goutte d'eau, la surface solide et l'air, se déplace sur la surface, la variation d'énergie dE mise en

jeu lors de ce déplacement dx pour une extension latérale par unité de largeur de la ligne de contact (représenté sur la figure Figure 1.1) est donnée par l'équation :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.1)$$

Avec γ_{SL} , γ_{SV} et γ les tensions interfaciales solide-liquide, solide vapeur et liquide-vapeur respectivement, et θ l'angle de contact entre la goutte et la surface solide.

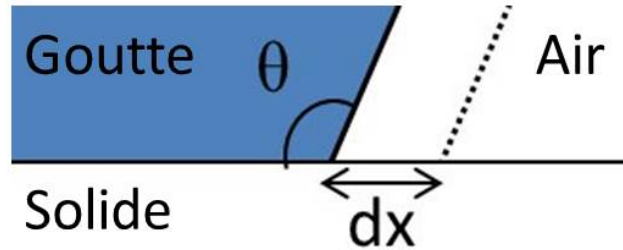


FIGURE 1.1 – Déplacement de la ligne triple sur une surface plate.

Comme la configuration présente un système à l'équilibre, ce qui correspond à un minimum d'énergie de surface, une variation de déplacement dx ne génère pas de variation d'énergie, c'est-à-dire $dE = 0$. On a donc la relation d'Young [35] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.2)$$

On remarque que l'hydrophobie chimique du matériau, qui est caractérisée par la tension interfaciale γ_{SL} , est donc un paramètre important pour caractériser le mouillage de la surface.

Cet angle de contact θ constitue donc le critère permettant de caractériser le mouillage d'une surface. Comme représenté sur la Figure 1.2, s'il est inférieur à 90° , alors la surface est dite hydrophile. S'il est supérieur à 90° , elle est hydrophobe, et enfin elle est superhydrophobe s'il est supérieur à 150° .

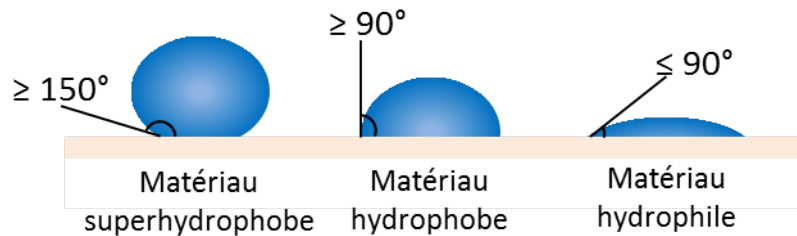


FIGURE 1.2 – Surface superhydrophobe, hydrophobe et hydrophile.

Cependant, la loi d'Young n'est valable que dans le cas d'une surface lisse, et non dans le cas d'une surface rugueuse ou présentant des hétérogénéités physiques ou chimiques. Sur une surface rugueuse ou présentant des hétérogénéités physiques, deux types de mouillage sont définis : un état où la goutte est empalée dans les aspérités de la surface (l'état Wenzel), et un état où la goutte repose au sommet des aspérités (l'état Cassie).

1.1.3 Etat Wenzel

Le premier modèle possible de stabilité de goutte sur une surface rugueuse est l'état Wenzel [36], où la goutte épouse toutes les aspérités de la surface, comme représentée sur la Figure 1.3.

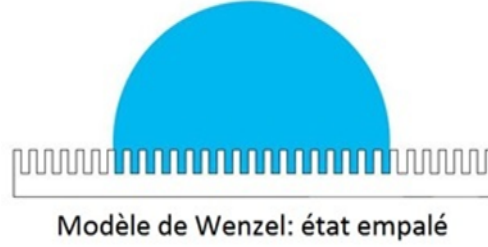


FIGURE 1.3 – Goutte stabilisée en état Wenzel.

Lorsque la ligne triple se déplace sur les aspérités de la surface, la variation d'énergie dE mise en jeu lors de ce déplacement dx est alors donnée par l'équation :

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.3)$$

où r représente la rugosité de surface, se définissant comme le ratio de la surface réelle (avec toutes ses aspérités) sur la surface apparente :

$$r = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}} \quad (1.4)$$

En combinant cette équation à la loi d'Young (équation 1.1), on obtient pour une variation d'énergie nulle la loi de Wenzel [36] :

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (1.5)$$

où θ_0 représente l'angle de contact d'Young sur une surface lisse de même composition chimique. En état Wenzel, le mouillage de la surface est donc uniquement dépendant de la rugosité de surface et de l'angle d'Young.

1.1.4 Etat Cassie

Si, au contraire, la goutte repose sur le sommet des aspérités de la surface, représentée sur la Figure 1.4, la goutte est dite dans un état de stabilité Cassie [37, 38].

La variation d'énergie dE mise en jeu lors de ce déplacement dx est alors donnée par l'équation :

$$dE = \Phi_S(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + (1 + \Phi_S)\gamma dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.6)$$

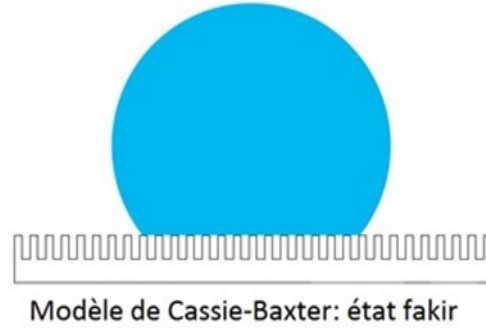


FIGURE 1.4 – Goutte stabilisée en état Cassie.

où Φ_S représente la fraction de surface sur laquelle la goutte repose (sommet des aspérités) :

$$\Phi_S = \frac{\text{surface au sommet des aspérités}}{\text{surface apparente}} \quad (1.7)$$

En combinant cette équation à la loi d'Young (équation 1.1), on obtient pour une variation d'énergie nulle la loi de Cassie-Baxter [37] :

$$\cos \theta = \Phi_S(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (1.8)$$

De plus, dans le cas de surfaces réelles, l'angle de contact présente une hystérèse. On définit donc deux angles de contact caractéristiques de la surface : l'angle d'avancée θ_a qui correspond à l'angle maximal obtenu lorsque la ligne triple de la goutte avance sur la surface, et l'angle de reculée θ_r qui correspond à l'angle minimal obtenu lorsque la ligne triple recule sur la surface. Ces deux angles peuvent également être obtenus lorsque la goutte glisse sur une surface, comme représenté sur la Figure 1.5. On définit également l'angle de glissement α correspondant à l'angle d'inclinaison de la surface minimal à partir duquel la goutte glisse sur la surface, pour un volume de goutte donné.

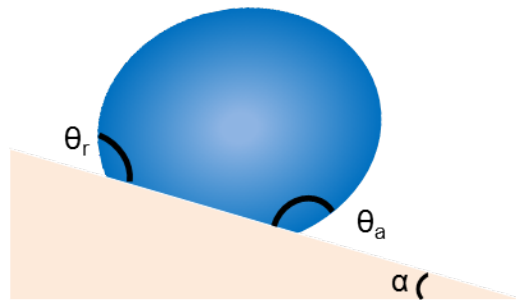


FIGURE 1.5 – Angles Caractéristiques du mouillage d'une surface.

La différence entre les angles d'avancée et de reculée est définie comme étant l'hystérèse de la surface. Plus cette hystérèse est faible, plus l'adhésion entre la surface et le liquide est faible.

1.2. STABILITÉ DE L'ÉTAT CASSIE : TRANSITION VERS WENZEL

Joanny et de Gennes [39] ont montré que l'hystérèse a pour origine les hétérogénéités de la surface comme par exemple la rugosité. Cette hystérèse est amplifiée par la rugosité lorsque le liquide épouse parfaitement la surface (état Wenzel). Cependant, si le liquide ne repose que sur le sommet des aspérités (état Cassie), alors la goutte repose sur une fraction de surface plus faible. L'hystérèse sur une surface d'air étant nulle, l'hystérèse diminue donc lorsque la rugosité augmente.

Quéré *et al.* [40] ont étudié les conditions d'angles de contact et d'hystérèse pour lesquelles une goutte d'eau reste piégée sur la surface plane inclinée. En considérant la goutte comme une calotte sphérique de volume V :

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} - \frac{\pi a^2}{3}(3R - a) \quad (1.9)$$

avec a la hauteur de la calotte et R le rayon de la goutte, et en combinant les approches mathématique et expérimentale, ils ont recherché le volume de goutte critique au dessus duquel la goutte glisse sur la surface, dans la limite d'une hystérèse avec une valeur inférieure à 30° . Les deux forces en présence sont la force de gravité et la force capillaire ou de rétention, définie par Furmidge [41] puis reprise de nombreuses fois par la littérature [3, 42] par l'équation :

$$F_{\text{rétention}} = \gamma R(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.10)$$

où R représente le rayon de la zone de contact entre la goutte et le substrat. Le glissement se produit quand la force de gravité devient supérieure à la force capillaire [43–45], soit :

$$mg \sin \alpha > \gamma R(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.11)$$

où m est la masse de la goutte et g la constante gravitationnelle. Ils ont ainsi montré que l'hystérèse avait un rôle déterminant dans l'état de la goutte sur la surface (piégée ou glissante) : plus l'hystérèse est importante, plus la goutte risque de rester piégée sur la surface, ce risque étant amoindri par un angle de contact élevé.

Nous allons maintenant nous intéresser à la stabilité de l'état Cassie et à la transition vers l'état Wenzel.

1.2 Stabilité de l'état Cassie : Transition vers Wenzel

L'état de stabilité Cassie ou Wenzel et la transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel ont été beaucoup étudiés dans la littérature [46].

Le groupe de Bico et Quéré s'est penché sur la détermination de l'angle critique de transition entre les états Wenzel et Cassie [47–51]. Pour connaître l'état de stabilité de la goutte, ils ont exprimé les deux lois (équations 1.8 et 1.5) en fonction de $\cos \theta$ et $\cos \theta_0$, représentées sur la Figure 1.6.

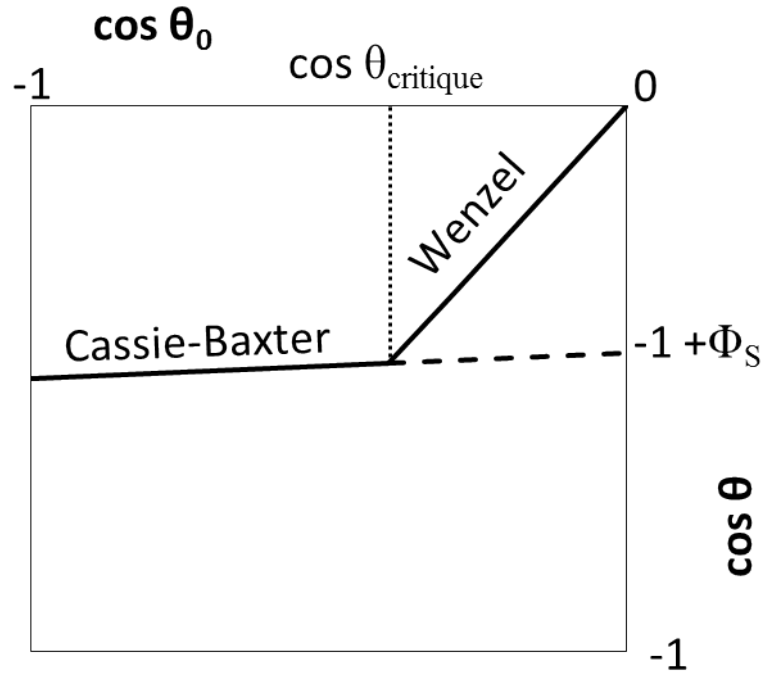


FIGURE 1.6 – Représentation des équations de Cassie-Baxter et de Wenzel pour une surface superhydrophobe. θ est l'angle de contact macroscopique et θ_0 l'angle de contact local.

L'imbibition de la goutte par la surface, c'est-à-dire l'état Wenzel, est observé lorsque l'angle de contact θ_0 devient inférieur à l'angle critique $\theta_{critique}$ qui dépend de la fraction de surface et de la rugosité de la surface, soit :

$$\cos \theta_{critique} = \frac{\Phi_S - 1}{r - \Phi_S} \quad (1.12)$$

Quéré a également étendu la caractérisation du mouillage de surfaces rugueuses aux surfaces dites réelles, soit des surfaces hétérogènes chimiquement, en montrant que la loi de Cassie-Baxter permettait une première approche de la mouillabilité de la surface [52]. Cependant, la détermination de l'hystérèse sur cette surface et la forme de la ligne triple ne peuvent pas être représentées par ce modèle de Cassie, mais des modèles numériques tendent à évaluer de façon précise ces caractéristiques de mouillage [53–55].

McHale [56] s'est intéressé aussi à la validité des équations de Cassie-Baxter et de Wenzel pour des surfaces hétérogènes chimiquement ou avec des défauts. Il en a déduit que les propriétés de la surface Φ et r doivent être considérées comme des propriétés globales de la surface, et non comme des propriétés définies par l'aire de contact de la goutte. Cependant, ceci est faux si on a des défauts en surface, auquel cas les lois ne sont plus applicables. De plus, il a démontré que sur une surface superhydrophobe dans un état Cassie-Baxter, le périmètre de la goutte n'est pas équivalent à la longueur de la ligne triple.

Erbil et Cansoy [57] ont quant à eux calculé les déviations entre les angles mesurés cités dans différents articles [58–64] et l'angle calculé par les équations de Cassie et de Wenzel

pour une surface de piliers carrés ou cylindriques. Ils ont conclu que la loi de Wenzel ne peut pas être utilisée pour calculer un angle de contact sur une surface à réseau de piliers, car la déviation est trop importante. De plus, le seul cas où la déviation est minimale, et donc où le calcul est valable avec la loi de Cassie-Baxter, correspond à une fraction de surface $\Phi_S = 10\%$. D'autres groupes de recherche se sont intéressés au calcul de l'angle de contact pour obtenir un modèle en accord avec les résultats expérimentaux différents des modèles de Wenzel et Cassie, comme Suzuki et Ueno [65]. De même, Gao *et al.* [66] ont montré que le comportement de l'angle de contact est déterminé par les interactions entre la goutte et la surface solide à la ligne triple seulement, et non sur l'aire interfaciale globale. Ainsi, les modèles de Cassie et de Wenzel peuvent être utilisés pour caractériser le mouillage de la surface, mais avec précaution.

L'équipe de Marmur s'est aussi intéressée à la validité des équations de Cassie et Wenzel [67–69]. Elle a montré qu'en faisant vibrer la surface, il était possible de mesurer l'angle de contact à l'équilibre entre la goutte et la surface [70]. De plus, ils ont mis en évidence que l'angle de contact calculé était différent si on prend en compte des considérations locales ou globales. En effet, l'angle de contact, calculé à l'échelle locale en considérant l'énergie de Gibbs [71], donc au niveau de la ligne triple, donne la valeur de l'angle de contact réel. En revanche, en regardant globalement l'interface solide-liquide, l'angle de contact, calculé par la loi de Wenzel ou Cassie suivant le modèle, nous donne l'angle de contact apparent à l'équilibre [72].

Bico *et al.* [73] ont mesuré les angles de contact sur des surfaces texturées par des piliers et ont montré en comparant leurs mesures avec celles de Shibuichi *et al.* [74, 75] que, bien que la rugosité de leurs surfaces soit inférieure à celle des surfaces fractales de Shibuichi *et al.*, elle était suffisante pour obtenir des surfaces superhydrophobes, car le paramètre le plus important à contrôler était la fraction de surface et non la rugosité. Ils ont aussi remarqué que l'application d'une pression sur la goutte posée sur une surface superhydrophobe provoquait une diminution brutale de l'angle de contact, synonyme de transition vers l'empalement de la goutte dans la surface à piliers.

Il est possible d'observer la transition entre les deux états de différentes façons. Wang *et al.* [76] ont utilisé une microbalance à cristal de quartz pour détecter la profondeur de pénétration de la goutte entre les aspérités de la surface. En effet, ils observent une modification du décalage de la fréquence de réponse de la microbalance, qui diminue lorsque le mouillage passe de l'état Cassie à l'état Wenzel. He *et al.* [77] utilisent, eux, la microfluidique pour observer le ménisque entre les structures pour la transition de mouillage. Ils ont ainsi différencié sept phases intervenant pendant la transition, comportant des phases de dépiégeage, d'affaissement et d'effondrement.

Toujours en s'intéressant à la transition entre les deux états, Bormashenko *et al.* [78–80] ont démontré que la transition intervient quand la condition $pR = \text{constante}$ est remplie, où p est la pression totale dans la goutte et R le rayon de la goutte. Cette transition apparaît donc lorsque le seuil d'une force par unité de longueur de ligne triple est franchi. Ils ont également montré que sous vibration de la goutte, le comportement de la ligne triple était responsable de la transition Cassie-Wenzel. En effet, le déplacement de la ligne triple menant à la transition de mouillage est dû à l'augmentation de la pression de Laplace lors de la résonance de la goutte ou est dû à la force d'inertie quand la fréquence est loin de

la résonance.

Dorrer *et al.* [81] ont montré que, bien que l'état Wenzel demande moins d'énergie que l'état Cassie dans le cas général, il apparaît lors de la condensation que des transitions de goutte d'un état Wenzel vers un état Cassie sont possibles. En effet, la coalescence d'une goutte microscopique en Wenzel avec une goutte en Cassie située au-dessus confère de l'énergie cinétique au système grâce à l'élimination de la zone interfaciale liquide-air, énergie qui est utilisée pour franchir la barrière d'énergie de la transition de l'état Wenzel vers l'état Cassie. De même, Li *et al.* [82] ont montré qu'une rugosité à double échelle sur la surface permet une transition de l'état Cassie à l'état Wenzel réversible, si la condition : $\frac{1-\Phi_S}{r-\Phi_S} < -\cos\theta_r$ est remplie. Il s'agit de la même condition que celle obtenue par Bico et Quéré [47–51] (équation 1.12), permettant la transition entre l'état Cassie et Wenzel. Elle permet donc de prédire la transition entre les deux états, quel que soit l'état initial de la goutte.

Nous allons maintenant nous intéresser au mouillage de surfaces modèles, principalement des surfaces de piliers superhydrophobes, et ainsi faire un état de l'art sur l'évolution du mouillage en fonction de différents paramètres géométriques ou autres des surfaces en nous focalisant sur l'état Cassie de la goutte sur la surface.

1.3 Mouillage de rugosités modèles

Nous allons tout d'abord faire un état de l'art du mouillage de surfaces modèles superhydrophobes composées de forêts de piliers en état Cassie dans le cas de piliers rigides (1.3.1), puis nous introduirons le cas des piliers élastiques (1.3.2).

1.3.1 Cas des piliers rigides

L'évolution du mouillage en fonction de la géométrie de surface est un sujet très répandu dans la littérature [83–86], que ce soit par l'étude des angles de contact ou par la force d'adhésion (équation 1.10) exprimée par la goutte sur la surface.

Force de rétention et angles de contact

Hisler *et al.* [87] ont décrit le mouillage de réseaux de piliers par le calcul, et montré que l'énergie de l'hystérèse (énergie de dépiégeage de la ligne triple ou énergie de rétention) dépend de la distance interpiliers et du diamètre des piliers, autrement dit de la fraction de surface, et que cette énergie reste constante quelle que soit la taille des piliers (diamètre et hauteur), tant que la fraction de surface demeure constante. Qiao *et al.* [88] ont quant à eux observé que la force de rétention exercée par la goutte sur la surface augmente avec la fraction de surface, bien que pour une fraction de surface proche de 1 (surface plate), cette force diminue brutalement. Elle est, de plus, fortement affectée par la dimension des microstructures, car elle augmente avec la largeur de ces dernières.

Chen *et al.* [42] se sont intéressés à la direction de la force d'adhésion sur des surfaces texturées par simulation et à la détermination de cette force en fonction de sa direction.

1.3. MOUILLAGE DE RUGOSITÉS MODÈLES

Ainsi, l'adhésion verticale dépend de l'aire de contact de la goutte, alors que l'adhésion horizontale dépend de la ligne de contact, et donc de l'angle de contact.

La dépendance du mouillage vis-à-vis de la fraction de surface a aussi été longuement étudiée [39, 89]. Dubov *et al.* [90] ont observé le mouillage de réseaux de piliers cylindriques en silice en fonction de la distance interpiliers, et ont montré que lorsque les piliers s'éloignent les uns des autres, l'angle d'avancée reste constant alors que l'angle de reculée augmente. Ils ont démontré en se fondant sur la théorie du piégeage de la ligne triple que lors de son avancée, cette dernière doit être déformée jusqu'au prochain pilier : le front de déformation critique doit donc être de l'ordre de la distance interpiliers. L'énergie élastique (E_{el}) de la ligne triple nécessaire pour l'avancée est donc calculée pour un déplacement de la ligne fixé par la distance interpiliers :

$$E_{el} = \frac{1}{2}k(\lambda - d)^2 \quad (1.13)$$

où

$$k = \frac{\kappa}{\ln(1 + \frac{\lambda-d}{d})} \quad (1.14)$$

avec

$$\kappa = \frac{1}{2}\pi\gamma\theta_0^2 \quad (1.15)$$

où k représente l'élasticité de la ligne triple, λ la distance interpiliers centre à centre, d le diamètre des piliers, γ la tension de surface, et θ_0 l'angle de contact de cette surface sans texture. Cette expression de κ a été calculée par Joanny et De Gennes pour des surfaces assez hydrophiles [39]. Jansons [91] a proposé d'autres expressions pour des cas différents, mais une expression spécifiquement adaptée pour les surfaces superhydrophobes n'est pas encore connue. Ceci amène au travail d'adhésion nécessaire pour l'avancée :

$$\gamma(1 + \cos \theta_a) = \frac{1}{2}nk(\lambda - d)^2 \quad (1.16)$$

où n représente la densité de piliers ($n = \frac{1}{\lambda^2}$). Ceci signifie que lorsque la distance interpiliers λ augmente, la densité n diminue, ce qui compense partiellement l'impact sur l'angle d'avancée, qui reste donc sensiblement constant.

Lors de la reculée, le travail d'adhésion nécessaire pour franchir la barrière d'énergie élastique de la ligne triple est proportionnel à la densité de piliers, donc à la fraction de surface, comme le montre l'équation :

$$\gamma(1 + \cos \theta_r) = \frac{1}{2}n \frac{(wd)^2}{k} \quad (1.17)$$

où w représente le travail d'adhésion donné par la loi de Young-Dupré. Ainsi, si la fraction de surface augmente, l'angle de reculée diminue [39, 89].

Rivetti *et al.* [92] ont prolongé l'étude sur différents réseaux : carré, hexagonal, rectangulaire ou en cercles concentriques. Ils en ont déduit que pour toutes les configurations de surfaces, l'angle de reculée augmente quand la fraction de surface diminue de façon proportionnelle. De plus, l'adhésion $1 + \cos \theta_r$ dépend linéairement de cette fraction de surface, sans toutefois être strictement proportionnelle car il résulte de l'énergie dissipée due au piégeage de la ligne triple par les défauts de surface. L'impact des défauts dans la ligne triple est donc très important et a déjà été étudié par Gauthier *et al.* [93]. Ces derniers ont montré que la mobilité de la ligne triple à travers son dépiégeage est dirigée par les défauts de la géométrie de la ligne triple.

L'hystérèse est aussi un thème fréquemment étudié [94]. Reyssat et Quéré [95] ont montré que lorsque la densité de piliers diminue (et donc la fraction de surface), la proportion d'air sous la goutte augmente, et donc l'angle de reculée augmente : ceci implique une hystérèse plus faible. De nombreuses autres publications de la littérature mettent en avant ces résultats : une diminution de l'hystérèse, ou une augmentation de l'angle de reculée, apparaît lorsque la fraction de surface diminue, alors que l'angle d'avancée reste constant [60, 96–98].

Kamegawa *et al.* [99] se sont intéressés quant à eux au mouillage de réseaux carrés de piliers carrés en TiO_2 traité par du polytétrafluoroéthylène (PTFE) en fonction de la hauteur des piliers. Ils ont montré que l'angle de contact augmente avec la hauteur pendant que la goutte est en état Wenzel, jusqu'à atteindre l'état Cassie où l'angle de contact reste à une valeur stable. De plus, l'état Cassie est atteint pour une hauteur de piliers plus faible lorsque la fraction de surface diminue.

Angle de glissement

Park et Kumar [100] ont abordé l'étude de l'angle de glissement, et ont montré que ce dernier est déterminé par le piégeage de la ligne triple à l'avancée, piégeage d'autant plus fort par la présence d'un défaut de surface à l'avancée. De même, le retard de glissement à la reculée est aussi causé par le piégeage de la ligne triple.

Sharifi *et al.* [25] se sont aussi intéressés à l'angle de glissement sur une surface superhydrophobe par dépôt d'une suspension de TiO_2 par plasma. Ils ont ainsi montré que l'angle de glissement diminue lorsque la rugosité et la hauteur moyenne de la rugosité augmente.

Après avoir vu que la géométrie de surface joue un rôle essentiel dans la prévision du mouillage d'une surface, nous allons maintenant examiner la littérature traitant de l'évaporation d'une goutte sur une surface modèle.

Evaporation de goutte

Le suivi du mouillage pendant l'évaporation d'une goutte d'eau est aussi un thème amplement étudié dans la littérature [101]. Gauthier *et al.* [102] ont étudié cette évaporation sur un réseau carré ou en cercles concentriques de piliers en silice, et ont montré que l'angle de contact diminue doucement pendant l'évaporation puis augmente soudainement lors du dépiégeage de la ligne triple d'un ou plusieurs piliers (évolution représentée sur la

Figure 1.7). Ce dépiégeage est prouvé par la mesure de la position du front de la ligne triple mesuré également pendant l'évaporation. Ce rayon reste constant lorsque l'angle de contact diminue, puis diminue lorsque la valeur de l'angle de contact augmente soudainement. Ce phénomène a également été observé par Chen *et al.* [103] ou Gunjan et Raj [104].

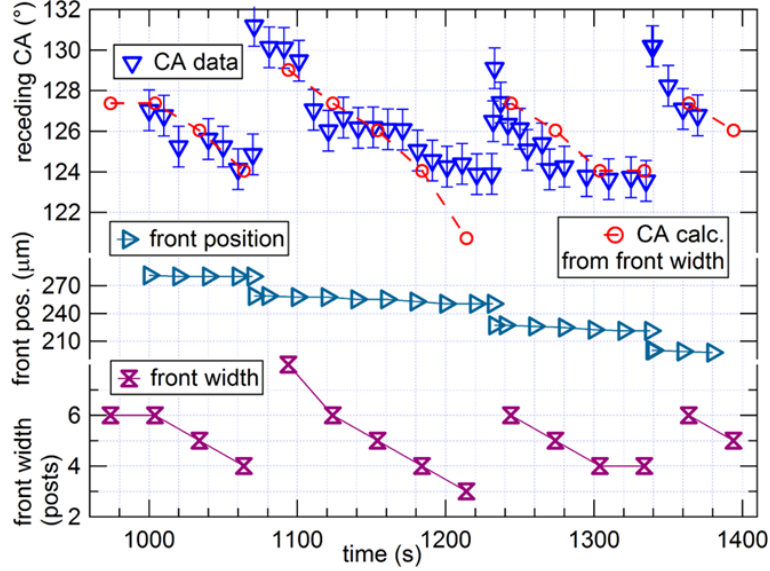


FIGURE 1.7 – Graphique représentant la position du front de la ligne triple et l'angle de reculée lors du démoillage. D'après Gauthier *et al.* [102].

Moulinet et Bartolo [105], Reyssat *et al.* [106] et plus tard Dubov *et al.* [107] ont également étudié l'évaporation d'une goutte et en particulier la stabilité de l'état Cassie pendant cette évaporation sur des surfaces de piliers en silice avec différentes distances interpiliers, donc avec des fractions de surface différentes, et dans un deuxième temps en prenant en compte la hauteur des piliers. Tout comme Chen *et al.* [103] mentionnés précédemment et d'autres exemples de la littérature [108, 109], il est fait état de deux étapes principales durant l'évaporation, une où la goutte est stable en état Cassie, puis une en état Wenzel après piégeage de la goutte dans les piliers. L'augmentation de la fraction de surface induit une stabilité de l'état Cassie plus importante, et donc une transition vers l'état Wenzel qui intervient à un volume de goutte plus faible.

Dubov *et al.* [107] ont proposé deux différents mécanismes amenant à la transition Cassie-Wenzel. Le premier mécanisme se base sur l'équation de la pression de Laplace :

$$-\gamma\Lambda \cos \beta = \Delta p(1 - \Phi_S) \quad (1.18)$$

où Δp représente la pression de Laplace, β l'angle de contact le long de la paroi latérale du pilier situé sous la goutte et représenté sur la Figure 1.8, et où Λ représente le ratio des sommets de piliers à la ligne triple sur l'aire apparente :

$$\Lambda = \frac{\pi d}{(\lambda)^2} \quad (1.19)$$

avec λ la distance entre les piliers d'une ligne centre à centre. Sachant que :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.20)$$

avec R le rayon de la goutte, on en déduit que lorsque $\beta = \theta_a$, la pression de Laplace atteint son maximum pour cette géométrie. Dans ce cas-ci, sachant que l'évaporation induit une diminution du rayon de la goutte, et donc une augmentation de la pression de Laplace, la transition est inéluctable pour stabiliser la goutte.

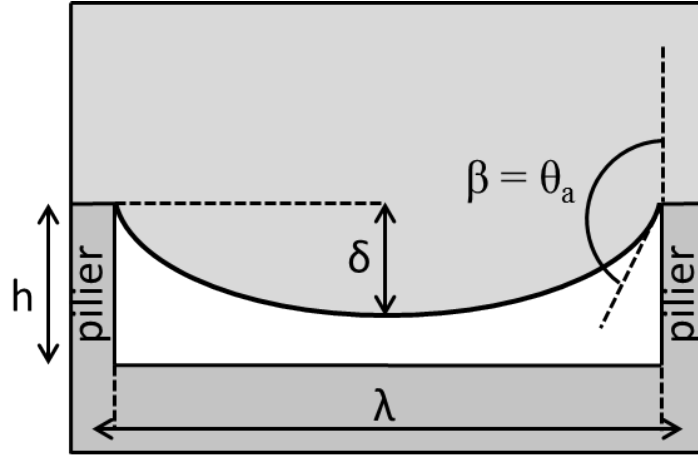


FIGURE 1.8 – Premier mécanisme de transition Cassie-Wenzel : l'angle β atteint l'angle d'avancée (adapté de Dubov *et al.* [107]).

Le deuxième mécanisme, représenté sur la Figure 1.9 concerne la limitation géométrique du ménisque, puisque lorsque la profondeur du ménisque δ , qui augmente pendant l'évaporation, est égale à la hauteur du pilier, l'eau pénètre entre les piliers et provoque la transition vers l'état Wenzel.

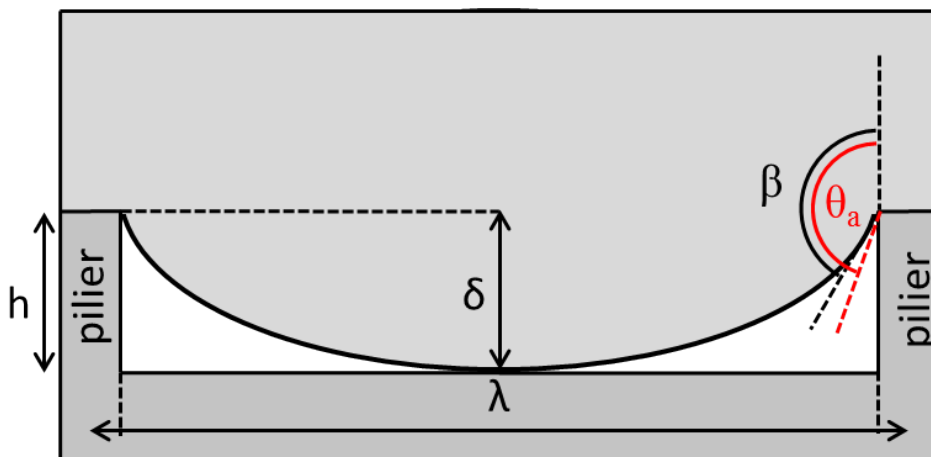


FIGURE 1.9 – Second mécanisme de transition Cassie-Wenzel : Le ménisque atteint le support des piliers (adapté de Dubov *et al.* [107]).

Pour savoir quel mécanisme advient, il faut calculer le rayon de goutte critique R^* avec l'une ou l'autre condition, soit :

$$R^* = 2 \frac{1 - \phi_S}{\Lambda} \cdot \max \left\{ \frac{1}{|\cos \theta_a|}; \frac{4h^2 + L^2}{4hL} \right\} \quad (1.21)$$

où L représente la distance entre deux piliers en diagonale bord à bord, soit :

$$L = \sqrt{2}\lambda - d \quad (1.22)$$

$\frac{1}{|\cos \theta_a|}$ représente donc le paramètre critique du premier mécanisme (pression de Laplace maximale) et $\frac{4h^2 + L^2}{4hL}$ représente le paramètre critique du second mécanisme (transition vers l'état Wenzel par l'atteinte du support par le ménisque). Il est donc possible de prédire la transition de la goutte pour un volume donné en connaissant la géométrie de la surface.

Mouillage asymétrique

Afin d'obtenir un mouillage anisotrope de la surface, différentes techniques de fabrication ont été mises en oeuvre dans la littérature : le traitement par plasma [110, 111] en créant des vagues sur une surface plane ou de piliers, une géométrie non-uniforme réalisée sur la surface [112–114] ou un gradient de tension de surface (ou effet Marangoni) [115–125]. Ces différentes techniques permettent de contrôler une goutte sur la surface en restreignant son mouvement dans une, deux ou trois directions.

Nous allons nous intéresser plus en détail au mouillage asymétrique dû à l'inclinaison des piliers. Chu *et al.* [126] ont montré que lorsque les piliers sont inclinés dans la même direction, le mouillage présente une asymétrie dans cette direction, et que cette asymétrie de mouillage augmente lorsque l'inclinaison des piliers augmente. Kwak *et al.* [127] ont observé cette même asymétrie dans une seule direction avec une surface de nanocheveux.

Cao *et al.* [128] ont montré que, sur une surface composée de cônes inclinés dans la même direction, la surface possède une direction préférencielle pour le glissement de la goutte lors de son inclinaison, c'est-à-dire celle contre la direction de l'inclinaison des piliers. Dans la direction inverse, la goutte reste piégée, avec une valeur d'angle de glissement très élevée. Li *et al.* [129] ont montré que l'angle de glissement augmente lorsque l'inclinaison des piliers augmente, de même que la force de rétention. En complément de cette étude, Huang *et al.* [130] ont montré que l'angle de contact diminue lorsque l'inclinaison des piliers augmente. Le contrôle de l'inclinaison des piliers permet donc de contrôler la balance entre la rétention de la goutte par la surface et sa répulsion.

Cependant, la plupart des études comme celles présentées précédemment montrent un mouillage asymétrique de la surface dans un état Wenzel, et non en Cassie. Kubiak *et al.* [131] ont modélisé cette asymétrie par la méthode de Lattice Boltzmann et ont montré que cette anisotropie de mouillage est réduite dans le cas d'un mouillage anisotrope en Cassie-Baxter. En effet l'anisotropie de mouillage en état Wenzel est accrue par la propagation de la goutte de liquide le long des structures de la surface par capillarité.

Le cas du mouillage en état Cassie présente donc un intérêt majeur à étudier. Nous allons maintenant nous intéresser au cas de réseaux de piliers élastiques.

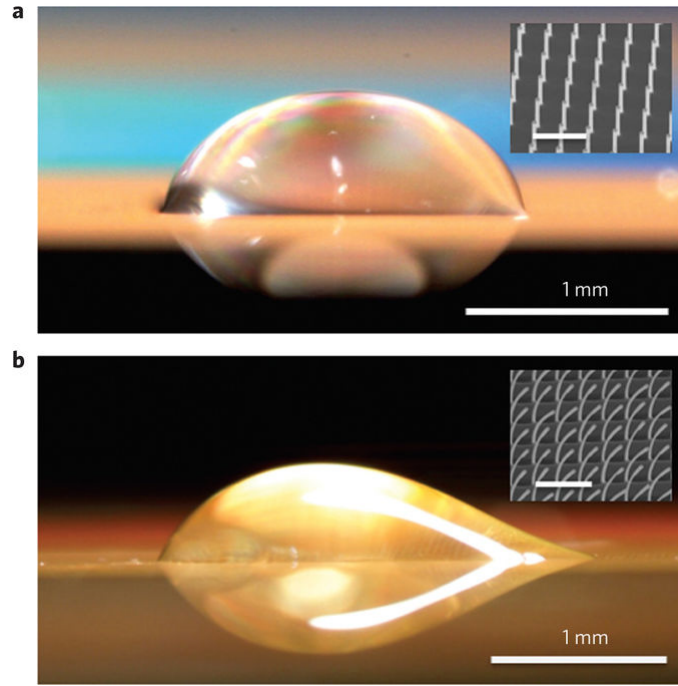


FIGURE 1.10 – Piliers inclinés entraînant une asymétrie de mouillage. D'après Chu *et al.* [126].

1.3.2 Cas des piliers élastiques

La littérature cite de nombreux exemples de piliers élastiques [132]. En effet, ceux-ci sont beaucoup utilisés dans l'étude de la force de traction cellulaire [133–137]. Des structures plus originales ont également été rapportées [32] comme des piliers composites avec la tige en polydiméthylsiloxane (PDMS) et la pointe en polyuréthane, afin d'avoir une tige rigide et une pointe de piliers souple pour améliorer l'adhésion de la surface [138].

L'une des problématiques de l'utilisation de piliers élastiques, l'adhésion interpiliers, a été soulevée plusieurs fois dans la littérature [34, 139]. Pokro *et al.* [140] ont étudié l'assemblage hélicoïdal de piliers élastiques entre eux et comparé l'élasticité intrapiliers et l'adhésion interpiliers pour savoir si le collage entre piliers est réversible ou non, c'est-à-dire si les piliers préfèrent rester collés entre eux ou si leur force élastique va les ramener à leur position initiale.

Schoen *et al.* [141] se sont intéressés à la contribution élastique du support des piliers lorsqu'il est souple, et aux différentes contributions des piliers lors de leur déflexion. La force élastique $F_{\text{élastique}}$ exercée par le pilier lors de la traction cellulaire est proportionnelle à la constante d'élasticité k correspondant à la courbure du pilier :

$$F_{\text{élastique}} = k\delta \quad (1.23)$$

avec δ la déflexion du pilier, et la constante d'élasticité k :

$$k = \frac{3}{4}\pi E \frac{r^4}{L^3} \quad (1.24)$$

avec E le module d'Young, r le diamètre du pilier et L sa hauteur.

Comme on peut le voir sur la Figure 1.11, la déflexion du pilier est décomposée en deux contributions : la courbure et le cisaillement. La contribution du support du pilier se décompose quant à elle en une inclinaison et une translation de la base du pilier. Une correction correspondant aux contributions autres que la courbure du pilier doit donc être apportée pour connaître avec précision la force élastique exercée par le pilier, et donc quantifier ici la force de traction exercée par la cellule.

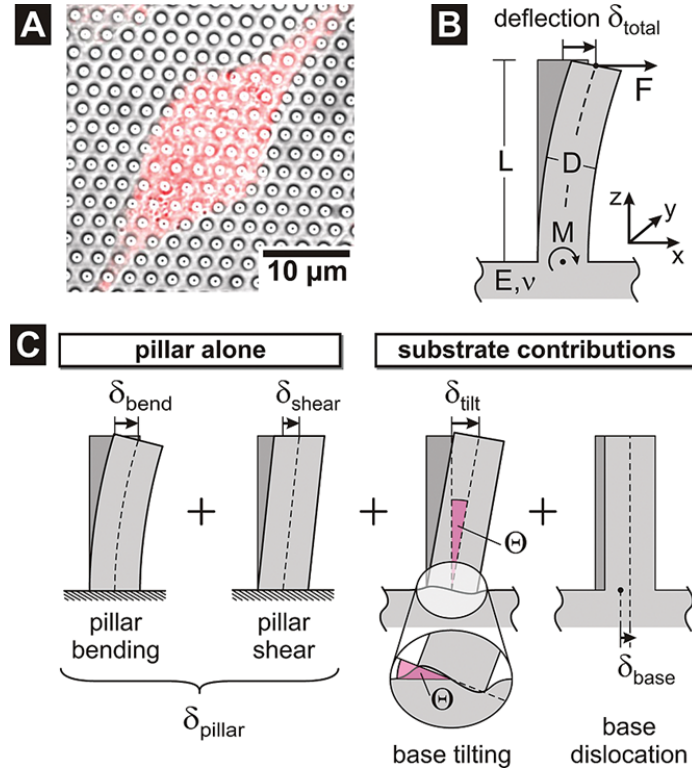


FIGURE 1.11 – Illustration des différentes contributions à la déflexion du pilier. D'après Schoen *et al.* [141].

Pour notre projet, nous allons utiliser l'élasticité des piliers et la combiner avec une composante magnétique, de manière à incliner les piliers en utilisant un champ magnétique : nous allons donc maintenant nous intéresser aux travaux déjà effectués dans ce domaine.

1.4 Mouillage de surfaces modulables

1.4.1 Techniques de fabrication de surfaces modulables

La littérature met en évidence différents stimuli extérieurs permettant de moduler le mouillage d'une surface de façon réversible, comme le stress mécanique, la température, le pH et le champ magnétique. L'électro-mouillage, ou l'application d'un courant électrique dans la surface permet également de moduler l'hystérèse de mouillage d'une surface [117, 142, 143], et donc d'influer sur les forces de dépiégeage de la ligne triple.

Mettu et Chaudhury [123, 144] et Noblin *et al.* [145] ont également montré que, une goutte d'eau vibrante étant un oscillateur harmonique linéaire, la vibration périodique de la surface permettait le déplacement d'une goutte d'eau sur la surface en état Cassie ou son dépiégeage de la surface. Des exemples avec l'utilisation de certains stimuli vont être présentés ci-après.

Stress mécanique

Le stress mécanique exercé sur une surface superhydrophobe élastique a été étudié dans la littérature car il permet de modifier de façon réversible le mouillage de la surface. Park *et al.* [146] ont par exemple fabriqué une surface composite avec des réseaux de nanopiliers en silicium assemblés les uns à côté des autres sur un support élastomère. L'adhésion est faible comme sur une feuille de lotus en l'absence de stress (angle de contact élevé et angle de glissement très faible) car le support des piliers est plan, alors que pendant le stress mécanique, l'adhésion est forte comme sur une pétale de rose, avec un angle de contact plus faible et un angle de glissement inexistant puisque la goutte reste accrochée à la surface même avec une inclinaison de $\alpha = 180^\circ$.

Coux *et al.* [147] ont réalisé un réseau de piliers élastiques avec un support également souple. Ainsi, en étirant le support sans modifier le diamètre des piliers, ils ont montré que le mouillage en est impacté, car la distance interpiliers est modifiée, et donc par conséquence la fraction de surface, ce qui induit un angle de contact différent comme nous avons pu le voir précédemment.

Ju *et al.* [148] ont créé une surface très souple en Ecoflex (PDMS commercial) sur laquelle sont réticulés en surface des particules de SiO_2 . Par cette action, la surface conserve sa superhydrophobicité lorsqu'elle est étirée et après relaxation. Cependant, la vitesse de déplacement d'une goutte d'eau sur cette surface inclinée est plus importante pour la surface étirée.

Lin *et al.* [149] ont développé une surface en PDMS composée de micro- et nano-vagues, permettant à la goutte d'eau d'être piégée sur la surface quand elle est inclinée. Lorsque la surface est étirée, la surface redevient plane et la goutte peut alors glisser librement. Cet étirement est bien sûr réversible et répétable.

Température et pH

La température est aussi un stimulus très efficace pour modifier le mouillage d'une surface [117], de même que le pH [117, 142]. Yu *et al.* [150] ont utilisé les propriétés thermosensibles du poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) recouvrant des bandes de silicium dans un canal microfluidique pour réguler le flux circulant dans les canaux par le changement de température du système, température impactant le mouillage de la surface. Frysali et Anastasiadis [151] ont également réalisé une surface à double rugosité traitée par du PNIPAM et du poly(2-vinylpyridine) (P2VP), où le mouillage peut être modulé par la variation de température et du pH, passant d'une surface superhydrophile à une surface hydrophobe de façon réversible en modifiant ces deux paramètres.

En appliquant un gradient de température sur la surface, Banuprasad *et al.* [152] ont créé un gradient de mouillage, qui permet de transporter la goutte d'eau de façon contrôlée vers l'endroit désiré. En effet, la goutte se déplace spontanément vers la zone la plus hydrophile, même si cela implique de remonter une pente.

Les piliers à mémoire de forme demeurent un cas particulier de modulation du mouillage par le changement de température du système. Cheng *et al.* [153] et Park et Seok [154] ont ainsi créé des surfaces composées de piliers à mémoire de forme, passant d'un état superhydrophobe isotrope initial à un mouillage anisotrope de façon réversible. Lorsqu'une pression et une température supérieure à la température de transition de phase est exercée sur une partie des piliers, ces derniers sont comprimés et le restent lorsque la pression est enlevée et la température abaissée : le mouillage est donc à ce moment-là anisotrope. Ensuite, lorsqu'une température supérieure à la température de transition de phase est appliquée, les piliers reprennent leur forme initiale et le mouillage redevient donc isotrope. Le transport de goutte et la trajectoire de son mouvement sur la surface peut donc être contrôlé par cette propriété des piliers.

Magnétisme

L'application d'un champ magnétique est un stimulus très utilisé dans la littérature pour déplacer une goutte sur la surface [117,155,156]. Cependant, la plupart des exemples de la littérature traite du transport de gouttes magnétiques et non du transport et du mouillage d'une goutte d'eau [157–161].

Damodora et Sen [162] ainsi que Seo *et al.* [163] ont fabriqué des surfaces planes décomposées en un assemblage de couches dont une en PDMS dans laquelle sont incorporées des particules magnétiques, et une couche superficielle de cire pour la superhydrophobie en surface. En plaçant un aimant au-dessus de la surface ou au-dessous, cette dernière forme une bosse ou un creux respectivement, ce qui permet de déplacer la goutte sur la surface, comme on peut le voir sur la Figure 1.12.

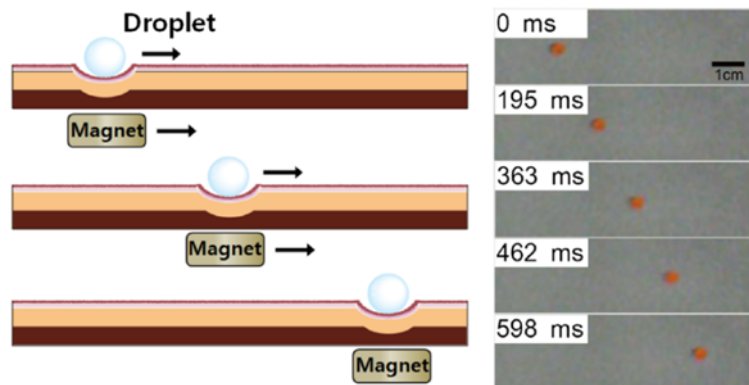


FIGURE 1.12 – Déplacement de la goutte par déformation de la surface sous champ magnétique. D'après Seo *et al.* [163].

La littérature montre donc que la modulation du mouillage d'une surface par l'application d'un champ magnétique s'avère être un système efficace. Il est donc important de

comprendre les caractéristiques physiques de tels matériaux. Ayant pour projet de former des surfaces de piliers modulables à partir d'élastomère magnétique, nous allons maintenant aborder une partie centrée sur les propriétés visco-élastiques et magnétiques de ces matériaux.

1.4.2 Propriétés des piliers élastomères et magnétiques

Propriétés visco-élastiques et magnétiques d'un élastomère magnétique

Nous avons vu précédemment que le module d'Young était une caractéristique du matériau essentielle à la compréhension de la déflexion d'un pilier élastomérique. Si l'on effectue des mesures de cisaillement sur le matériau, on peut alors obtenir son module de cisaillement G : le module d'Young E est alors donné par l'équation :

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (1.25)$$

avec ν le coefficient de Poisson. L'élastomère le plus utilisé pour la fabrication de surfaces superhydrophobes élastiques est le PDMS, qui possède un coefficient de Poisson $\nu = 0.5$ car ce matériau est incompressible [164, 165]. On obtient donc :

$$E = 3G \quad (1.26)$$

Le module d'Young peut également être mesuré par traction d'un cylindre de matériau [166, 167] :

$$E\epsilon = \frac{F}{A} \quad (1.27)$$

avec F la force de compression exercée sur le matériau, A l'aire de section du matériau et ϵ le taux de déformation du matériau :

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (1.28)$$

avec l la longueur et Δl la déformation du cylindre. De plus, le module d'Young d'un matériau comme le PDMS dépend aussi de son temps de cuisson et donc de sa réticulation, c'est pourquoi il est important de fixer un temps de cuisson identique pour tous les échantillons.

L'ajout de particules magnétiques dans une matrice de PDMS va avoir un impact sur le module d'Young. Guth [168] a modélisé l'évolution du module d'Young en fonction du taux d'incorporation des particules solides sphériques dans la formulation élastomère non-réticulée :

$$E = E_m(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (1.29)$$

avec E_m le module d'Young de la matrice élastomère et ϕ la fraction volumique en particules. Smallwood [169] ont détaillé les conditions d'applications de ce modèle. Les

particules doivent en effet être sphériques et présenter une faible élongation. L'adhérence entre la matrice et les particules doit être complète, ces dernières doivent être parfaitement dispersées dans la matrice et représenter une faible fraction volumique ($< 10\%$) du matériau. Enfin, les particules doivent être suffisamment grosses pour pouvoir négliger la structure moléculaire de la matrice.

Denver *et al.* [170] ont montré que leurs mesures de module d'Young sur ces matériaux chargés en nanoparticules de nickel étaient en accord avec les prédictions théoriques de Guth. Il faut aussi noter que leurs particules sphériques sont bien dispersées dans la matrice car elles sont préalablement enrobées de PDMS. De fait, si l'adhérence entre la matrice et les particules est faible et si la dispersion est non-uniforme, alors on observe une diminution du module d'Young du matériau composite en comparaison avec celui de la matrice, malgré l'ajout de particules de module élastique élevé. De plus, une faible rémanence a été observée pour le matériau chargé en nanoparticules, alors que le matériau formulé avec des nanopiliers de nickel montre lui une forte rémanence. Enfin, ils ont remarqué qu'une agrégation des particules dans la matrice facilite des interactions dipolaires magnétiques entre ces particules.

Sötebier *et al.* [171] ont mesuré les propriétés visco-élastiques d'un matériau avec une matrice en PDMS dans laquelle sont incorporées des nanoparticules de maghémite ($\gamma - Fe_2O_3$) recouvertes de PDMS-*co*-APMS (Aminopropylméthylsiloxane-*co*-diméthylsiloxane) et ont montré que la viscosité dynamique diminue avec l'ajout de particules. De plus, ils ont remarqué que le début de la réticulation intervient plus rapidement lorsque les particules sont incorporées dans la matrice en PDMS, ce qui laisse suggérer que les particules magnétiques jouent un rôle de catalyseur dans la réticulation.

Soledad Antonel *et al.* [172] ont quant à eux synthétisé un élastomère avec une matrice en PDMS dans laquelle sont incorporées des nanoparticules de ferrite de cobalt magnétiquement orientées dans la matrice. Les nanoparticules forment alors dans la matrice des aiguilles magnétiques dans l'alignement du champ. De ce fait, le module d'Young mesuré est différent suivant la direction de mesure, que l'on soit parallèle aux aiguilles ou perpendiculaire, avec un ratio $3 \leq \frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}} \leq 4$: le matériau présente donc une élasticité anisotrope. De plus, les caractérisations magnétiques par VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ont montré que les structures en aiguille sont composées d'agrégats de nanoparticules individuelles dont la taille, la forme et l'état magnétique sont préservés. Enfin, cette matrice organisée présente une anisotropie magnétique, avec une rémanence d'une valeur 25% plus importante dans la direction parallèle aux aiguilles par rapport à la direction perpendiculaire.

Evans *et al.* [173] ont étudié l'élasticité d'un matériau similaire, soit une matrice en PDMS avec une dispersion homogène de nanoparticules de magnétite avec ou sans champ magnétique. Ils ont tout d'abord observé que la magnétisation du matériau augmente linéairement avec la concentration en particules et qu'il n'y a pas de rémanence. Puis ils ont observé que le module d'Young augmente linéairement avec la concentration en particules en l'absence de champ alors que, sous champ magnétique, E augmente exponentiellement avec la concentration en particules.

Demian *et al.* [174] ont utilisé du PDMS enrichi en microparticules de fer carbonyle

pour créer un concentrateur de flux magnétique. De même que Soledad Antonel *et al.* [172], ils ont observé la formation de structure unidimensionnelle lorsque la réticulation du matériau est effectuée sous champ. En outre, ce matériau possède une susceptibilité plus importante que celui pour lequel la dispersion des particules est homogène.

Zhou [175] s'est intéressé à l'évolution du module d'Young d'un élastomère formulé avec des microparticules de fer carbonyle (27 % en fraction volumique) en fonction du champ appliqué. Il a montré expérimentalement que la dépendance du module vis-à-vis du champ magnétique appliqué est linéaire lorsque le champ magnétique est modéré ($H < 2000$ G), puis l'évolution devient non-linéaire et le module d'Young atteint un maximum à $H = 8000$ G.

Déflexion d'un pilier élastomère magnétique

Plusieurs paramètres ont été étudiés dans la littérature afin de connaître l'influence de la géométrie et de l'élasticité des piliers. Le Digabel *et al.* [176] ont étudié la déflexion en fonction du module d'Young de piliers en hydrogel dans lequel sont incorporées des nanoparticules de maghémite. Ils ont ainsi observé que la déflexion du pilier augmente quand le module d'Young diminue. De plus, ils ont observé que tous les piliers bougent collectivement et de façon synchrone pendant l'application du champ magnétique.

Riahi et Alizadeh [177] ont quant à eux montré que la hauteur de cônes de PDMS avec incorporation de microparticules de fer influence fortement la déflexion du cône, de même que le diamètre. Il en résulte que plus le rapport d'aspect ($\frac{\text{hauteur}}{\text{diamètre de la base}}$) du cône est grand, plus la déflexion est importante.

Yang *et al.* [178] ont observé que plus le champ magnétique appliqué est élevé, plus la déflexion des piliers est grande. De plus, ils ont cherché à modéliser la déflexion des piliers élastomères et magnétiques sous champ, en estimant l'angle de déflexion du pilier β :

$$\beta = \frac{V_m MB}{K_{eq}} \sin(\alpha - \beta) \quad (1.30)$$

avec V_m le volume total de matériau magnétique dans le pilier, M l'aimantation du matériau, B le champ externe, K_{eq} la constante de torsion d'un micropilier et α l'angle du champ magnétique.

Evans *et al.* [179] ont analysé l'angle de déflexion d'un pilier cylindrique en fonction de la position de l'aimant sous la surface de piliers. Ils en ont déduit que les piliers peuvent s'incliner dans toutes les directions, et effectuer un mouvement linéaire ou en rotation, suivant le champ appliqué. L'énergie totale d'un pilier magnétique se décompose en une énergie élastique et une énergie magnétique. En considérant que la courbure du pilier est constante pendant le mouvement, l'énergie élastique d'un pilier élastique U_E est de la forme [180] :

$$U_E = \frac{\pi}{2} \frac{Er^4}{h} \Phi^2 \quad (1.31)$$

Avec E le module d'Young, r et h le rayon et la hauteur du pilier et Φ l'angle de déflexion du pilier par rapport à la verticale. L'énergie magnétique du pilier est quant à elle une somme de trois énergies : une relative au champ magnétique exercée par les piliers voisins, une relative au champ magnétique interne au pilier et la dernière relative au champ magnétique appliqué. En négligeant l'influence des piliers voisins, très faible devant les deux autres termes d'énergie magnétique, on a alors le champ magnétique interne au pilier U_I décrit par Stoner et Wohlfarth [181] de la forme :

$$U_I = -\frac{1}{4}\mu_0 \frac{m^2}{V}(N_a - N_b) \cos^2(\alpha - \Phi) \quad (1.32)$$

où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide, α l'angle du moment magnétique du pilier m par rapport à la verticale, N_a et N_b les facteurs de démagnétisation le long de l'axe du pilier et du rayon du pilier respectivement, et V le volume du pilier. Le moment magnétique m s'exprime en fonction de l'aimantation des particules magnétiques M , du volume du pilier V et de la fraction volumique en particules magnétiques dans le pilier f :

$$m = MVf \quad (1.33)$$

Le troisième terme de l'énergie magnétique concerne le champ magnétique externe appliqué U_A et se définit par l'équation :

$$U_A = -\frac{1}{2}m\nabla Bh \cos(\psi' - \Phi) \quad (1.34)$$

Avec ψ' l'angle du gradient de champ magnétique ∇B par rapport à la verticale.

La deuxième façon de caractériser la déflexion est le déplacement du sommet du pilier. Alfadhel et Kosel [182] ont utilisé cette méthode en calculant la déflexion du pilier en fonction de la pression appliquée sur les piliers :

$$\delta = \frac{64}{3}F \frac{h^3}{\pi E d^4} \quad (1.35)$$

Avec F la pression appliquée, h la hauteur du pilier, E le module d'Young et d le diamètre du pilier.

L'énergie totale U_T élastique et magnétique du pilier s'écrit donc comme suit :

$$U_T = \frac{\pi E r^4}{2 h} \Phi^2 - \frac{1}{4}\mu_0 \frac{m^2}{V}(N_a - N_b) \cos^2(\alpha - \Phi) - \frac{1}{2}m\nabla Bh \cos(\psi' - \Phi) \quad (1.36)$$

En conclusion, on peut retenir qu'un fort rapport d'aspect dans les piliers est à obtenir afin d'avoir une grande déflexion, et qu'une compétition entre la flexibilité et le magnétisme du matériau est à prévoir afin d'optimiser au mieux cette déflexion sous champ magnétique.

Nous allons maintenant faire un état de l'art du mouillage de surfaces modulables formées de piliers ou autres structures élastomériques magnétiques.

1.4.3 Mouillage de réseaux de piliers magnétiquement modulables

La littérature traitant du mouillage de piliers ou cônes magnétiquement modulables est très récente (moins de dix ans) [142, 155].

Lee *et al.* [183] ont réalisé un film élastomère en PDMS enrichi de microparticules de fer carbonyle. L'application d'un champ magnétique sur ce film induit un changement dans la topologie de surface du fait de l'alignement des particules magnétiques le long des lignes de champ, qui conduit à un réseau de micro-aiguilles sur la surface lorsque la concentration en particules et le champ magnétique sont faibles. A concentration et à champ forts, ils observent alors des réseaux de montagnes sur la surface. Il en résulte une augmentation de l'angle de contact avec une goutte d'eau de 100° à 160° et une diminution de l'angle de glissement de 180° à 10° lors de l'application du champ magnétique. Le mouillage de la surface peut donc être modulé et contrôlé en quelques secondes par l'application d'un champ magnétique, avec une réversibilité totale.

Zhu *et al.* [184] ont créé un réseau de micropiliers hydrophobes en nickel lié à un support en PDMS souple. Ils ont ainsi montré que l'angle de ces piliers peut varier de 0° à 57° sous champ, et que cette structure modulable permet le contrôle du déplacement d'un liquide sur la surface. L'augmentation de l'inclinaison des piliers crée en plus une diminution de la surface de contact entre les piliers et la goutte d'eau et change donc la morphologie de l'interface. En effet, lors du gonflement d'une goutte sur la surface de piliers, la goutte d'eau se propage dans la direction d'inclinaison des piliers. De plus, cette direction de propagation est réversible en changeant l'inclinaison des piliers pendant le gonflement.

Yang *et al.* [178] ont réalisé un réseau d'écailles de silicium reposant sur des piliers élastomères magnétiques permettant la manipulation de fluide et de lumière. En effet, la déflexion importante des piliers par l'application d'un champ magnétique permet de contrôler la transmission optique de la surface, et permet également de contrôler les couleurs structurales de la surface. De plus, avec une déflexion plus faible des piliers, il est possible de contrôler le déplacement de la goutte sur la surface en orientant les écailles dans la direction inverse à celle souhaitée pour le déplacement de la goutte.

Drotlef *et al.* [185] ont formulé des micropiliers élastiques magnétiques avec un chapeau en PDMS et avec une incorporation de nanoparticules de néodyme-fer-bore. Ils ont remarqué que si la surface est réticulée sous champ magnétique, alors les piliers se retrouvent collés les uns aux autres. De plus, ils ont noté que si la formulation comprend une fraction volumique de 20 % en particules, alors la déflexion peut aller jusqu'à un angle de 90° , soit une déflexion totale. De plus, ils ont estimé la force magnétique $\vec{F}$ appliquée à une seule particule dans le pilier en utilisant la relation :

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}) \quad (1.37)$$

Avec B la densité de flux magnétique et $m = \frac{V}{\mu_0} B_R$ la valeur du moment magnétique de l'alliage NdFeB, où V représente le volume de la particule, B_R la rémanence du matériau et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. La force magnétique appliquée à une

particule est donc de l'ordre de 16 nN, ce qui signifie que la force magnétique appliquée à un pilier est de l'ordre de $1,1 \mu\text{N}$. Cependant, la valeur calculée de la déflexion à partir de la force magnétique appliquée au pilier avec l'équation $\delta = \frac{64}{3} F \frac{h^3}{\pi E d^4}$ est très éloignée de celle mesurée, car la dispersion des particules dans le pilier n'est sans doute pas homogène. De plus, ils ont montré que le mouillage de la surface, et en particulier l'adhésion de la goutte d'eau sur la surface est modifiée par l'inclinaison des piliers : en effet, l'adhésion est forte quand les chapeaux des piliers sont horizontaux, et devient quasi-nulle quand les chapeaux sont inclinés.

Drotlef *et al.* [186] ont réalisé des micropiliers en PDMS avec incorporation de micro-particules de fer carbonyle. Après avoir montré qu'il est possible pour les piliers de subir des mouvements de rotation, d'inclinaison et de torsion, ils ont également observé que l'inclinaison des piliers ne modifiait pas l'angle de contact statique. De plus, lorsque les piliers sont inclinés dans la direction de l'inclinaison de la surface, la valeur de l'angle de glissement est plus faible que pour les piliers droits. En outre, la valeur de l'angle de glissement est plus élevée pour des piliers inclinés dans la direction contraire à l'inclinaison de la surface. Ces résultats montrent que la modification de la topologie de la surface permet de contrôler l'angle de glissement de la surface et donc de contrôler le déplacement de la goutte sur la surface.

Wang *et al.* [187] ont montré que l'impact et la direction de la goutte d'eau après impact sur une surface superhydrophobe composée d'aiguilles flexibles magnétiques pouvait également être contrôlée par l'orientation des aiguilles données par le champ magnétique.

Enfin, Huang *et al.* [188] ont créé une surface modulable avec des aiguilles flexibles magnétiques recouvertes d'une huile fluorée, où le champ magnétique permet de commuter la surface entre une surface superhydrophobe et une surface glissante. Ainsi, il est possible de piéger la goutte ou de la faire dévaler la surface à souhait, comme on peut l'observer sur la Figure 1.13.

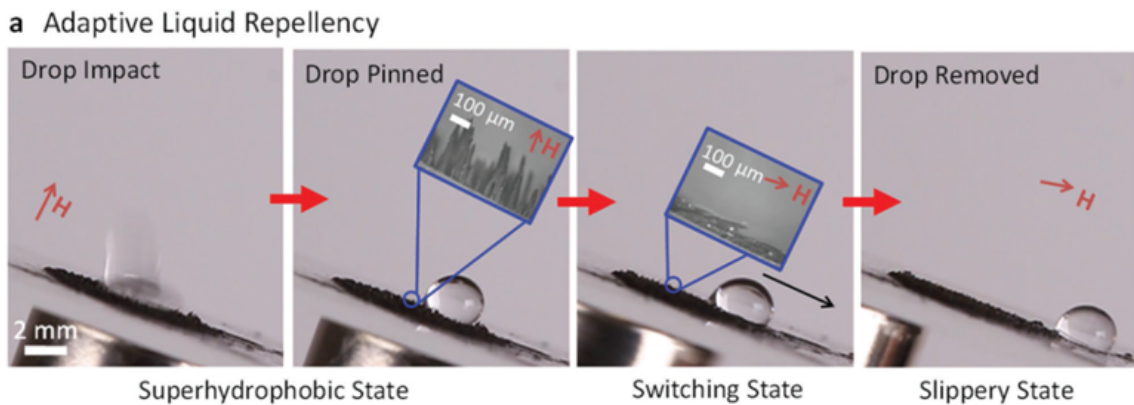


FIGURE 1.13 – Modulation du mouillage de la surface sous champ magnétique : passage d'un état superhydrophobe à un état glissant. D'après Huang *et al.* [188]

En conclusion, si le mouillage sur surface modèle a fait l'objet de très nombreux travaux, l'utilisation de surfaces dynamiques et reconfigurables pour contrôler les propriétés de mouillage reste encore peu répandue, due notamment à des difficultés de conception et de réalisation des-dites surfaces. La piste de l'actuation magnétique n'a jusqu'à présent été explorée que par quelques précurseurs seulement : c'est donc dans cette optique que nous poursuivrons ce travail.

Chapitre 2

Conception des échantillons et caractérisations

Les surfaces superhydrophobes présentent une interface mixte air/matériau avec l'eau pour limiter l'adhérence entre l'eau et ces dernières. Dans notre étude nous souhaitons obtenir des surfaces avec une géométrie contrôlée dont la topographie varie en fonction d'une modification de l'environnement de la surface, ici l'application d'un champ magnétique.

L'objectif est donc d'obtenir des surfaces superhydrophobes avec un réseau de piliers à fort rapport d'aspect, c'est-à-dire un rapport hauteur/diamètre du pilier important, comme représenté sur la Figure 2.1. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) a été choisi comme matériau d'étude car c'est un polymère chimiquement hydrophobe, élastique et dont les propriétés ont été largement étudiées. Enfin, des particules magnétiques seront intégrées dans la formulation de PDMS afin d'ajouter des propriétés magnétiques au matériau.

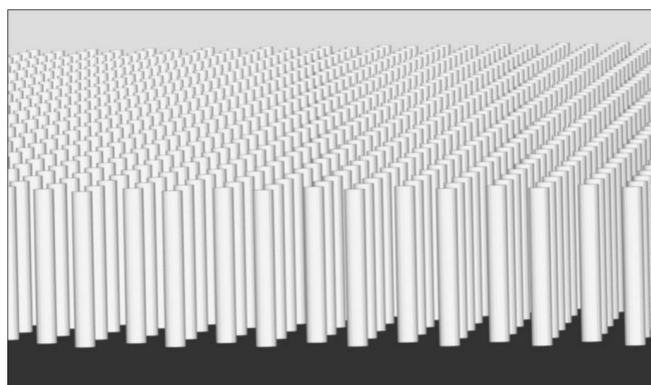


FIGURE 2.1 – Illustration d'un réseau carré de piliers à fort rapport d'aspect.

Le procédé de fabrication s'appuie sur une première étape reposant sur la photolithographie, afin de créer en premier lieu le réseau carré de piliers en résine photoréticulable. Par la suite, un contre-moule de ce réseau est réalisé en PDMS, puis la surface finale avec les piliers en PDMS pourra être moulée à partir de ce contre-moule (Figure 2.2). Il faut noter que le démoulage d'un matériau avec une fraction de surface très faible, comme certaines surfaces présentant des structures à fort rapport d'aspect, reste assez difficile : cela a été un verrou technologique à surmonter.

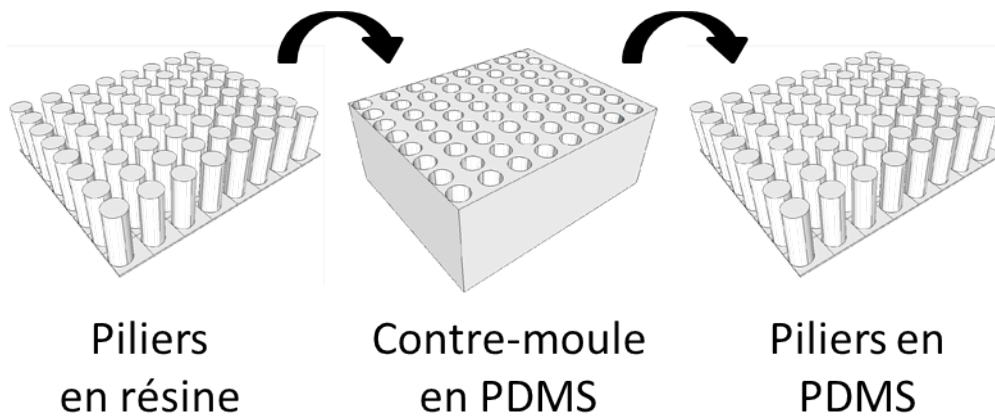


FIGURE 2.2 – Etapes de fabrication des réseaux de piliers.

Ce chapitre aborde les différentes étapes de la fabrication des surfaces, puis l'étude des propriétés physico-chimiques des formulations de PDMS utilisées. Nous ferons ensuite un bilan des géométries de surface créées et étudierai la déflexion des piliers magnétiques soumis à un champ magnétique.

2.1 Réalisation de réseaux de piliers par photolithographie

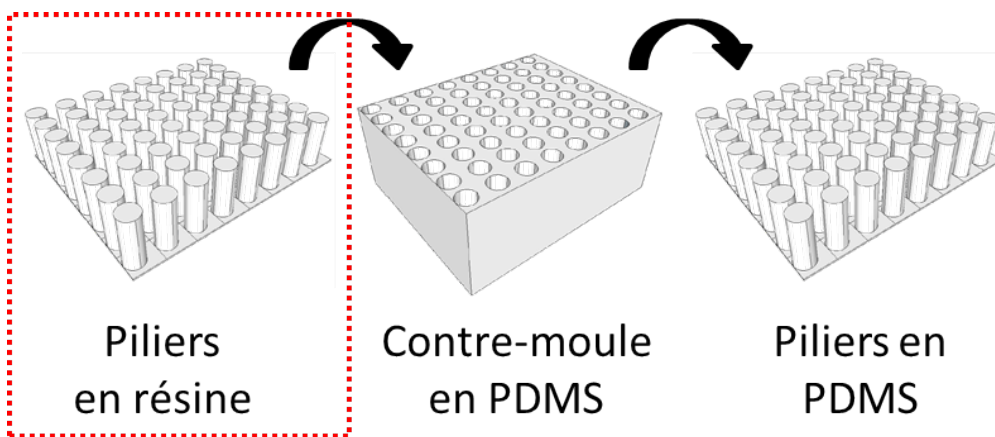


FIGURE 2.3 – Première étape : fabrication du réseau de piliers en résine par photolithographie.

2.1.1 Etat de l'art sur la photolithographie à fort rapport d'aspect

Connaissances antérieures des laboratoires d'accueil

La photolithographie est définie par le transfert d'un motif sur une résine photosensible en utilisant une source de rayonnement lumineux au travers d'un masque. Nous

avons décidé de faire appel à cette technique afin de fabriquer des structures de piliers en réseau régulier avec un fort rapport d'aspect (typiquement $10\ \mu\text{m}$ de diamètre et 10 à $100\ \mu\text{m}$ de haut), car elle est déjà utilisée dans les deux laboratoires d'accueil.

En effet, le laboratoire PHENIX possède déjà une activité de microfluidique, et donc tous les équipements nécessaires à cette technique de base. Cependant, la géométrie des structures microfluidiques est très différente de celle que nous souhaitons réaliser, car bien que les canaux microfluidiques soient micrométriques, au moins une de leur dimension est centimétrique, ce qui facilite grandement la réalisation du motif et le démoulage. Le laboratoire SVI de Saint Gobain possède également une culture éprouvée en terme de microfabrication [189], qui m'a été transmise par Emmanuel Garre, mais sur des structures à faible rapport d'aspect (Figure 2.4).

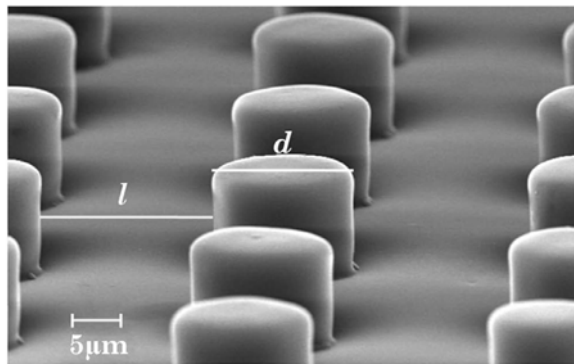


FIGURE 2.4 – Exemple de structure réalisée au laboratoire SVI (extraite de Dubov *et al.* [189].)

La difficulté de réaliser un réseau de piliers à fort rapport d'aspect réside dans les différentes étapes du processus de fabrication. L'objectif est donc de coupler les connaissances des deux laboratoires pour réaliser ces structures. Nous avons eu à optimiser chaque étape de la synthèse de ce réseau de piliers, allant du dépôt de la résine au réseau final, c'est-à-dire :

1. Dépôt de la résine sur le wafer
2. Cuisson de la résine et évaporation des solvants
3. Insolation de la résine
4. Cuisson de la résine pour durcir la résine insolée
5. Développement de la résine non-insolée
6. Cuisson finale : Durcissement de la résine et rétrécissement de la structure (perte de 10 % en taille environ)

Nous détaillerons pour chaque étape nos choix éclairés des méthodes utilisées dans la littérature.

Choix de la résine pour des structures à fort rapport d'aspect

La viscosité de la résine est un paramètre physique important, puisqu'une faible viscosité permettra un dépôt de la résine uniforme, sans défaut et sans stress mécanique

pendant la réticulation, ainsi qu'un développement où la résine non-réticulée se retirera facilement. Au contraire, une résine possédant une forte viscosité est requise pour une grande épaisseur de résine et donc pour fabriquer un motif à fort rapport d'aspect. Cette viscosité est principalement reliée à la longueur des chaînes d'oligomères formant la résine avant polymérisation. Le taux de polymérisation de cette résine doit également être élevé pour obtenir un fort contraste et une forte résolution de structure, sans pour autant qu'elle se contracte durant la polymérisation. Enfin, son module d'Young doit être suffisamment élevé pour garantir la stabilité mécanique de la structure.

La résine la plus utilisée dans la littérature pour fabriquer des structures avec un fort rapport d'aspect est la résine SU-8 [190]. En effet, elle possède les caractéristiques nécessaires à la fabrication de structures à fort rapport d'aspect, et est reconnue pour son excellente résistance chimique, ainsi que ses propriétés optiques et mécaniques adaptées à de nombreuses fabrications [191–197].

Notre choix s'est donc porté sur une résine époxy négative¹ photosensible provenant de la famille des résines SU-8 fabriquées par la société MICROCHEM. En effet, cette résine est celle validant au mieux notre cahier des charges pour l'étude que nous souhaitons faire, d'une part grâce à la gamme d'épaisseur de dépôt possible parmi la gamme de résines présentées (de 2 μm à 1 mm [193, 194]) et d'autre part grâce à son excellente résolution et sa résistance mécanique. De plus, d'après l'expérience du laboratoire SVI, elle possède un bon mouillage et une forte adhésion sur les wafers de silicium, sans avoir la nécessité d'appliquer une couche d'accrochage sur le wafer avant de déposer la résine, ce qui simplifie grandement le process.

Del Campo *et al.* [198] ont détaillé les caractéristiques chimiques et physiques de la résine SU-8. La résine SU-8 est une résine négative, contenant un oligomère époxy, des groupements acides labiles et un générateur de photoacides (hexafluoroantimonate de triarylsulfonium). L'irradiation UV permet la génération d'une faible concentration d'acides forts (acide hexafluoroantimonique), catalyseurs de la polymérisation de la résine et régénérés par la cuisson de cette dernière. Ces acides forts protonent les époxydes de l'oligomère représenté Figure 2.5, ces protons réagissant avec les époxydes neutres, entraînant la réticulation en chaîne. Chaque monomère contenant huit sites époxy réactifs, le degré de réticulation finale est donc très élevé. La résine finale possède alors un module d'Young de l'ordre de 4 à 5 GPa.

Koukharenko *et al.* [191] ont mis en exergue certains désavantages de la SU-8 comme la difficulté de son élimination après réticulation sur un wafer, la longueur du processus, le stress mécanique pendant la polymérisation ou encore la difficulté d'obtention d'une parfaite planéité de la résine sur le wafer. D'autres résines ont été proposées pour palier ces problèmes, comme la résine SPR 230-7, la résine Diaplate 132 ou encore la résine Ordyl P-50100, mais l'épaisseur de résine est limitée (quelques dizaines de micromètres) pour les deux premières, et au contraire très importante pour la dernière (au delà de 100 μm), et ne sont donc pas complètement adaptées à notre étude.

En définitive, la résine choisie dans ce projet pour réaliser les structures est la résine

1. Cette résine est dite négative car la partie exposée à l'irradiation devient insoluble lors du développement alors que la partie non-exposée reste soluble.

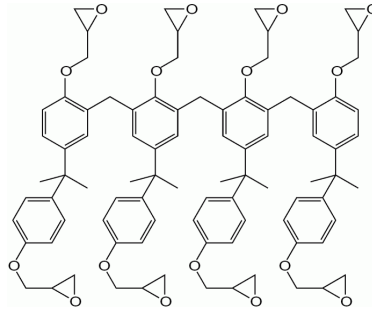


FIGURE 2.5 – Structure chimique de l'oligomère époxy Bisphénol A Novolak formant la résine SU-8. Ses huit fonctions époxy offrent un fort degré de polymérisation après photo-activation.

SU-8 2050. Elle est formulée avec la cyclopentanone comme solvant afin d'améliorer le dépôt et l'adhésion sur le wafer et réduire le temps du process. De plus, elle permet d'obtenir des hauteurs de structures de 40 à 170 μm (soit des rapports d'aspect de 3 à 15 environ pour des diamètres de 11 à 13 μm).

2.1.2 Optimisation des paramètres de photolithographie

Toutes les étapes, représentées par le schéma Figure 2.6, seront détaillées dans les paragraphes suivants en précisant les problématiques de chaque étape.

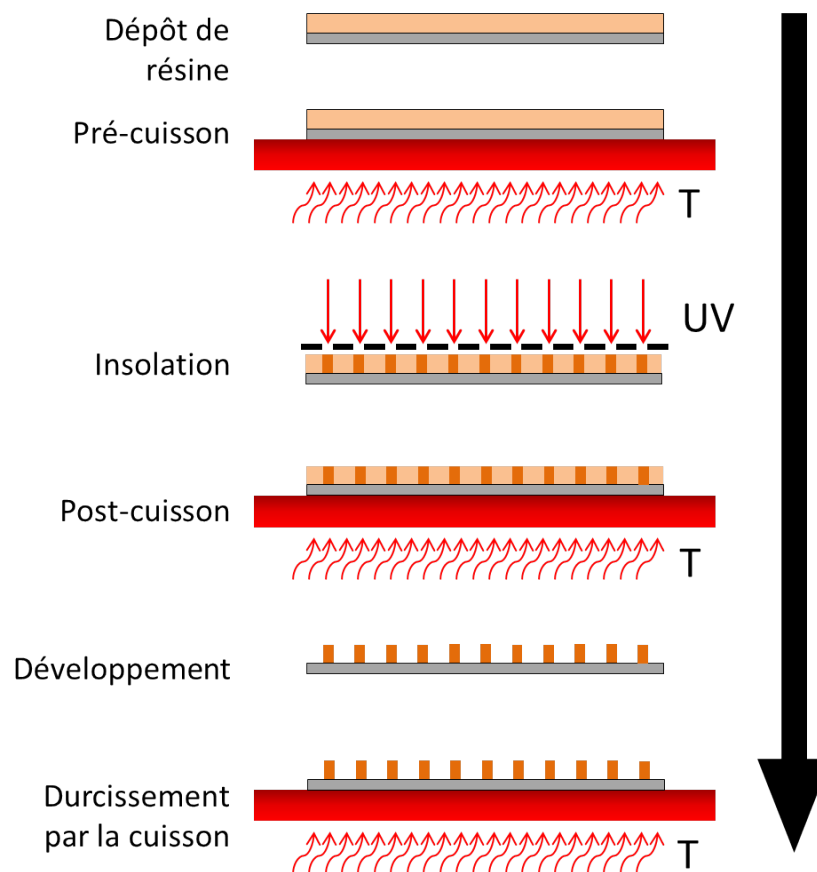


FIGURE 2.6 – Schéma représentant les différentes étapes de photolithographie

Dépôt de la résine

Le dépôt de la résine sur le wafer est une étape cruciale concernant la planéité de la résine déposée. En effet, si elle n'est pas parfaitement plane, seule la partie au contact du masque sera résolue (Figure 2.7 a.). Le dépôt nécessite un premier cycle lent à faible accélération pour bien étaler la résine sur le wafer (vitesse de 500 tours par minute (rpm)). On peut ensuite atteindre la vitesse correspondant à l'épaisseur en résine souhaitée avec une faible accélération, comme illustré sur le graphique Figure 2.7 b.

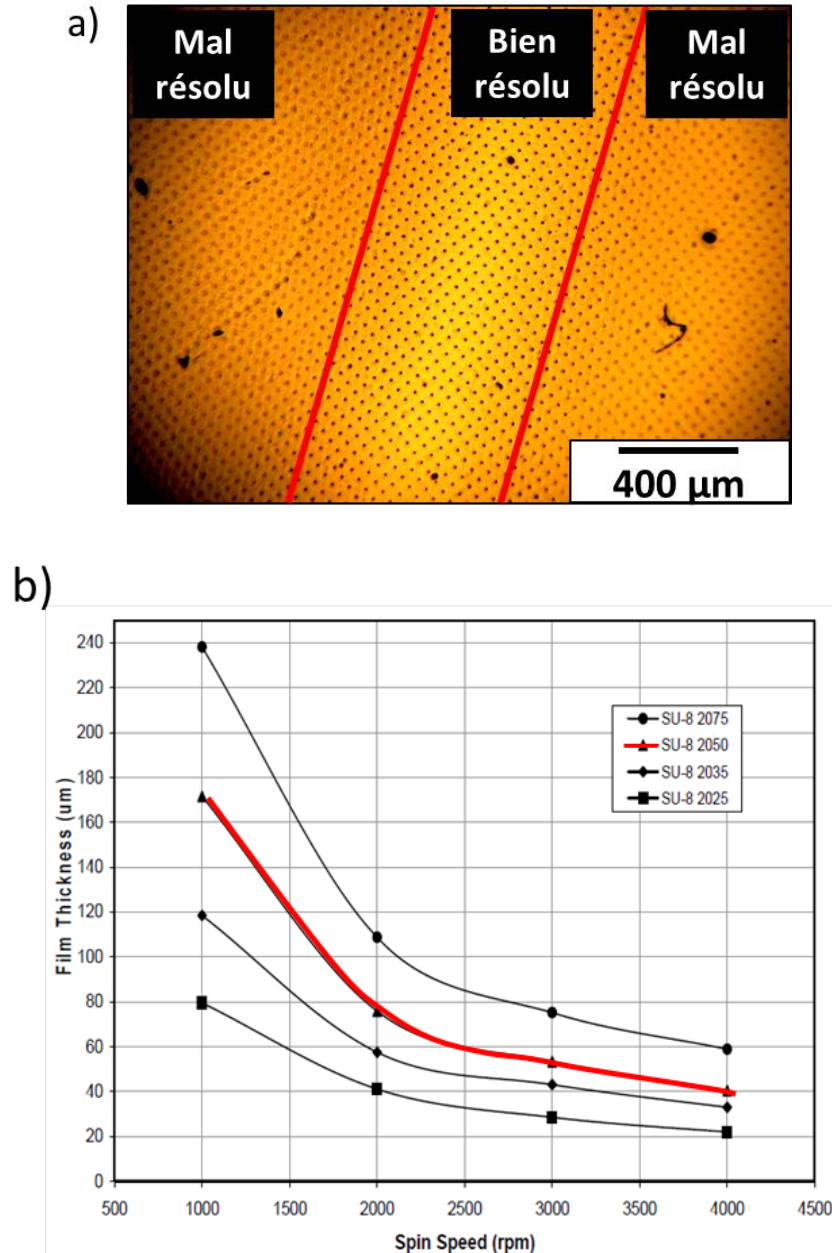


FIGURE 2.7 – a. Cliché de microscopie optique montrant la conséquence d’une mauvaise planéité de la résine : seule la partie en contact avec le masque est résolue (bande au centre de l’image). b. Epaisseur de résine déposée en fonction de la vitesse du spin-coater pour différentes résines de la famille des SU-8 (figure adaptée de la notice du fournisseur). La courbe représentant la résine SU-8 2050 est en rouge.

Si toutefois il subsiste un renflement de la résine au bord du wafer (surtout visible pendant la pré-cuisson), il est préférable de le retirer afin d’avoir tout le centre du wafer avec un dépôt de résine d’une parfaite planéité, ce qui implique de choisir un wafer avec un grand diamètre pour palier cette perte de surface de résine. Néanmoins, plus la surface accueillant le dépôt est importante, plus il y a de risque d’une mauvaise planéité de la résine sur toute la surface. Par conséquent, nous avons choisi un diamètre de wafer intermédiaire de cinq pouces (soit 76,2 mm) qui proviennent de la société Neyco. Ces wafers (orientation (100)) sont composés de silicium dopé N (avec du phosphore, ce qui apporte un électron supplémentaire au réseau, et donc entraîne une faible résistivité (1 à

20 $\Omega\cdot\text{cm}$)) et possèdent une épaisseur de $500 \pm 25 \mu\text{m}$.

Pré-cuisson

Liu *et al.* [197] ont étudié le rôle de la pré-cuisson dans le bon déroulement de la photolithographie. En effet, le but de cette pré-cuisson est de diminuer la concentration en solvant dans la résine et donc de densifier le film de résine avant l'irradiation.

Si la température de cuisson est trop élevée, le solvant s'évapore d'abord rapidement, puis, lorsque le taux de solvant devient plus faible, on observe un gradient de concentration en solvant dans la résine, car le solvant à l'interface air/résine est complètement évaporé alors que la concentration en solvant à l'intérieur de la résine est encore élevée. Il en résulte la formation d'une "peau" à la surface de la résine : l'évaporation est donc stoppée.

Il est donc conseillé de suivre une cuisson en deux étapes : une température de cuisson plus faible en premier lieu permet d'évaporer le solvant tout en évitant la différence de concentration en solvant entre l'intérieur et la surface de la résine. Ensuite, lorsque le taux de solvant global est peu élevé, une température plus élevée est appliquée, il est ainsi possible d'obtenir une résine en fin de cuisson avec un taux de solvant uniforme et faible.

Lorenz *et al.* [199] se sont intéressés, eux, à l'incurvation du wafer due au stress provoqué par la couche de résine SU-8 déposée sur sa surface. Les coefficients d'expansion thermique du wafer et de la résine étant différents, il en résulte des contraintes de tension sur l'ensemble, ce qui conduit à la courbure du wafer. Cette tension se génère lors du refroidissement de la résine après réticulation, et est donc due à la fois au taux de réticulation et à la vitesse de refroidissement. D'une part, la courbure est d'autant plus grande que la température de cuisson est élevée et que le refroidissement est rapide. D'autre part, plus l'aire de réticulation est importante, plus le stress généré sur le wafer sera important.

Les conséquences d'une mauvaise pré-cuisson sont considérables. Une sous-cuisson peut conduire à une déformation du film de résine appliqué, à une résolution faible de la structure voulue (comme le démontre le Tableau 2.1), à une faible adhésion entre le wafer et la résine à cause du solvant ou encore à un masque qui reste collé à la résine pendant l'insolation.

Ainsi, même si le temps de pré-cuisson paraît très long (d'autant plus si l'épaisseur de la résine est élevée), il est important de respecter le temps indiqué par le fabricant, sous peine d'obtenir des structures avec des distortions, comme montrées Figure 2.8. Il ne faut pas non plus le dépasser au risque de créer une sur-cuisson, qui peut entraîner un craquement de la résine, une faible résolution et une faible adhésion également [197].

Epaisseur de résine (μm)	100			200			300			400		
Pré-cuisson (min)	10	20	30	20	40	60	40	80	120	60	120	180
Fort rapport d'aspect	- -	o	++	- -	- -	++	- -	-	++	- -	-	++
Faible rapport d'aspect	-	+	++	- -	o	++	-	o	++	-	o	++

++ : excellent, + : très bon, o : bon, - : mauvais, - - : très mauvais

Tableau 2.1 – Tableau représentant la qualité des microstructures en fonction du temps de pré-cuisson (adapté de Liu *et al.* [197]).

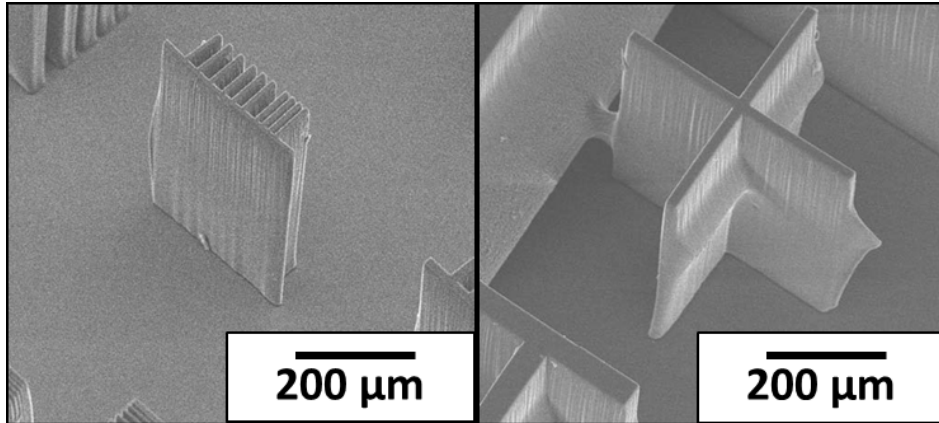


FIGURE 2.8 – Mauvaise résolution du motif du fait de la pré-cuisson insuffisante de la résine avant insolation (d'après Liu *et al.* [197]).

Liu *et al.* [200] conseillent une mise au repos à température ambiante du wafer après dépôt de la résine pendant 10 minutes et des cycles de cuisson démarrant toujours à température ambiante pour diminuer au maximum le stress mécanique entre la résine et le wafer. En outre, le mode de chauffage de la résine est discuté dans la littérature, où les plaques chauffantes sont préférées au four, mais il faut veiller à ne pas refroidir brutalement le wafer et la résine au risque de causer du stress mécanique.

Nous avons fait le choix d'utiliser des plaques chauffantes (une pour chaque palier de température) pour contrôler précisément le temps de pré-cuisson à chaque température.

Insolation

Lors de l'exposition aux UVs d'une résine négative comme la SU-8 utilisée ici, l'insolation initie la réaction en chaîne aboutissant à la réticulation de la résine, comme expliqué plus haut (section 2.1.1). Le motif réticulé créé correspond donc au négatif du masque mis au contact de la résine lors de l'exposition, *i.e.* un masque plein avec des trous amènera à des plots en résine, et un masque avec des points amènera à une résine contenant des trous.

Liu *et al.* [200] ont analysé par plan d'expérience l'interaction entre les paramètres de photolithographie et en ont conclu que l'interaction entre la dose d'exposition aux UVs et la cuisson après exposition jouait un rôle essentiel dans l'adhésion entre la résine et le substrat. Toute la littérature s'accorde sur cette importance mais peu d'exemples sont

CONCEPTION ET CARACTÉRISATIONS

donnés, le plus évident étant la preuve rapide d'une sur-insolation de la résine : si, à la sortie de l'insolateur, la structure apparaît immédiatement sur la résine, alors il y a eu sur-insolation : la résine a été trop exposée aux UVs et la structure sera donc moins bien résolue.

La littérature fournit peu d'informations sur les paramètres d'exposition de la résine en fonction de l'épaisseur du film déposé et du motif désiré, c'est pourquoi les doses d'exposition choisies pour le projet ont été définies après avoir réalisé de nombreux tests afin d'optimiser les paramètres en vue d'obtenir la meilleure résolution possible pour notre motif. Nous avons utilisé comme insolateur l'UV-KUB de la société Kloé et, comme masque, des masques souples car la résolution est adaptée au motif que nous souhaitons faire, *i.e.* des réseaux carrés de piliers de $10\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Nous disposons de plusieurs masques avec des distances interpiliers variant de 30 et $70\text{ }\mu\text{m}$. Il est important de noter que la distance interpiliers est un paramètre aussi important que l'épaisseur de la résine pour la dose d'exposition aux UVs, car nous avons remarqué que cette dose doit être plus importante pour une fraction de surface à exposer plus faible.

Post-cuisson

Le rôle de la post-cuisson est de durcir la résine insolée pour la protéger du développement et de poursuivre la réticulation amorcée par l'exposition aux UVs. La structure doit apparaître après une dizaine de secondes de cuisson. De même que pour la pré-cuisson, le chauffage en deux étapes est préférable pour éviter les chocs thermiques et donc le stress mécanique.

Les conséquences d'une mauvaise gestion de cette post-cuisson sont également notables. Une sous-cuisson entraînera une réticulation plus faible qu'attendue, donc une faible résolution et une faible adhérence, ainsi qu'un rapport d'aspect plus faible dû à l'affaissement du motif. Une sur-cuisson entraînera une réticulation excessive, donc un craquement de la résine, une faible adhérence et un stress mécanique plus important.

Développement

Le développement de la résine s'effectue dans un bain de développeur (SU8-développeur : Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate ou PGMEA). La résine SU-8 étant une résine négative, le développeur dissout la résine non-insolée et ne laisse sur le wafer que le motif insolé correspondant au négatif du masque. Afin d'arrêter le développement, le wafer est rincé à l'isopropanol pour enlever le développeur, puis séché sous flux d'azote. On observe un développement incomplet si un dépôt blanc apparaît sur le wafer, ce qui signifie qu'il reste de la résine non-insolée : il faut alors continuer le développement.

Les plans d'expériences de Liu *et al.* [200] démontrent que le temps de développement doit être contrôlé : un temps trop court induira l'adhésion de résine non-réticulée sur le wafer, et un temps trop long amènera au gonflement et au détachement de la résine réticulée du wafer, comme représenté sur la Figure 2.9.

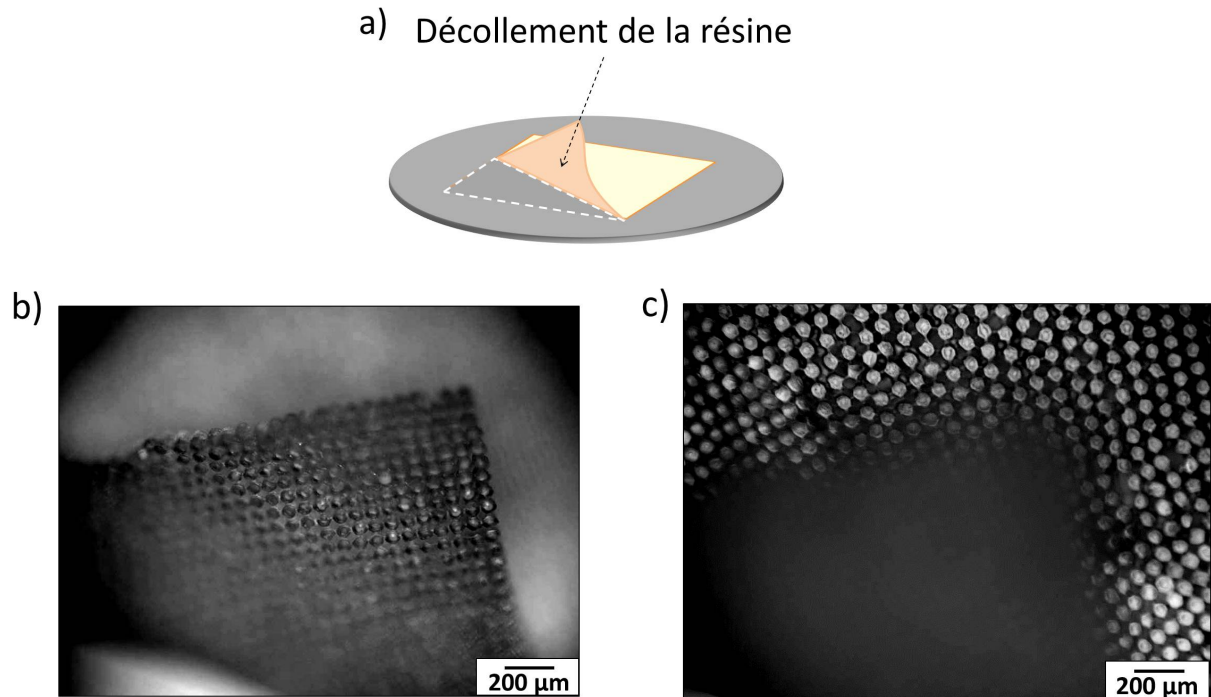


FIGURE 2.9 – Détachement de la résine réticulée du wafer pendant un développement trop long. a. Schéma représentant le décollage de la résine. b. et c. Clichés de microscopie optique représentant le décollage de la résine : b. coin décollé et c. surface plane.

Dey *et al.* [201] insistent également sur la fragilité de la résine avant sa complète polymérisation. Des précautions sont à prendre pendant le développement et la cuisson finale pour garder les piliers debout. Si la résine n'est pas assez durcie et si le développement est trop violent (wafer trop agité dans le bain, pression du jet du développeur trop importante), ceci peut mener à des piliers en résine collés entre eux, décollés du wafer ou couchés (Figure 2.10). Un développement avec le wafer immergé dans le bain de développeur soumis à une faible agitation est donc préféré à un écoulement de développeur sur la résine.

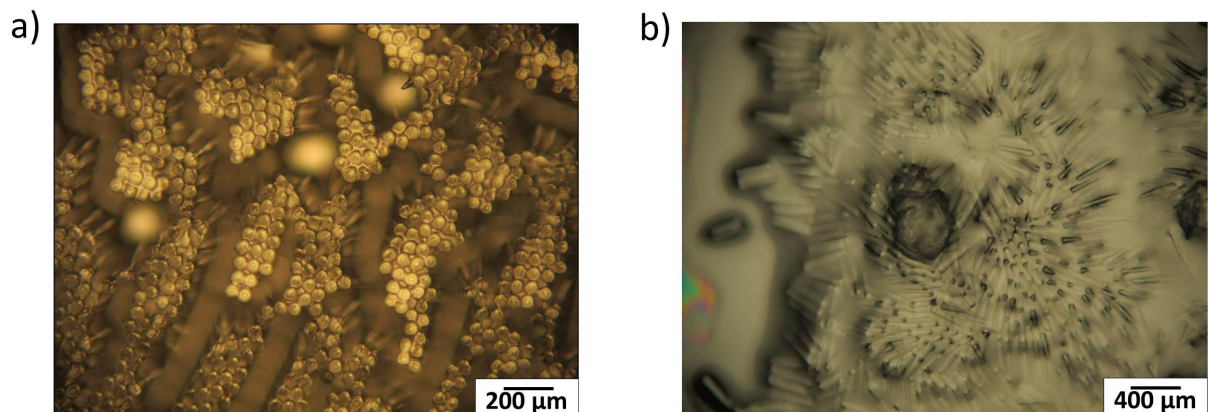


FIGURE 2.10 – Clichés de microscopie optique représentant a. des piliers collés entre eux ou b. collés et arrachés à cause d'un développement trop violent.

Cuisson finale

Pour terminer la polymérisation et le durcissement de la résine, une cuisson de la résine à 150 °C est effectuée pendant 15 minutes. Ceci peut entraîner une réduction en taille du motif (10 % au maximum) mais cette étape essentielle consolide surtout le motif pour les étapes à venir.

Le protocole complet mis au point pendant cette thèse est détaillé dans l'annexe A.

2.2 Réalisation des contre-moules en PDMS

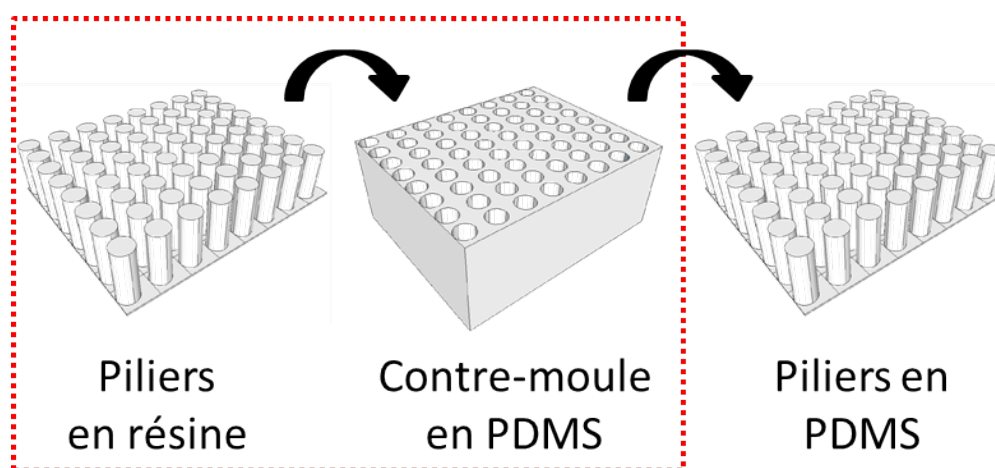


FIGURE 2.11 – Deuxième étape : réalisation du contre-moule.

La surface des réseaux de piliers en résine obtenus par photolithographie représente un carré de 16 cm². La surface finale désirée étant composée de piliers, et la surface réalisée en résine étant elle aussi une forêt de piliers, il est nécessaire de passer par l'étape d'un contre-moule (Figure 2.11). Celui-ci sera réalisé en PDMS car, d'une part, il est facile à formuler et à démouler de la surface en résine, de par son élasticité : on obtient alors un réseau de trous sur lequel mouler notre surface de piliers. D'autre part, passer par un contre-moule en PDMS pour réaliser les surfaces superhydrophobes finales permet de ne pas intensifier l'utilisation de la surface en résine, qui reste fragile, car les contre-moules sont utilisés de façon soutenue, les surfaces à réaliser pour chaque géométrie étant très nombreuses (formulations différentes).

Avant la fabrication de ce contre-moule, il est nécessaire de silaniser la structure en résine afin de prévenir une trop forte adhésion entre la résine et le PDMS et éviter de possibles liaisons Si-O entre les deux matériaux. Pour ce faire, il faut tout d'abord activer la surface par plasma. Ceci permet de créer des radicaux en surface de la résine, qui réagiront ensuite avec le silane fluoré ajouté, soit le trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane, mis en contact en phase vapeur avec la résine. L'avantage de la silanisation en phase vapeur réside dans la non-utilisation de solvant, ce qui évite le gonflement des piliers par ce même solvant. A la fin de la silanisation, les fonctions époxy de la résine pouvant potentiellement réagir avec le PDMS sont écrantées par les groupements perfluorooctyl présents en surface lors de la fabrication du contre-moule.

Le contre-moule est réalisé à partir de la formulation en Sylgard184 (base et agent réticulant en proportion 9 : 1 massique), dont les propriétés physico-chimiques seront détaillées dans la section 2.5 du chapitre 2. Une des problématiques de cette étape est de connaître le devenir du motif après moulage, à savoir si le rapport d'aspect reste identique et si le motif en résine est réutilisable pour de futures répliques.

Dans la littérature, Lee *et al.* [202] ont souhaité savoir si les piliers en PDMS dans le contre-moule et les micro-trous réalisés dans le wafer possédaient les mêmes dimensions. Ils ont alors étudié la morphologie des contre-moules en PDMS par microscopie électronique à balayage et en ont conclu que les dimensions des piliers étaient les mêmes que celles des trous dont ils étaient issus.

De même, Jang *et al.* [112] ont utilisé la même méthode pour créer leur structure par moulage de la structure rigide à forte résolution. Grâce à la facilité de moulage de polymères sur ce modèle, ils ont pu créer différentes surfaces à partir du même moule, tout en conservant la résolution de leur géométrie (Figure 2.12). Ceci démontre que cette méthode est à la fois simple et efficace pour créer des surfaces à forte résolution, tout en ayant la possibilité de réutiliser les structures en résine pour former un nouveau contre-moule par la suite en prolongeant ainsi la durée de vie de la structure en résine. Ceci est fondamental pour pouvoir reproduire des substrats à géométrie identique tout au long d'une thèse.

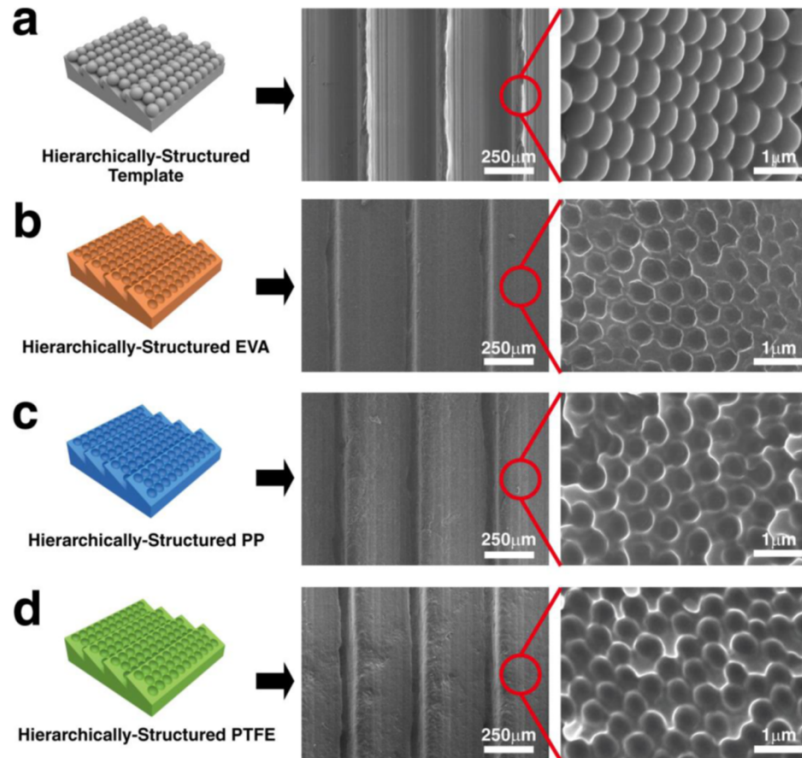


FIGURE 2.12 – Schémas et clichés de microscopie montrant la morphologie du moule et des différents réplcats effectués avec ce même moule. Ceci démontre la possibilité de réutilisation et la conservation de la résolution de la morphologie du moule (d'après Jang *et al.* [112]).

Pour fabriquer ce contre-moule, on utilise le PDMS Sylgard184, car il possède un mo-

dule d'Young adapté pour se démouler facilement sans se déchirer. Les deux parties du Sylgard184 (base et agent réticulant en proportion 9 : 1 massique) sont mélangées et mises sous vide primaire pour dégazer le mélange. Ce dernier est ensuite coulé sur la résine, et l'ensemble est de nouveau mis sous vide primaire afin de favoriser le mouillage complet de la surface par le PDMS et éviter le piégeage de bulles d'air.

L'ensemble est mis en cuisson à 50°C pendant deux heures, puis le contre-moule est démoulé de la résine et est mis en cuisson à 150°C pendant deux heures. Ainsi, la réticulation du contre-moule est totale, et on obtient un négatif parfait des piliers en résine.

Une étape de silanisation est essentielle pour utiliser ce contre-moule afin d'éviter toute adhésion entre ce dernier et le PDMS utilisé pour réaliser le réseau de piliers. Ce processus est identique à celui effectué sur la résine.

2.3 Réalisation des réseaux de piliers en PDMS avec différents taux de particules magnétiques

La dernière étape de fabrication de la surface consiste à mouler les piliers et leur support en PDMS à partir du contre-moule, comme représenté sur la Figure 2.13. Afin d'étudier le mouillage en fonction de l'élasticité des piliers, nous allons réaliser des surfaces à partir de différentes formulations. En effet, nous voulons observer l'impact de l'élasticité des piliers, et donc de leur déflexion, sur le mouillage de la surface.

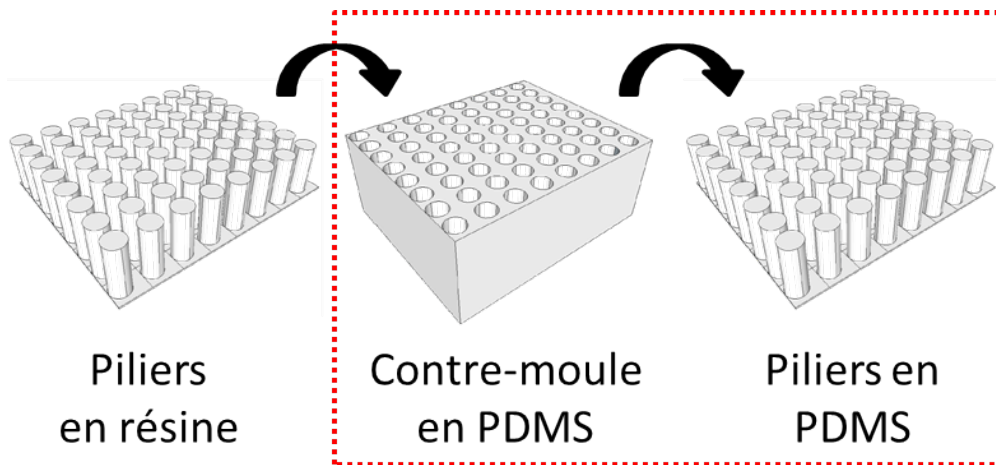


FIGURE 2.13 – Troisième et dernière étape : réalisation du réseau de piliers en PDMS.

Comme les piliers et le support seront composés d'une formulation en PDMS, ils seront tous deux souples, et il y aura donc deux contributions élastiques de la part de la surface à prendre en compte. Des essais préliminaires avec des PDMS très souples pour les piliers et le support n'ont pas permis d'obtenir des substrats stables car le support est alors trop souple et le démoulage ne conduit pas à des structures semblables à celles réalisées avec du Sylgard184. Puisque nous souhaitons étudier l'effet de la formulation des piliers, et non du support, sur le mouillage, nous allons donc nous affranchir de l'élasticité du support des piliers en utilisant le même support pour tous les piliers permettant d'obtenir

un substrat stable. La formulation unique du support sera le Sylgard184 en proportion massique 9 : 1 (identique à celle utilisée pour le contre-moule).

Quant aux piliers, ils seront fabriqués avec différentes formulations en PDMS où l'on pourra faire varier le module d'Young et les proportions en particules magnétiques (Figure 2.14).

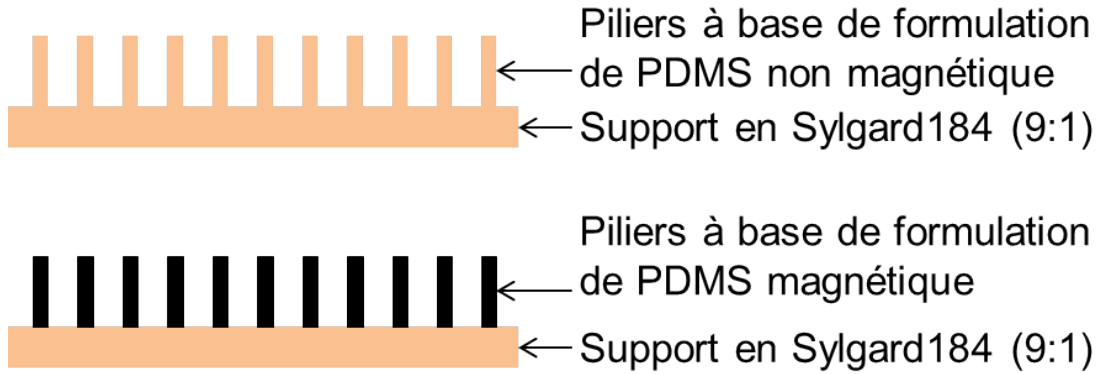


FIGURE 2.14 – Schéma illustrant la différence de formulation entre les piliers et leur support.

2.3.1 Choix des matériaux - Elasticité, magnétisme

Nous choisissons d'utiliser plusieurs élastomères commerciaux amenant à un matériau en PDMS (Figure 2.15) : le Sylgard184 fabriqué par Dow Corning, et l'Ecoflex050 et l'Ecoflex030 provenant de Smooth-on. Tous ces produits forment chacun des matériaux avec un module d'Young différent. De plus il est possible de les formuler ensemble car leur mode de réticulation est identique, soit une addition entre un groupe vinylique et un silane hydrogéné, catalysée par un complexe de platine, qui n'entraîne pas de formation de sous-produit :

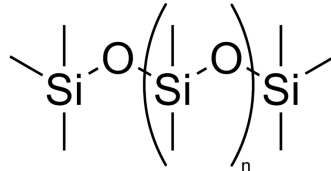
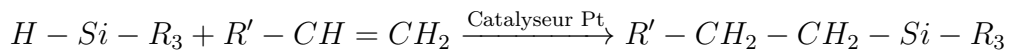


FIGURE 2.15 – Figure représentant le polydiméthylsiloxane ou PDMS

Les PDMS utilisés ici sont des formulations commerciales, dont nous ne connaissons pas la composition. Néanmoins, ils possèdent chacun une base et un agent réticulant à

CONCEPTION ET CARACTÉRISATIONS

mélanger dans des proportions conseillées par le fabricant. Afin de créer des matériaux avec différents modules d'Young, nous allons mélanger les produits entre eux, mais aussi faire varier les proportions base-réticulant en conservant une réticulation suffisante pour obtenir des réseaux de piliers identiques.

Concernant les particules magnétiques, nous avons testé différents types de particules. Le laboratoire PHENIX étant spécialisé dans la synthèse de nanoparticules de maghémite (oxyde de fer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nous avons effectué nos premiers tests en incorporant ces nanoparticules et augmenté la fraction volumique au maximum tout en gardant une formulation avec le PDMS homogène. Ces tests n'ont pas été concluants, car aucune déflexion des piliers n'était observée sous champ magnétique. D'autres tests ont été effectués avec des nanoparticules de ferrite de cobalt, sans succès non plus. Nous en avons conclu qu'il nous fallait des particules avec une aimantation spécifique plus importante que les nanoparticules déjà testées.

Le métal adapté à notre étude serait donc le fer, cependant les nanoparticules de fer sont très sensibles à l'oxydation, qui diminuerait nettement l'aimantation des particules. Comme le diamètre des piliers est supérieur à $10\text{ }\mu\text{m}$, nous utiliserons donc des microparticules de fer, dont l'aimantation spécifique est cinq fois supérieure à celle de l'oxyde de fer. La taille de ces particules est comprise entre $0,5$ et $5\text{ }\mu\text{m}$, ce qui n'affecte pas leur insertion dans les piliers dont le diamètre sera systématiquement supérieur à la taille des particules. Nous vérifierons lors de l'étude des propriétés magnétiques des formulations de PDMS magnétiques que la mise sous champ n'induit pas d'aimantation rémanente importante, et que les piliers sont superparamagnétiques.

Afin de réaliser la formulation de notre PDMS magnétique, les microparticules de fer sont mélangées à la base du Sylgard184 à l'aide d'un mélangeur à hélice (Heidolph RZR) pendant deux heures à une vitesse de rotation de 2200 tours par minute. Ce mélangeur introduit des contraintes de cisaillement dans la formulation permettant la dispersion des particules solides de fer dans le mélange visqueux de PDMS. Dans le Sylgard184, nous avons choisi de n'incorporer des particules de fer que dans la base, car cela n'induirait qu'une faible dilution lors de l'ajout du réticulant (ratio base : réticulant 9 : 1 massique). Au contraire, pour les formulations Ecoflex050 ou 030, nous réalisons une dispersion avec les microparticules dans la base et dans le réticulant car le ratio base : réticulant est de 1 : 1. Il est donc essentiel de disperser les particules dans les deux parties pour éviter une trop grande dilution qui réduirait le pouvoir magnétique de notre formulation.

Nous obtenons donc une dispersion de microparticules de fer dans le PDMS. Ajoutons que la dispersion sera agitée avant chaque conception de piliers pour assurer une dispersion homogène. Suite à l'ajout de l'agent réticulant, le matériau magnétique réticulé sera nommé par extension PDMS magnétique pour simplifier le discours.

L'objectif étant d'obtenir des piliers très magnétiques, la formulation des bases magnétiques est enrichie au maximum en microparticules de fer, jusqu'à la limite où le mélange n'est plus homogène. Ce maximum est atteint avec une fraction massique de 80 % pour la base du Sylgard184, ce qui correspond à une fraction volumique de 16 %. Cette fraction massique maximale est de 50 % pour les bases et réticulants Ecoflex (050 ou 030), ce qui correspond à une fraction volumique de 10 %. Notons que les fractions volumiques

restent faibles, ce qui assure un matériau continu, avec donc des propriétés mécaniques et magnétiques homogènes dans tout le matériau.

Les formulations avant mélange base-réticulant sont maintenant réalisées, nous allons donc pouvoir maintenant créer les surfaces de piliers avec la formulation souhaitée.

2.3.2 Fabrication de la surface

Comme nous l'avons dit précédemment, toutes les surfaces sont fabriquées avec le même support, formulé en Sylgard184 (9 : 1), et seule la formulation des piliers change. Ceci permet également d'avoir un support transparent pour les observations au microscope optique, l'Ecoflex050 ou 030 étant blanc laiteux et les formulations en PDMS magnétique étant opaques.

Les étapes de création de la surface de piliers sont décrites comme suit :

1. Ajout du réticulant dans la formulation du PDMS magnétique ou non-magnétique pour les piliers et du PDMS pour le support
2. Dégazage des deux formulations
3. Versement du PDMS pour les piliers sur le moule
4. Dégazage pour faciliter le remplissage des trous
5. Raclement du moule pour enlever le PDMS excédentaire
6. Versement du PDMS pour le support sur le moule
7. Mise au four (50°C pendant 2 h puis 150°C pendant 2 h)
8. Démoulage après refroidissement

On obtient alors la copie conforme des piliers en SU8 initialement réalisés (Figure 2.16). Le moule peut ensuite être réutilisé pour fabriquer de nouvelles surfaces.

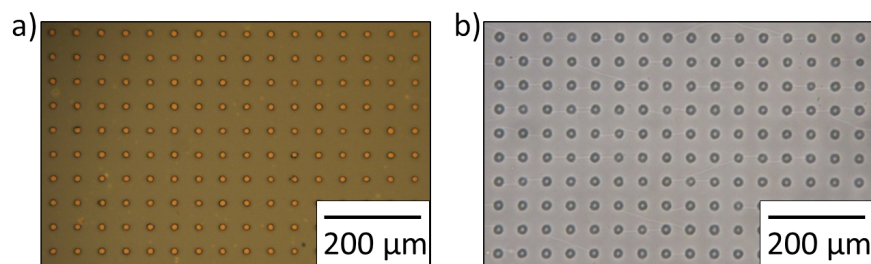


FIGURE 2.16 – Clichés de microscopie optique représentant a. une surface en SU-8 et b. son répliat en PDMS.

Les surfaces de piliers nouvellement fabriquées vont donc pouvoir être caractérisées par microscopie électronique pour connaître la géométrie des piliers, puis des études rhéologiques et magnétiques seront réalisées pour connaître l'élasticité et l'aimantation des piliers. Enfin, la déflexion des piliers formulés avec du PDMS magnétique sera étudiée en fonction de différents paramètres comme la formulation du matériau ou la géométrie de

surface.

2.4 Géométries créées

Les caractéristiques géométriques des surfaces de piliers sont mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB), après métallisation de l'échantillon en PDMS. Les images obtenues (Figure 2.17) nous permettent de mesurer le diamètre d et la hauteur h des piliers ainsi que la distance interpiliers λ centre à centre.

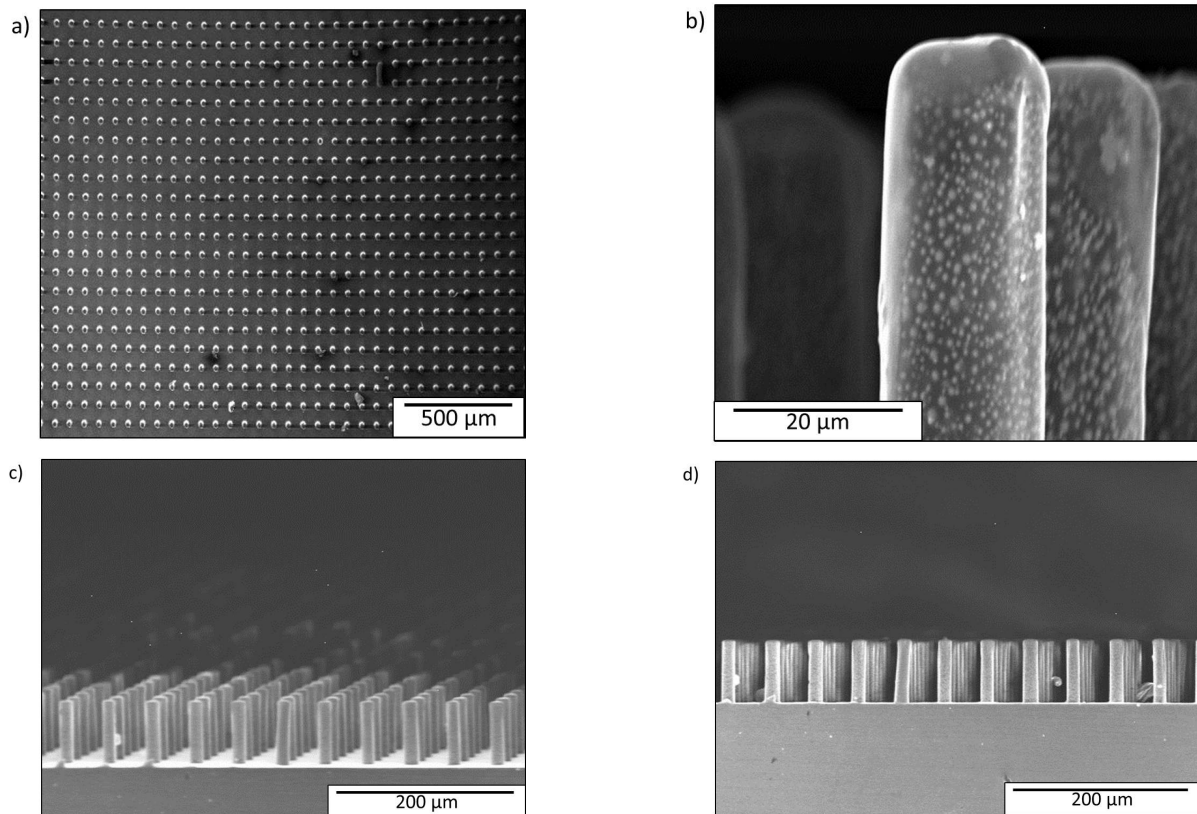


FIGURE 2.17 – Clichés de MEB : a. surface N-Syl vue de dessus (zoom $\times 50$) ; b. pilier de la surface Q-Syl 16 % vue de coupe (zoom $\times 2000$) ; surface E-Syl c. vue de biais (zoom $\times 200$) et d. vue de coupe (zoom $\times 200$).

On remarque sur la Figure 2.17.b. que les particules de fer incorporées dans le PDMS de cet échantillon sont bien visibles et sont réparties de manière homogène dans le pilier.

Toutes les géométries de surfaces synthétisées sont des réseaux carrés de piliers, dont les caractéristiques géométriques sont reportées dans le Tableau 2.2 ci-dessous. Les moyennes des paramètres mesurés sont effectuées sur 10 à 20 mesures en fonction de la qualité de l'image.

Par la suite, nous définirons plus aisément la géométrie des surfaces par deux paramètres : le rapport d'aspect et la fraction de surface. Le rapport d'aspect (ou RA) se définit par le rapport entre la hauteur et le diamètre des piliers, soit :

$$RA = \frac{h}{d} \quad (2.1)$$

La fraction de surface correspond au rapport entre la surface au sommet des rugosités de surface, ici le sommet des piliers, et la surface en projection, soit pour un réseau carré de piliers :

$$\Phi_S = \frac{\pi(\frac{d}{2})^2}{\lambda^2} \quad (2.2)$$

Géométrie	λ (μm)	Φ_S (%)	RA	d (μm)	h (μm)
P	30	22,2	4,9	$15,9 \pm 0,6$	$78,7 \pm 0,6$
G	30	24,0	3,1	$16,6 \pm 0,4$	$50,6 \pm 1,2$
O	30	25,5	4,9	$17,1 \pm 0,4$	$83,8 \pm 0,4$
R	30	33,5	3,7	$19,6 \pm 0,6$	$72,2 \pm 0,6$
F	50	2,3	3,8	$8,5 \pm 0,4$	$31,8 \pm 0,3$
B	50	5,5	3,5	$13,2 \pm 0,8$	$46,3 \pm 0,6$
H	50	7,4	3,0	$15,4 \pm 0,3$	$46,4 \pm 0,6$
C	50	9,4	3,6	$17,3 \pm 1,1$	$62,8 \pm 1,2$
Q	50	11,1	4,8	$18,8 \pm 0,9$	$89,7 \pm 1,0$
E	50	12,8	3,4	$20,2 \pm 1,0$	$67,9 \pm 0,9$
A	50	15,0	1,5	$21,9 \pm 0,7$	$33,0 \pm 0,4$
D	50	16,9	3,1	$23,2 \pm 1,4$	$71,7 \pm 0,8$
M	50	17,6	3,7	$23,7 \pm 0,9$	$86,7 \pm 1,2$
J	50	18,3	3,4	$24,3 \pm 0,5$	$83,4 \pm 1,3$
L	50	20,4	3,7	$25,5 \pm 0,4$	$94,7 \pm 0,7$
I	70	3,4	3,3	$14,5 \pm 0,3$	$47,1 \pm 1,1$
K	70	6,0	5,3	$19,4 \pm 0,7$	$103,0 \pm 1,4$
N	70	6,3	4,5	$19,8 \pm 0,5$	$89,6 \pm 0,5$

Tableau 2.2 – Tableau récapitulant les caractéristiques des géométries de surface créées. Les géométries sont classées par distance interpiliers croissante (λ), puis par fraction de surface croissante (Φ_S). Les géométries en gras sont celles désignées pour participer à plusieurs études ultérieures.

Nous avons donc réalisé des géométries de surface avec des hauteurs de piliers très variables, de 30 à 100 μm environ, des diamètres de piliers variant de 10 à 25 μm , et des distances interpiliers de 30, 50 et 70 μm . Ceci nous permet d'étudier le mouillage et la stabilité de l'état Cassie en fonction du rapport d'aspect et de la fraction de surface. En effet, la littérature fait déjà état de l'importance de ces deux paramètres dans la compréhension de la transition Cassie-Wenzel et à travers les angles de contact, caractéristiques du mouillage de la surface [45, 60, 103, 107, 113, 189, 203].

De même que dans la littérature, nous allons donc étudier le mouillage en fonction de la géométrie de surface, mais l'originalité de notre étude est que nous allons ajouter deux

paramètres d'étude, qui sont l'élasticité des piliers et leur magnétisme. Nous allons donc étudier le possible rôle de l'élasticité des piliers sur le mouillage, et également analyser l'influence de l'aimantation des piliers sur ce mouillage.

Au vu du nombre de possibilités d'étude de géométrie de surface combinée avec celle de l'élasticité, nous nous concentrerons sur trois surfaces : A, C et F, dont la géométrie est résumée sur la Figure 2.18.

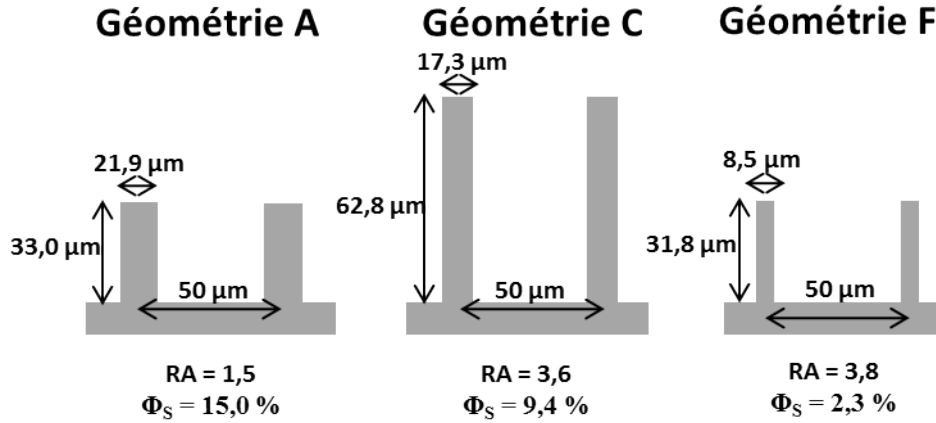


FIGURE 2.18 – Schéma résumant les caractéristiques des géométries A, C et F

Lors de l'étude de l'aimantation des piliers, après avoir étudié la déflexion des piliers pour toutes les géométries de surface, avec une formulation identique, nous nous focaliserons sur certaines géométries pour approfondir l'étude.

La géométrie R est un cas particulier que nous aborderons indépendamment.

Nous allons donc maintenant commencer l'étude des propriétés physiques des surfaces de piliers, en analysant les propriétés visco-élastiques des différents matériaux utilisés.

2.5 Etude des propriétés visco-élastiques des matériaux utilisés

L'objectif de cette partie est de caractériser les matériaux par leur module d'Young. En effet, la déflexion des piliers va constituer une étude importante des réseaux de piliers réalisés, et nous savons d'ores et déjà que cette déflexion est proportionnelle au module d'Young du matériau, qui est exprimée dans la force élastique d'un pilier :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{3}{4}\pi E \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^4}{h^3} \Delta x \quad (2.3)$$

où E est le module d'Young, d le diamètre du pilier, h la hauteur du pilier et Δx la déflexion horizontale du pilier.

2.5. PROPRIÉTÉS VISCO-ÉLASTIQUES

Le module d'Young des formulations réalisées avec les différents PDMS avec/sans incorporation de particules magnétiques est mesuré à l'aide d'un rhéomètre (Figure 2.19). La réticulation de la formulation de PDMS est suivie en fonction du temps à 70°C. Les modules G' (module d'élasticité dynamique) et G'' (module de viscosité dynamique) sont mesurés jusqu'à obtention d'un plateau, synonyme de fin de polymérisation.

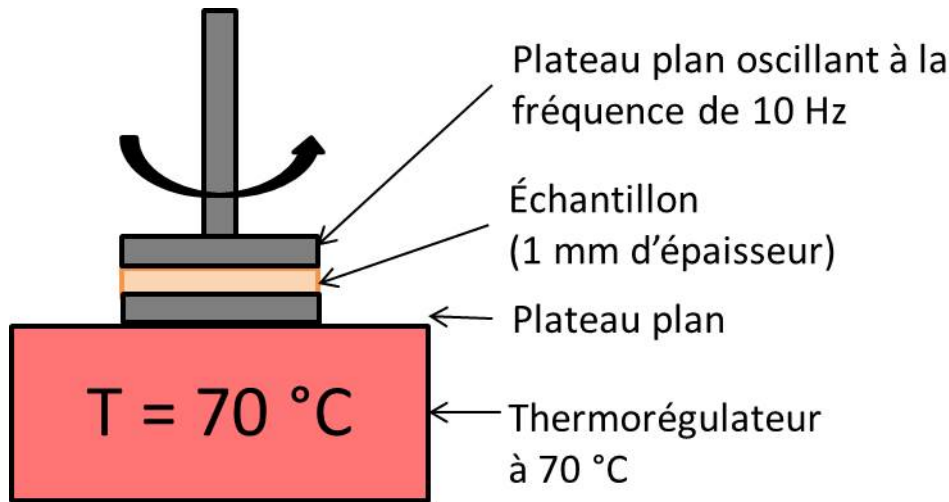


FIGURE 2.19 – Principe du rhéomètre utilisé pour la détermination du module d'Young du matériau.

Le plan inférieur est fixe et thermorégulé à 70°C (début à 30°C avec une rampe de 4°C/min), et le plan supérieur oscille à une distance de 1 mm, l'échantillon remplissant le volume de mesure entre les deux plans. La mesure du module d'élasticité dynamique G' et celle du module de viscosité dynamique G'' permet donc de suivre la réticulation du matériau en fonction du temps et le plateau atteint par les deux valeurs en fin de mesure indique les modules d'élasticité et de viscosité dynamiques finaux du matériau. Il a été vérifié que la mesure se produisait en régime linéaire avec $f = 10\text{ Hz}$ pour le matériau faiblement réticulé. Les paramètres utilisés lors de la mesure sont détaillés dans la liste ci-dessous :

- Programme utilisé : oscillation en fonction du temps
- Température de travail $T = 30\text{ °C}$ à $t = 0\text{ s}$, puis rampe de 4°C/min jusqu'au plateau $T = 70\text{ °C}$
- Contrainte de cisaillement $\tau = 1000\text{ Pa}$
- Fréquence $f = 10\text{ Hz}$
- Type de géométrie : plateaux parallèles plan-plan (2 cm de diamètre)
- Entrefer de 1 mm
- Durée totale du cycle : 20 h
- Itération de la mesure propre au rhéomètre : 3

Il faut noter que la réticulation pendant la mesure de visco-élasticité ne reproduit pas la réticulation des surfaces, qui monte jusqu'à 200 °C en fin de cuisson, puisque la thermorégulation lors de la mesure est effectuée avec un bain d'eau. Cependant, une cuisson longue de 20 h à 70 °C se rapproche d'une réticulation totale et nous permet donc de connaître le module d'Young des piliers réalisés avec la même formulation.

A la fin de la mesure, on obtient les courbes représentant les modules de viscosité et d'élasticité dynamiques en fonction du temps. Le graphique Figure 2.20 présente l'évolution de G' et G'' des formulations Syl, Syl 10 % et Eco30 1 : 1 durant leur réticulation. Comme pour ces trois exemples, on observe pour toutes les formulations un comportement visco-élastique similaire, avec un module de viscosité dynamique G'' faible, qui diminue d'abord au cours du temps. Ceci est probablement dû à la baisse de viscosité du mélange lorsque sa température augmente jusqu'à 70 °C. Lors de la réticulation, le module de viscosité dynamique G'' augmente jusqu'à atteindre un plateau. Le module d'élasticité dynamique G' , quant à lui, ne peut être mesuré qu'après le début de la réticulation, en raison de la sensibilité du capteur utilisé, qui ne descend pas sous 500 Pa. Ce dernier augmente très fortement jusqu'à atteindre un plateau. On relève donc le début de réticulation lors de l'augmentation de G'' .

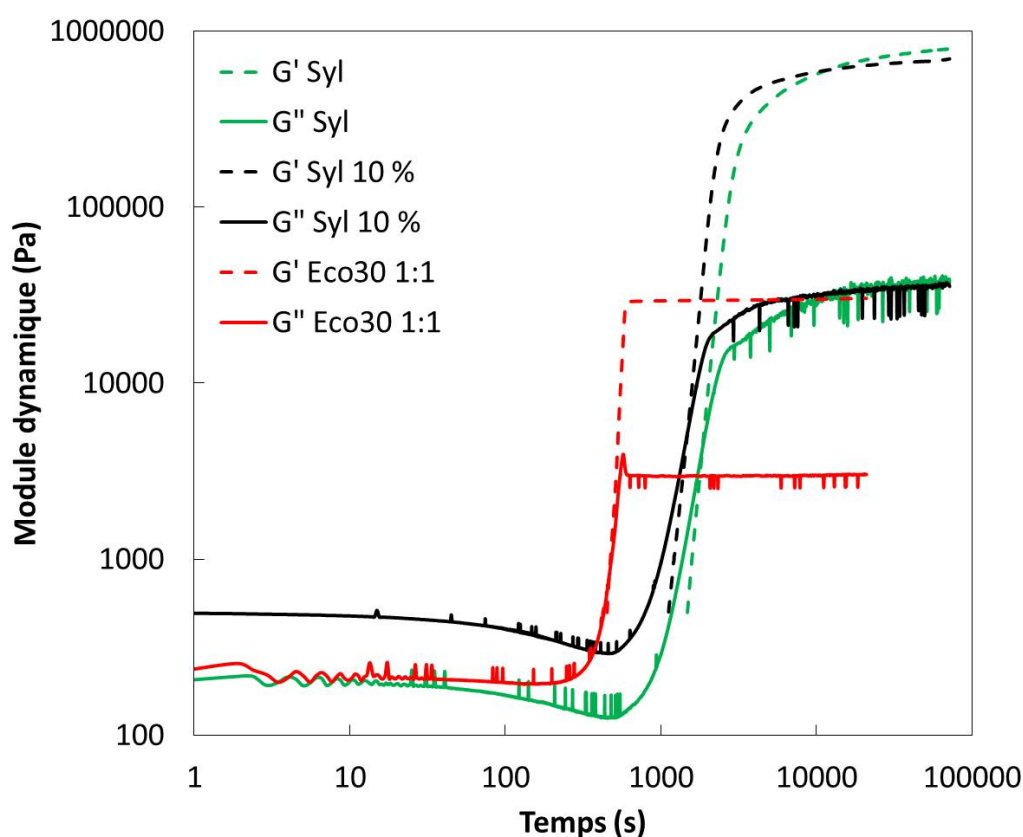


FIGURE 2.20 – Graphique représentant l'évolution du module d'élasticité dynamique G' (pointillés) et du module de viscosité dynamique G'' (trait plein) en fonction du temps pour les formulations Syl (en vert), Syl 10 % (en noir) et Eco30 1 : 1 (en rouge).

On remarque également que la durée de mise en température avant le début de réticulation est plus longue pour les formulations avec du Sylgard184 (Syl et Syl 10%) que pour celle avec de l'Ecoflex030 (Eco30 1 : 1), puisque la réticulation commence au bout de trois minutes contre environ neuf minutes pour les formulations avec du Sylgard184. Ces conclusions sont valables pour toutes les formulations étudiées : les formulations avec du Sylgard184 débutent plus tardivement que celles avec de l'Ecoflex030 ou de l'Ecoflex050, le taux de particules magnétiques n'interférant pas sur le début de la réticulation. De plus, les mélanges où du Sylgard184 est formulé avec de l'Ecoflex050 débutent leur réticulation

au bout d'un temps intermédiaire entre celui des formulations Sylgard184 et Ecoflex050.

Ceci s'explique sans doute par des composants différents présents dans les formulations Sylgard et Ecoflex. L'Ecoflex est d'ordinaire utilisé pour former des masques pour les effets spéciaux au cinéma : il faut donc que la réticulation débute rapidement, et à température ambiante. Le plateau est d'ailleurs atteint beaucoup plus rapidement pour ces formulations là. A l'inverse, la réticulation du produit Sylgard184 est très lente à température ambiante, comme précisé sur la fiche fabricant, afin de pouvoir le formuler avec facilité et sur une longue durée à température ambiante. Des tests de réticulation ont été effectués en démarrant l'étude à 70°C, et il s'avère que la réticulation démarre dès la fin de la première minute : le Sylgard est donc formulé de manière à débiter rapidement sa réticulation lorsqu'il est chauffé, mais pas à température ambiante.

Une fois les valeurs de G' et G'' à $t = 20$ h obtenues, il est possible de calculer le module de cisaillement G (ou module de rigidité) :

$$G = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.4)$$

Il est alors possible d'en déduire le module d'Young E du matériau (isotrope) grâce au coefficient de Poisson η :

$$E = 2(1 + \eta)G \quad (2.5)$$

$$E = 2(1 + \eta)\sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.6)$$

Et comme $\eta = 0,5$ pour le PDMS [164], on a alors :

$$E = 3 \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.7)$$

La composition des différentes formulations est décrite dans l'annexe B, et les résultats des mesures de rhéologie pour les différentes formulations réalisées sont reportées dans la Tableau 2.3.

Nom usuel	Module d'élasticité dynamique G' (kPa)	Module de viscosité dynamique G'' (kPa)	Module d'Young E (kPa)
Eco30 1 : 3	20,6	3,3	62,7
Eco30 1 : 2	22,7	3,1	68,8
Eco30 1 : 1	30,3	3,0	91,3
Eco30 1 : 1 10 %	39,4	3,8	119
Eco50 1 : 1	48,0	5,3	145
Eco30 1 : 3 10 %	50,7	3,3	152
Eco50 1 : 1 10 %	68,0	6,8	205
Syl-Eco 1 : 3	140,0	3,2	420
Syl-Eco 1 : 2	188,2	3,2	565
Syl-Eco 1 : 1 10 %	328,5	7,0	986
Syl-Eco 2 : 1	365,7	7,5	1100
Syl-Eco 3 : 1	386,5	8,3	1110
Syl-Eco 3 : 1 10 %	438,0	12,5	1310
Syl-Eco30(1 : 3) 4 : 1 15 %	470,2	18,2	1410
Syl-Eco 8 : 1	476,8	15,9	1430
Syl-Eco 3 : 1 15 %	487,2	16,3	1460
Syl 13 %	593,1	34,3	1780
Syl 10 %	694,3	35,4	2090
Syl 12 %	706,2	37,0	2120
Syl 4 %	748,0	33,1	2250
Syl 8 %	751,0	35,2	2260
Syl 6 %	757,0	34,9	2270
Syl 14 %	764,7	38,9	2300
Syl 2 %	768,3	35,9	2310
Syl	792,4	37,3	2380
Syl 16 %	934,2	48,7	2810
HardSil	-	-	800000

Tableau 2.3 – Données visco-élastiques des différentes formulations de PDMS. Les résultats de la formulation HardSil seront expliqués en conclusion de cette partie.

Le graphique Figure 2.21 ci-après représente le module d'Young de toutes les formulations. Les mesures sont représentées avec une barre d'erreur de 5 %, choisie après avoir effectué plusieurs mesures sur la même formulation.

Notons que le module d'Young de la formulation en Sylgard184 est très élevé en comparaison des formulations en Ecoflex (2380 kPa contre 60 à 145 kPa, soit près de 40 fois inférieur). Afin d'avoir une gamme complète et régulière entre des formulations, nous avons combiné les trois produits industriels Sylgard184, Ecoflex050 et Ecoflex030 dans

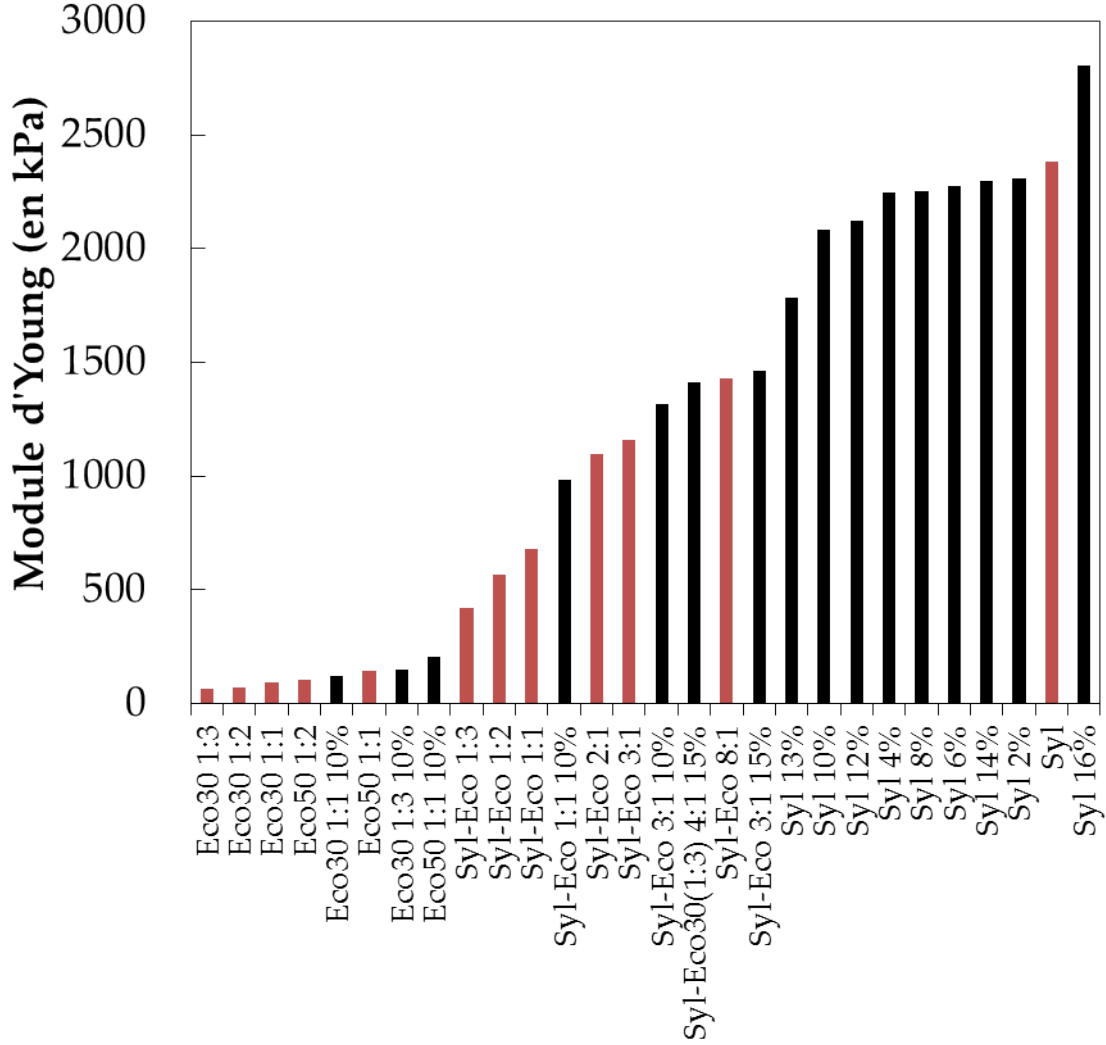


FIGURE 2.21 – Graphique représentant le module d'Young des différentes formulations de matériaux en PDMS avec particules magnétiques (en noir) et sans particules (en rouge).

diverses proportions. D'ailleurs, on remarque que même une faible fraction d'Ecoflex050 dans la formulation Syl-Eco entraîne une variation significative du module d'Young.

Si l'on s'intéresse maintenant aux formulations avec particules magnétiques, on constate que l'ajout des particules augmente légèrement le module d'Young des formulations contenant une fraction d'Ecoflex050 ou 030. Dans le cas des formulations avec du Sylgard184, dont le récapitulatif des modules d'Young en fonction de la fraction volumique en particules est présenté Figure 2.22, l'ajout de particules modifie peu le module d'Young, sauf pour la formulation Syl 16 %, soit pour la fraction en particules la plus élevée où le module d'Young est plus important, et pour la formulation Syl 13 %, où elle est plus faible. De plus, l'évolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique en particules ne suit pas le modèle de Guth [168] (équation 1.29) dans lequel le module d'Young augmente avec la fraction volumique en particules. Cependant ce modèle a été réalisé avec des formulations non-réticulée, ce qui n'est pas notre cas.

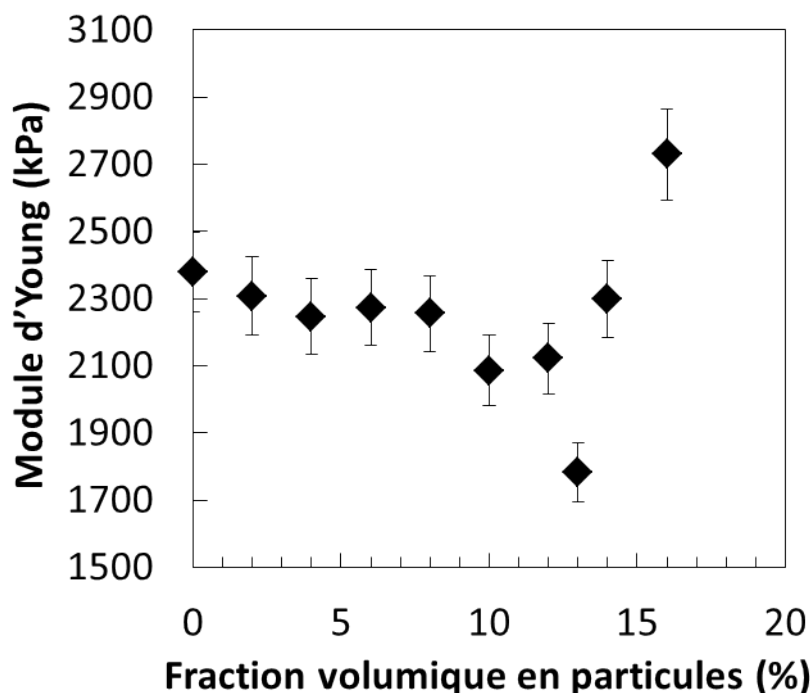


FIGURE 2.22 – Module d'Young de la formulation de Sylgard184 en fonction de sa fraction volumique en particules.

Nous avons donc globalement une stabilité du module d'Young en fonction de la fraction volumique en particules incorporée. Ceci est très intéressant, car cela signifie qu'il est possible de faire varier un unique paramètre à la fois, soit la fraction en particules, sans modifier la valeur de module d'Young.

Nous avons dit précédemment que les produits Ecoflex étaient utilisés pour mouler des masques pour des effets spéciaux à température ambiante : le mélange comporte donc un taux de catalyseur plus important que le produit Sylgard184, pour accélérer la réaction. Le fabricant recommande notamment un ratio base : agent réticulant de 1 : 1. La réaction de réticulation est beaucoup plus rapide, ainsi les chaînes finales ont-elles un taux de réticulation plus faible et le matériau final présente-t-il donc un module élastique plus faible. Ceci explique sans doute la diminution du module d'Young dans les formulations en Ecoflex où l'agent réticulant est ajouté en excès. De même, la forte concentration en catalyseur des produits Ecoflex explique une chute du module d'Young dans les formulations où le Sylgard184 est mélangé avec l'un de ces produits.

La composition chimique des différents PDMS industriels utilisés ici doit avoir un rôle, cependant, étant inconnue, il est difficile de donner une explication à ces phénomènes.

Nous avons donc formulé des matériaux en PDMS avec une gamme de module d'Young complète et étendue variant de 60 à 2380 kPa. Toutes ces formulations pourront être utilisées pour créer des réseaux de piliers de module élastique modulable.

De plus, pour compléter l'étude sur le module d'Young, nous utiliserons une formulation de HardSil où le module d'Young est de 800 MPa, soit 400 fois supérieur au Syl-

2.6. ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MATÉRIAUX UTILISÉS

gard184. Nous n'avons pas pu mesurer nous-même le module d'Young de ce matériau avec le rhéomètre, car la réticulation de ce matériau se produit à des températures très élevées (200°C), mais la valeur se retrouve dans la littérature [204]. Cette formulation n'est pas du PDMS mais du polysilsesquioxane, cependant sa chimie est très proche car les deux polymères possèdent la même structure $[R_xSiO_y]_n$ (R étant un groupe hydrocarboné), soit une structure organique-inorganique basée sur le silicium. Cette formulation nous permet d'obtenir des piliers rigides à fort rapport d'aspect, similaires à ce qui a été précédemment fait au laboratoire sur des piliers en silice. Nous n'avons pas formulé de piliers magnétiques en HardSil, car notre étude se porte sur des piliers élastiques, les piliers rigides n'étant là qu'à titre de comparaison.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques des formulations enrichies en microparticules de fer.

2.6 Etude des propriétés magnétiques des matériaux utilisés

Les mesures d'aimantation sont réalisées sur les formulations de PDMS magnétiques (formulations décrites précédemment) à l'aide d'un magnétomètre vibrant (VSM ou Vibrating Sample Magnetometer). Cet appareil mesure la force électromotrice dans une bobine par déplacement périodique de l'échantillon. Comme on peut l'observer sur le schéma de la Figure 2.23, l'appareil fait vibrer verticalement l'échantillon, placé au centre d'un bobinage composé de bobines de détection entourées par des bobines imposant le champ H appliqué à une fréquence f (ici 200 Hz) avec une amplitude constante. La tension, ou force électromotrice, générée par l'échantillon est détectée par les bobines de détection et est proportionnelle à l'aimantation M du matériau.

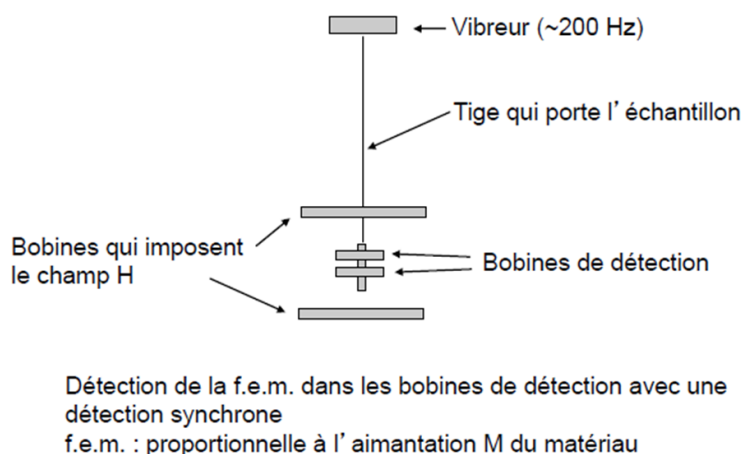


FIGURE 2.23 – Principe du magnétomètre vibrant.

La séquence de champ magnétique utilisée est présentée dans la Figure 2.24, et est composée d'une boucle où les mesures sont effectuées toutes les 20 s, après stabilisation du champ à la valeur donnée : le début de la séquence est à champ nul, puis la valeur du champ monte jusqu'à 7000 G, redescend à 0 G, puis descend à -7000 G pour remonter

enfin à 0 G. Il faut noter que les mesures à champ H nul sont effectuées au bout de trois minutes et quarante secondes pour vérifier le paramagnétisme de l'échantillon.

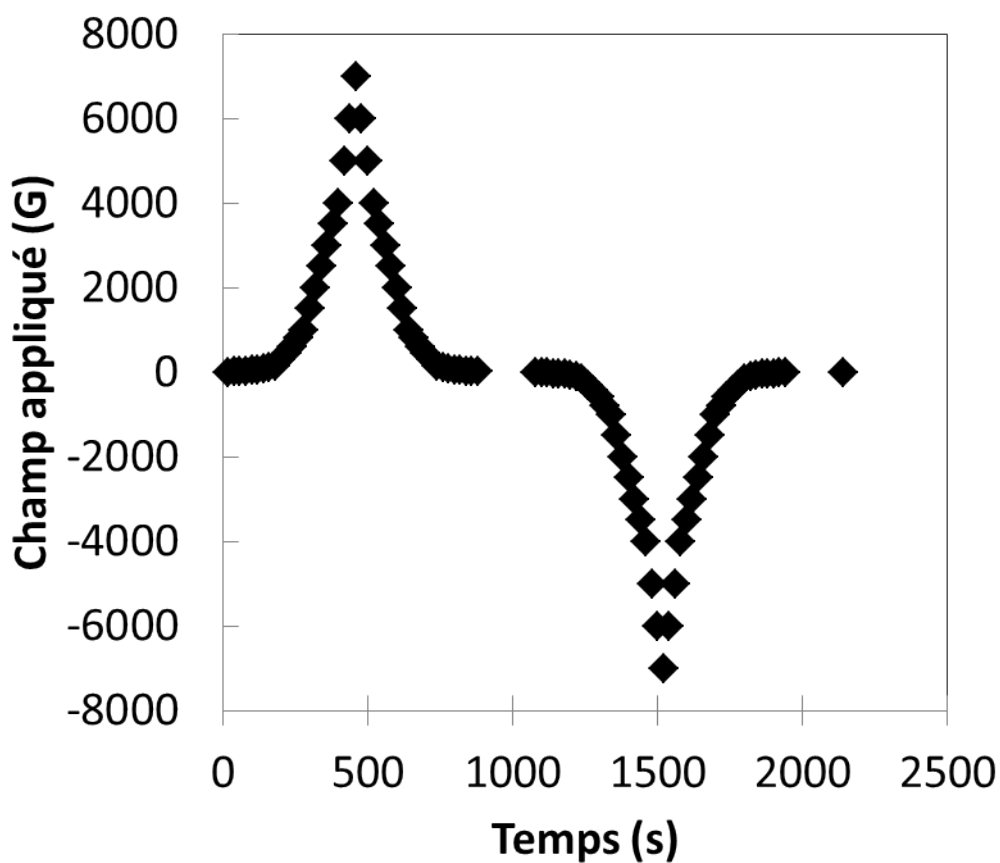


FIGURE 2.24 – Graphique représentant la séquence de champ magnétique appliqué à l'échantillon en fonction du temps.

Le signal résultant de chaque mesure est représenté Figure 2.25.

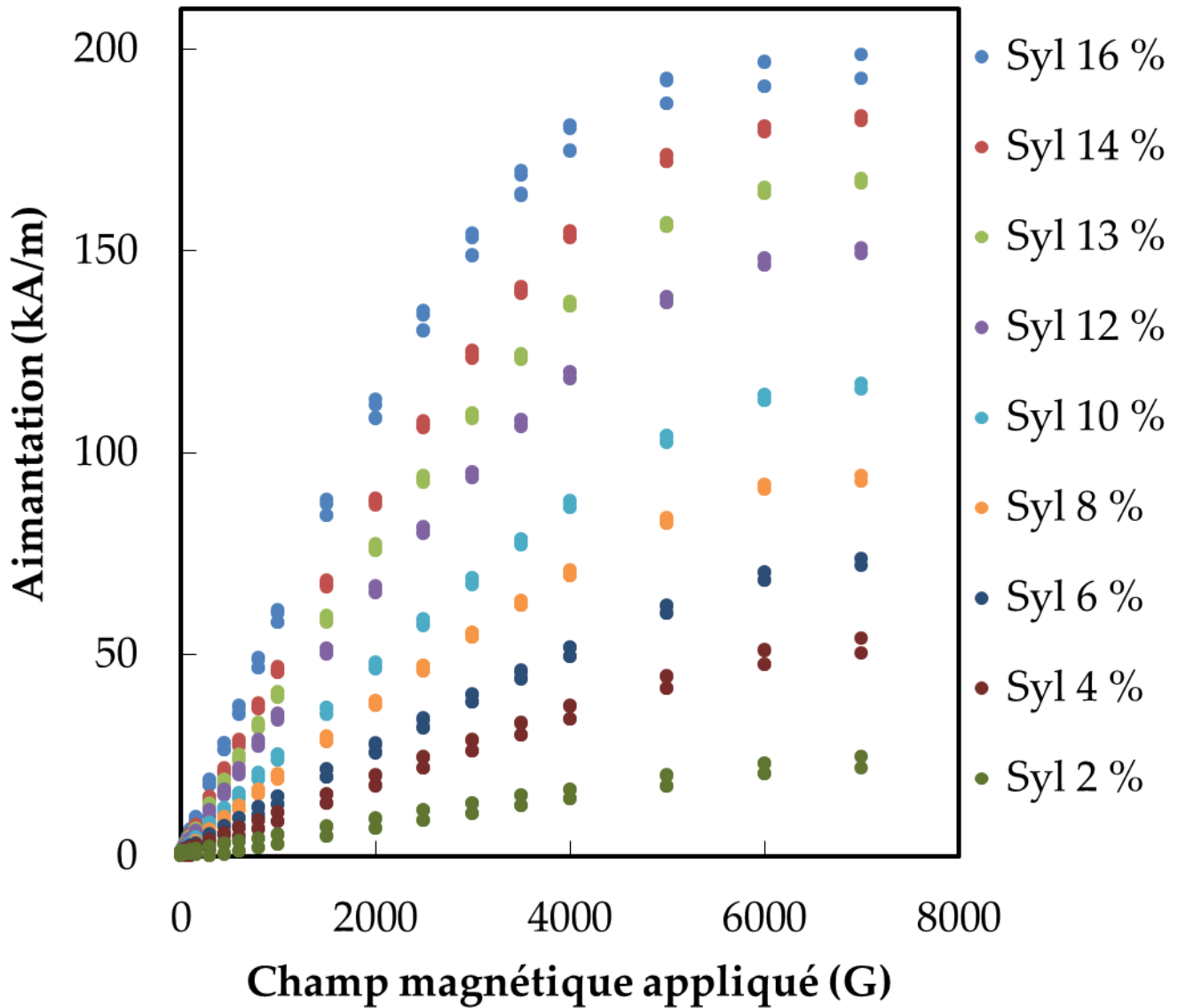


FIGURE 2.25 – Aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué pour les formulations de Sylgard184 avec une fraction volumique en particules magnétiques donnée (%).

Dans un premier temps, et compte tenu de la taille des particules (micrométriques) qui ne sont pas des monodomaines magnétiques, il est intéressant de voir qu'il n'y a pas de rémanence, c'est-à-dire que l'aimantation mesurée à la fin de la séquence est nulle quand le champ redevient nul. Ceci est fondamental, car sans application du champ, il n'y aura pas d'interaction magnétique entre les piliers. La non-rémanence est aussi observée pour les formulations avec les produits Ecoflex. Dans un second temps, on observe une réponse au champ magnétique plus importante quand la fraction volumique en particules magnétiques augmente de façon linéaire, comme représenté sur la Figure 2.26. Cette évolution est en accord avec l'étude de Evans *et al.* [173], qui ont étudié l'aimantation à saturation d'un matériau similaire, soit une matrice en PDMS avec une dispersion homogène de nanoparticules de magnétite.

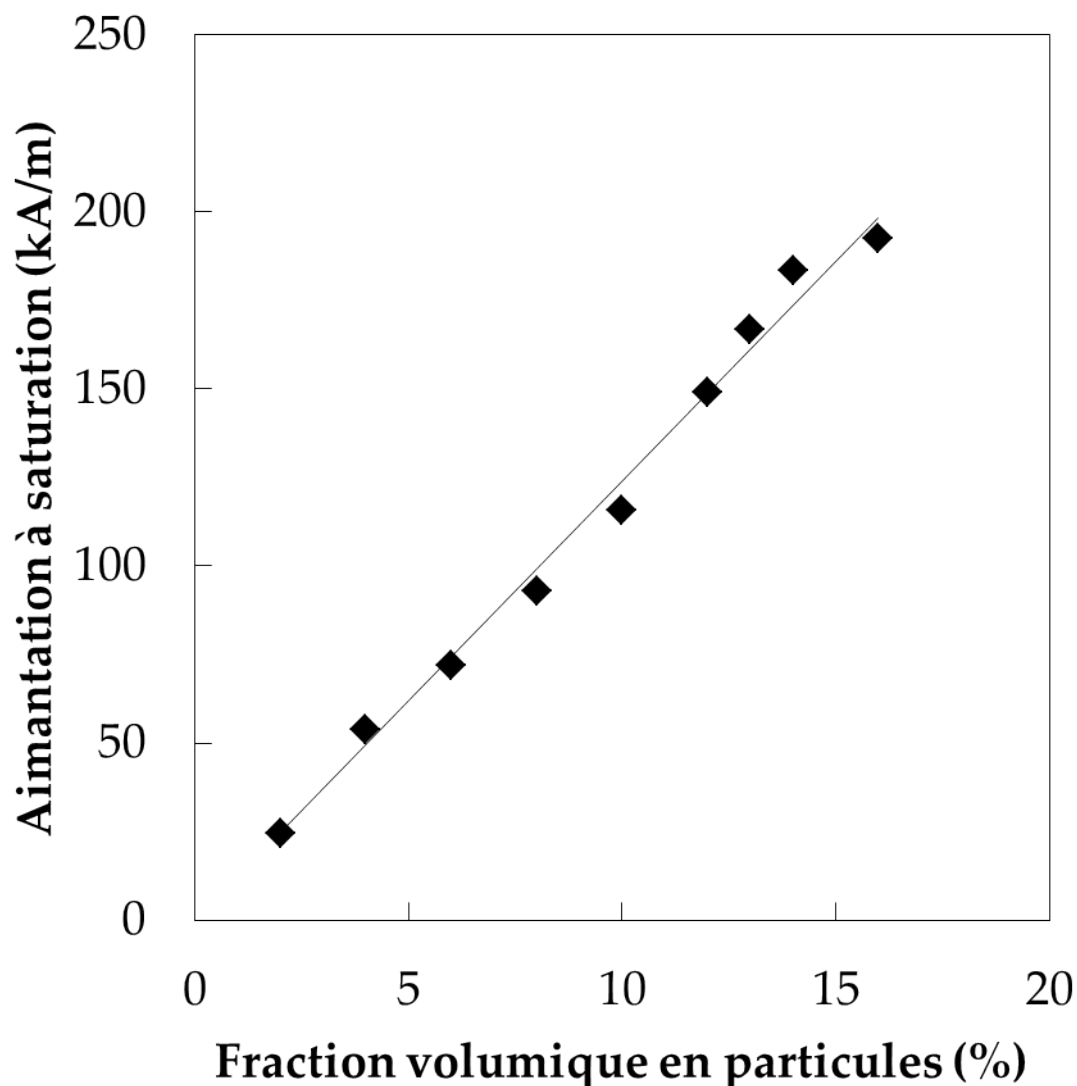


FIGURE 2.26 – Aimantation à saturation de l'échantillon en fonction de la fraction volumique en particules ($H = 7000$ G).

Ce qui nous intéresse ici est de savoir si la réponse au champ magnétique de nos formulations est suffisante pour un champ donné, c'est-à-dire pour le champ magnétique que nous allons utiliser lors de nos expériences de démouillage sous champ magnétique. L'aimant utilisé pour nos études est un assemblage en ligne de 4 cubes de 1 cm d'arête, dont les lignes de champ sont représentées Figure 2.27. Pour ce faire, le champ magnétique émis par l'aimant à différentes distances de l'aimant a été mesuré à l'aide d'une sonde à effet Hall. La valeur de champ magnétique est représentée Figure 2.28, où les valeurs sont acquises sur la face au sommet des 4 cubes, où les lignes de champ sont rectilignes.

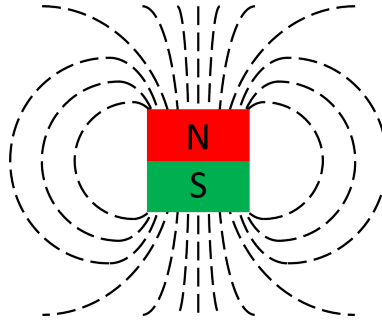


FIGURE 2.27 – Lignes de champ de l'aimant utilisé.

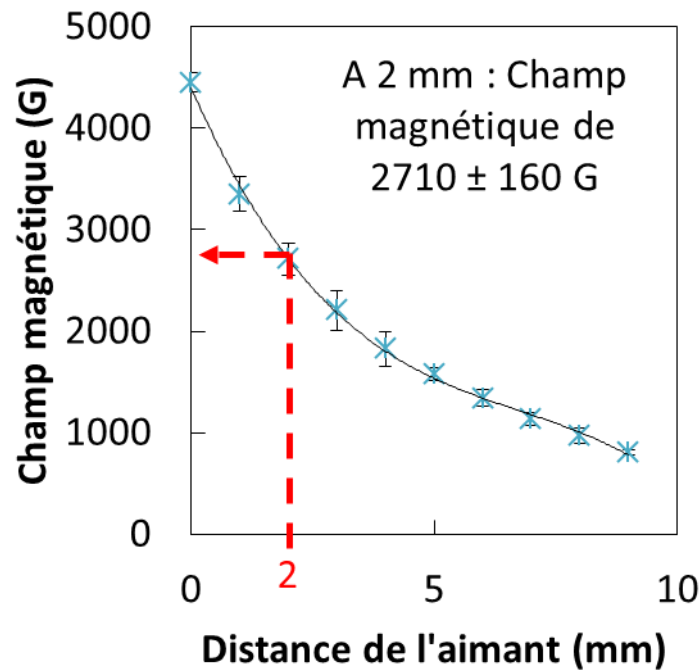


FIGURE 2.28 – Graphique représentant le champ magnétique exercé en fonction de la distance à l'aimant.

Lorsque la distance entre la sonde à effet Hall et l'aimant est de 2 mm, un champ magnétique de 2710 ± 160 G est observé. La Figure 2.29 représente les données d'aimantation pour chaque composition. En reportant la valeur de 2710 G en abscisse, on trouve une aimantation pour Syl 16 % 15 fois supérieure à celle de Syl 2 %. Bien que le matériau ne soit pas complètement saturé magnétiquement, il est assez difficile de s'en approcher davantage. Néanmoins, le couplage entre le champ magnétique externe et le moment magnétique du pilier doit être suffisant pour induire une déformation significative et contrer la résistance élastique du pilier.

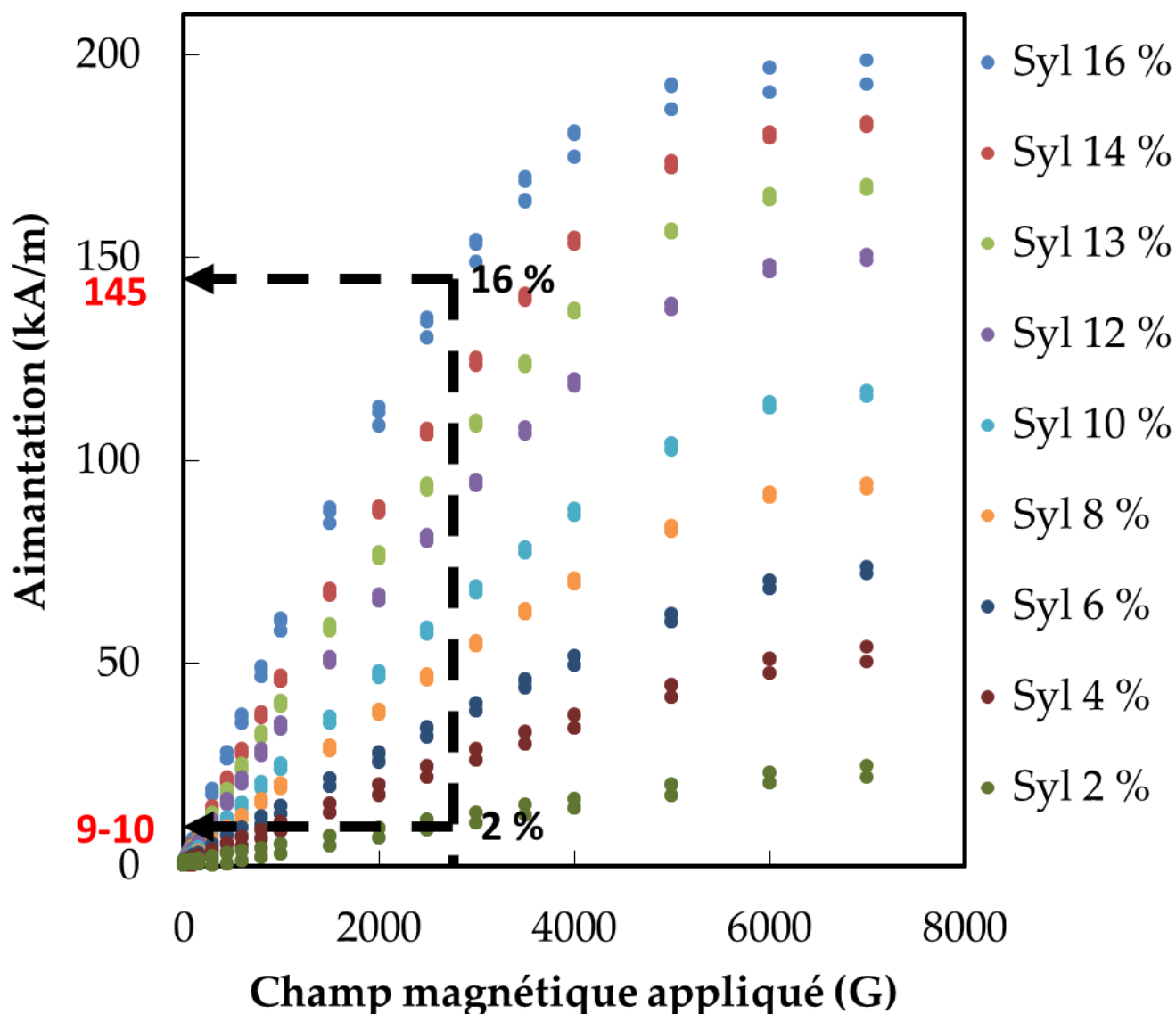


FIGURE 2.29 – Aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué pour les formulations Syl x %. Les flèches représentent les valeurs normalisées d'aimantation de Syl 2 % et Syl 16 % à $H = 2710$ G.

Il est donc clair que la fraction en particules magnétiques doit être maximale pour obtenir une réponse au champ magnétique satisfaisante. Pour éviter certaines contraintes de fabrication des surfaces, notamment un arrachement des piliers lors du démoulage, nous fixons l'épaisseur de la surface de piliers à 1 mm.

En approchant l'aimant à 1 mm de la surface, soit à 2 mm du sommet des piliers formulés avec du Syl 16 %, le champ magnétique appliqué est-il suffisant pour obtenir des déflexions de la part des piliers fabriqués précédemment ?

2.7 Etude de la déflexion des piliers

Les mesures de déflexion des piliers sous champ magnétique sont effectuées grâce à l'observation des piliers en microscopie optique pendant le passage d'un aimant sous les piliers. Afin d'avoir une distance constante entre l'aimant et le sommet des piliers pendant le mouvement de l'aimant, nous avons fait appel à Frédéric Gélébart (laboratoire PHENIX) qui a réalisé un support rotatif pour l'aimant. Se fixant sur le microscope optique (Figure 2.30), il permet de régler la distance entre l'aimant et la surface étudiée ainsi que la vitesse de l'aimant sous la surface. Le mouvement de l'aimant est rotatif sur un quart de tour, mais il est considéré comme quasi rectiligne sous les piliers observés par l'objectif du microscope optique puisque la surface d'étude est faible ($0,26 \text{ cm}^2$). Les piliers sont donc filmés pendant le mouvement de l'aimant sous la surface, avec la focale réglée sur le sommet des piliers avant le passage de l'aimant.

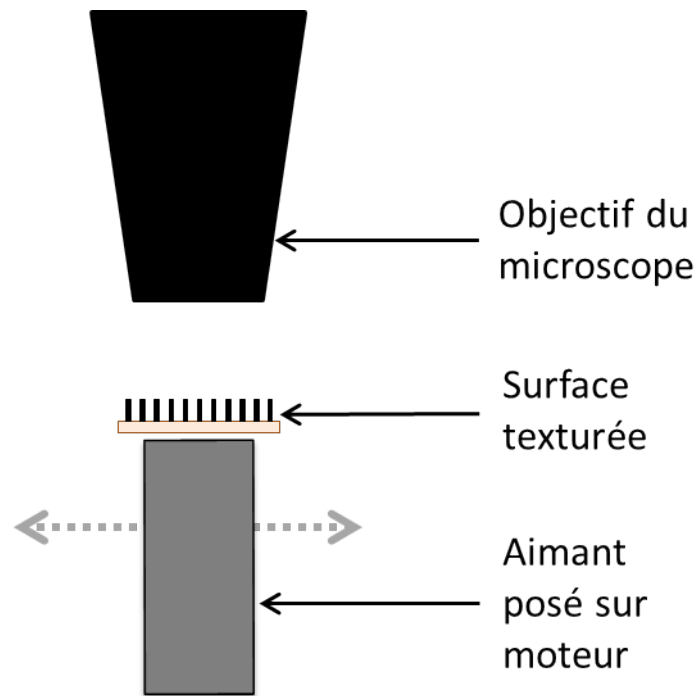


FIGURE 2.30 – Schéma illustrant le dispositif permettant la mesure de la déflexion des piliers sous champ magnétique

Durant toute l'étude, nous définissons la déflexion maximale du pilier comme l'écart maximal entre le centre du pilier au repos et le centre du pilier incliné au maximum. Deux protocoles de mesure sont possibles, qui conduisent au même résultat : La première méthode consiste à mesurer l'amplitude entre deux positions extrêmes du pilier, comme représenté Figure 2.31, et diviser ce résultat par deux.

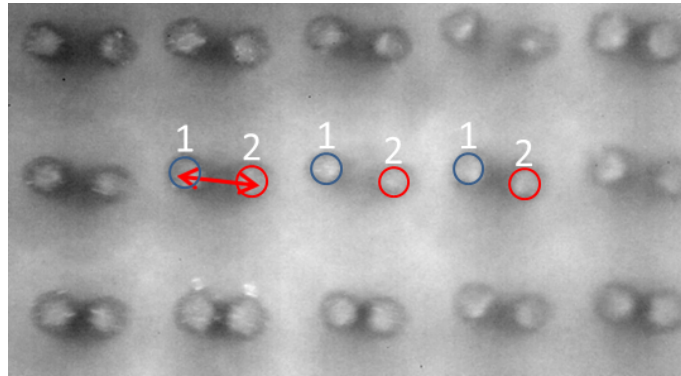


FIGURE 2.31 – Superposition de clichés de microscopie optique illustrant les positions maximales des piliers (1 et 2) lors du passage de l'aimant sous la surface C-Syl 14 %. La flèche rouge représente l'amplitude maximale de déflexion.

La deuxième méthode consiste à relever la position du pilier pendant tout son mouvement et en déterminer la valeur de déplacement maximal par rapport à la position au repos. Cette deuxième méthode est plus complète car elle permet de suivre le mouvement du pilier pendant le passage de l'aimant, comme représenté sur la Figure 2.32, où l'on peut voir les déflexions maximales des piliers lors du passage de l'aimant. Notons aussi que le mouvement des piliers n'est pas rectiligne mais plutôt elliptique.

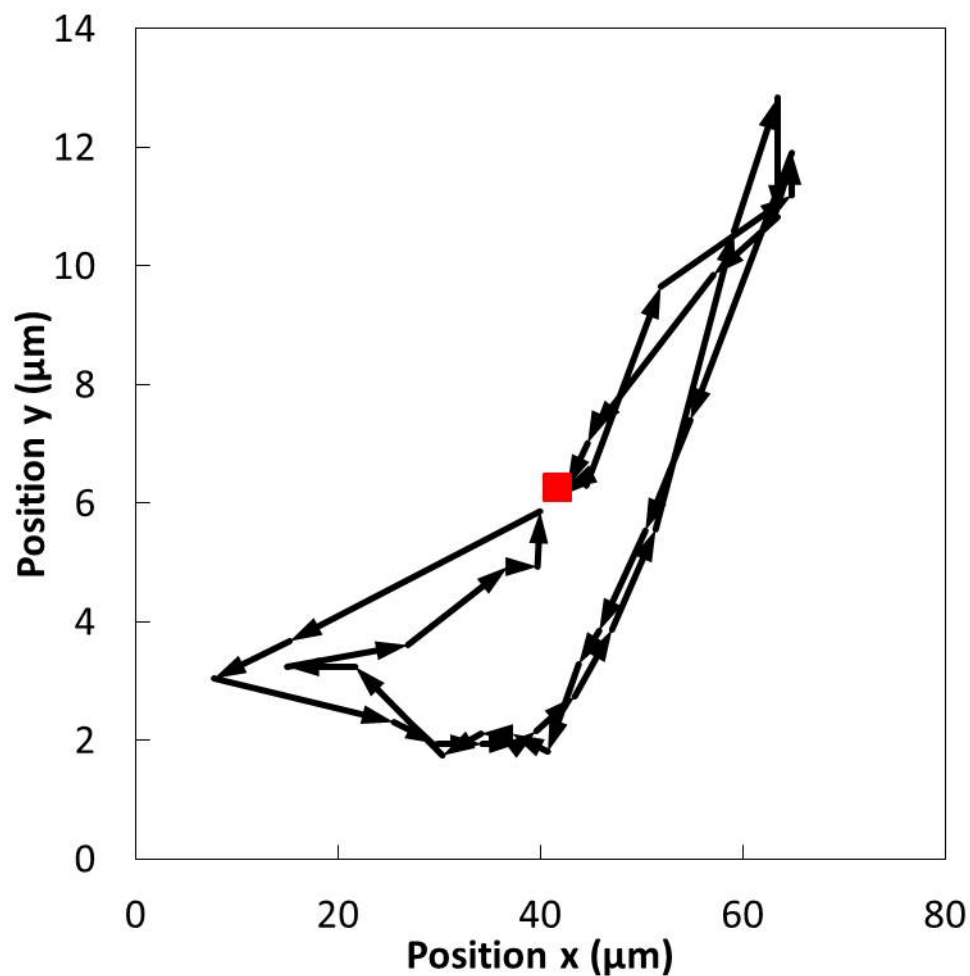


FIGURE 2.32 – Déplacement relatif du sommet du pilier lors du passage quasi-rectiligne de l'aimant sous la surface E-Syl 16 %. Le point rouge représente la position initiale du pilier lorsque le champ est nul.

La déflexion du pilier est aussi modulable en fonction de la position de l'aimant et de son mouvement : par exemple, la Figure 2.33 représente le mouvement en boucle du sommet du pilier lors d'un demi-passage de l'aimant : l'aimant vient sous la surface puis repart en sens inverse.

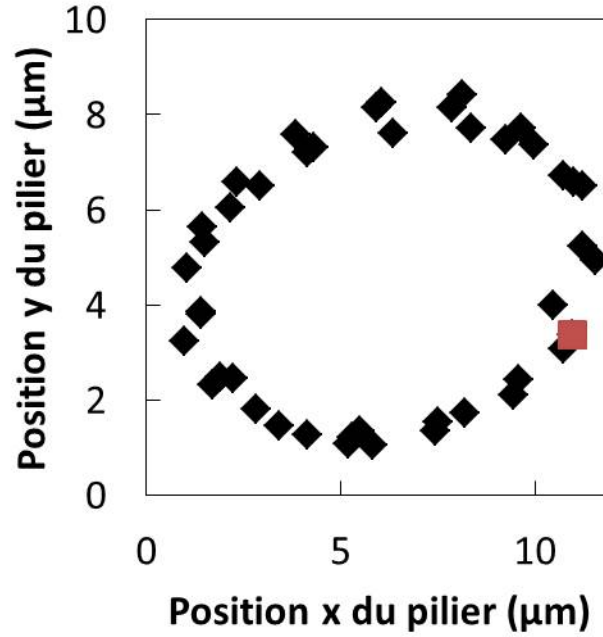


FIGURE 2.33 – Déplacement relatif du sommet du pilier lors d’un demi-passage quasi-rectiligne de l’aimant sous la surface J-Syl 16 %. Le point rouge représente la position initiale du pilier lorsque le champ est nul, et la double flèche décrit le mouvement du pilier.

En suivant l’une de ces deux méthodes, on obtient donc la déflexion maximale du pilier. Les mesures ainsi réalisées vont nous permettre d’étudier l’impact de la géométrie de surface, de la formulation du matériau et de la distance entre l’aimant et la surface sur la déflexion du pilier.

2.7.1 Impact de la géométrie de surface

Afin de connaître l’influence de la géométrie de surface sur les déflexions des piliers, ces dernières ont été mesurées en utilisant la même formulation pour toutes les surfaces, soit la formulation Syl 16 % ($E = 2,38 \text{ MPa}$). D’après la littérature, nous savons que le rapport d’aspect joue sur la déflexion, et plus précisément que la déflexion du pilier Δx dépend de la force appliquée à son sommet selon :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{3\pi E d^4}{64 h^3} \Delta x \quad (2.8)$$

Cependant, nous observons que cette équation ne représente pas les données de façon satisfaisante. Nous cherchons donc à faire ressortir une évolution explicable en représentant la déflexion de ces mêmes surfaces en fonction du rapport d’aspect et de la fraction de surface Figure 2.34.

Nous allons tout d’abord nous intéresser à la déflexion des piliers s’exprimant en fonction du rapport d’aspect (Figure 2.34 a.). On remarque que la tendance générale se définit

par l'augmentation de la déflexion avec le rapport d'aspect. De plus, l'évolution de la déflexion tend à suivre $(\frac{h}{d})^4$.

En effet, si on émet l'hypothèse que les particules magnétiques sont uniformément réparties dans le pilier, et que ce qui s'exerce sur le pilier est une distribution linéique de force magnétique latérale q (due à l'effet du gradient de champ sur chaque segment de pilier), alors la déflexion due à une force magnétique en bout de pilier s'exprime comme suit :

$$F = qh \quad (2.9)$$

A l'équilibre des forces magnétique et élastique, on a :

$$F = F_{\text{élastique}} \quad (2.10)$$

$$qh = \frac{3\pi E d^4}{64 h^3} \Delta x \quad (2.11)$$

$$\Delta x = cste * (\frac{h}{d})^4 \quad (2.12)$$

On obtient bien une évolution de la déflexion du pilier en fonction du rapport d'aspect, et la puissance quatrième semble bien représenter l'évolution observée, à deux exceptions près.

Par ailleurs, nous avons également représenté la déflexion en fonction de la fraction de surface sur la Figure 2.34 b. . De façon très surprenante, on observe un maximum autour de 26 μm , dont les géométries C et E sont proches.

Cette évolution s'explique par l'interaction des piliers voisins entre eux. En effet, lorsque la fraction de surface est faible, les piliers condensent les lignes de champ magnétique en formant un couplage entre les piliers, couplage augmentant lorsque la fraction de surface augmente : ceci entraîne une augmentation de la déflexion avec la fraction de surface. Cependant, au-delà d'une certaine fraction de surface limite, les piliers sont trop proches les uns des autres, ce qui entraîne une interaction répulsive entre ces derniers et amènent donc à une diminution de la déflexion d'autant plus importante que la fraction de surface augmente au delà de la limite. La fraction de surface limite paraît ici se situer autour de $\Phi_S = 11 \%$.

Deux géométries tendent à ne pas suivre cette évolution (A et H). Ces dernières possèdent une hauteur de pilier faible, critère non-compris dans le calcul de la fraction de surface. Ainsi les critères du rapport d'aspect et de la fraction de surface doivent être considérés ensemble pour comprendre l'évolution de la déflexion en fonction de la géométrie de surface.

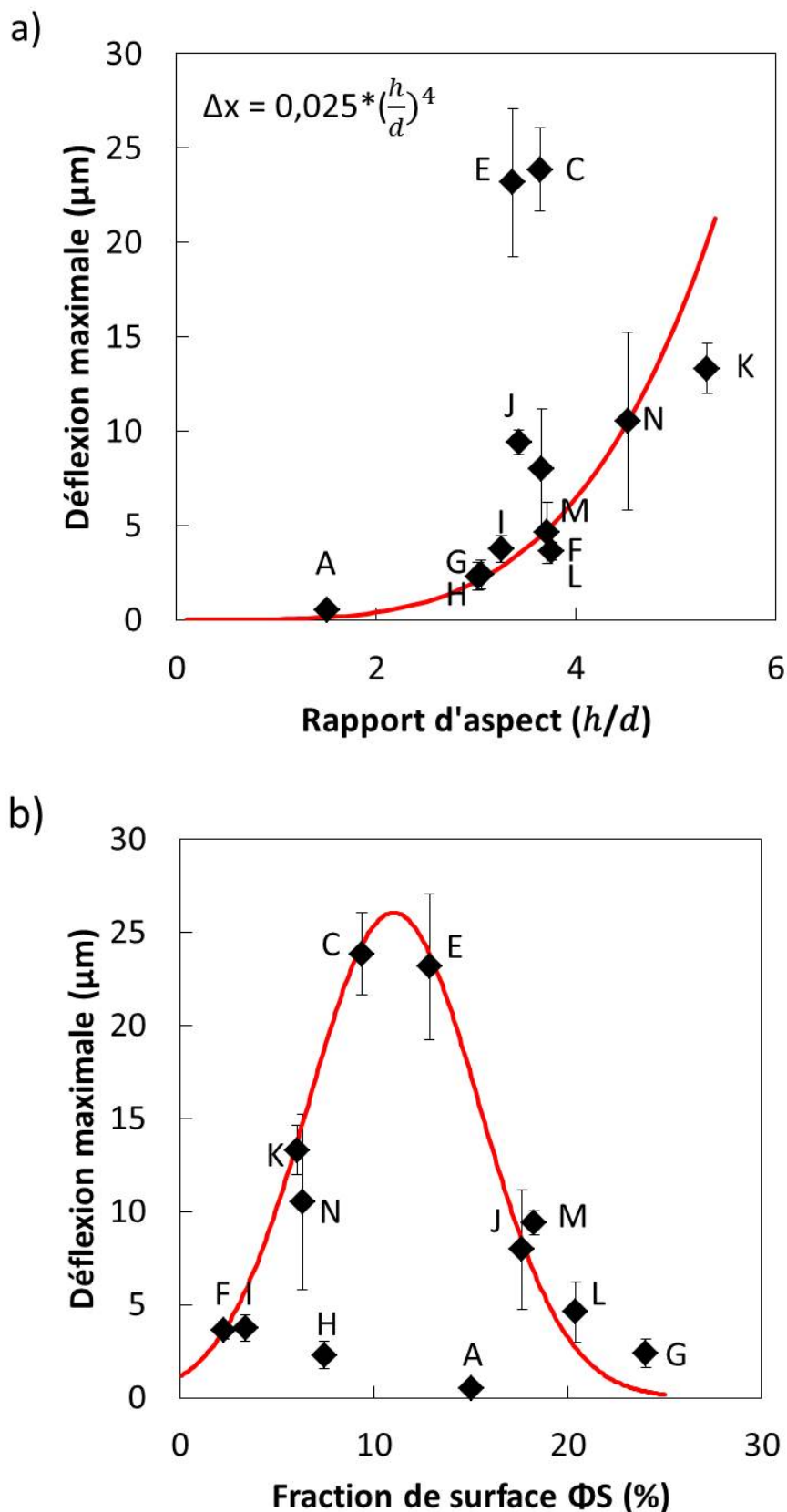


FIGURE 2.34 – a. Déflexion maximale des piliers en fonction du rapport d'aspect avec la formulation Syl 16 %. La courbe rouge qui suit l'évolution des points a pour équation $\delta x = 0,025\left(\frac{h}{d}\right)^4$. b. Déflexion maximale des piliers en fonction de la fraction de surface Φ_S avec la formulation Syl 16 %. La courbe rouge est un guide visuel.

De plus, les interactions magnétiques se manifestent plus directement sur certaines surfaces comme C-Syl 16 % et E-Syl 16 %. Ces dernières présentent des cas d'attraction entre certains piliers lors de leur mouvement, qui accroît ou diminue leur déflexion maximale (ces cas-ci n'ont pas été pris en compte dans les moyennes de déflexions étudiées précédemment). La Figure 2.35 représente une séquence de mouvement des piliers E-Syl 16 % lors du passage de l'aimant. On remarque que certains piliers subissent une déflexion beaucoup plus importante par l'attraction avec un autre pilier, alors que ce dernier se courbe dans le sens opposé à celui induit par le champ magnétique, étant attiré par le premier pilier. Sa déflexion maximale sera donc beaucoup plus faible.

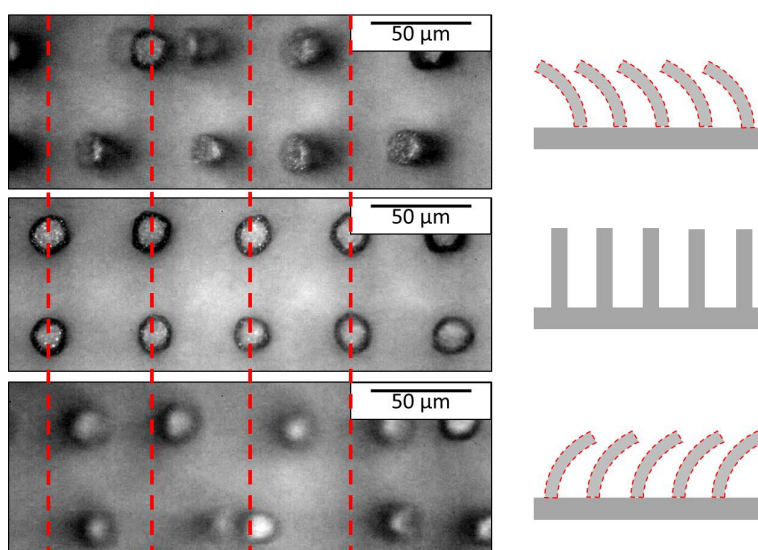


FIGURE 2.35 – Déflexion des piliers et attraction entre certains piliers. La déflexion maximale de certains piliers est exacerbée par cette attraction, ou amoindrie pour d'autres.

On peut donc conclure que chaque pilier crée son propre champ magnétique lorsqu'il est lui-même soumis à un champ magnétique. De plus, comme montré lors de l'étude des propriétés magnétiques des formulations, la formulation Syl 80 % ne possède pas de rémanence, aussi le champ magnétique créé par le pilier sera nul sitôt le champ magnétique retiré.

Deux aspects sont donc à prendre en compte pour optimiser la déflexion des piliers en fonction de la géométrie de surface : un critère propre au pilier qui est le rapport d'aspect et la fraction de surface constituant là un critère global de la surface. Nous retenons que les géométries présentant la déflexion la plus importante sont les géométries C et E, où le déplacement maximal du sommet sous champ magnétique est d'environ $23 \mu\text{m}$.

En conclusion de cette partie, nous avons vu que les géométries à retenir pour la suite sont les géométries C et E, dont les caractéristiques sont résumées sur la Figure 2.36.

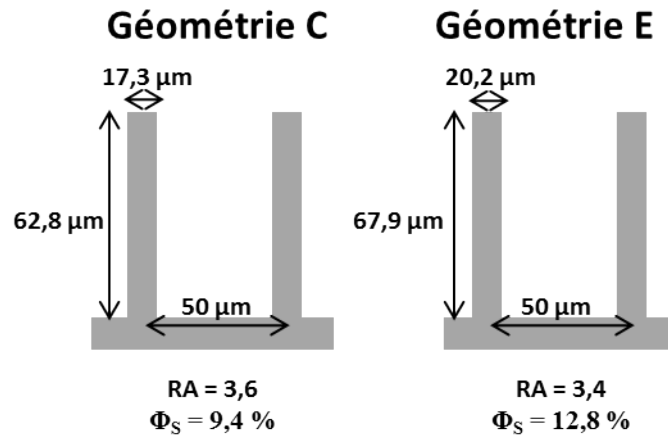


FIGURE 2.36 – Schéma résumant les caractéristiques des géométries C et E

Nous allons maintenant présenter une dernière manifestation du couplage magnétique entre piliers souples : le chaînage.

2.7.2 Cas original : piliers chaînés

Certaines géométries créées par photolithographie, comme la géométrie R, présentent une caractéristique particulière de par leur faible distance interpiliers ($\lambda = 30 \mu\text{m}$) et le fort rapport d'aspect des piliers ($RA = 3,7$). Sur une surface R-Syl ($E = 2,38 \text{ MPa}$), lorsque les piliers sont soumis à un champ magnétique, ils fléchissent et se chaînent avec les piliers voisins. La géométrie de surface est donc fortement modifiée lorsque les piliers se chaînent. Il est intéressant de noter que le chaînage peut être contrôlé par le champ appliqué : en effet, suivant la position de l'aimant sous la surface, le nombre de piliers chaînés ensemble peut être contrôlé, comme on peut le voir Figure 2.37.

Ce cas original n'a pas été abordé lors des études de mouillage, mais ceci demeure une perspective intéressante à étudier par la suite. Pour la suite, nous allons nous intéresser à la formulation des surfaces de géométrie C pour déterminer sur laquelle les piliers subissent la plus forte déflexion.

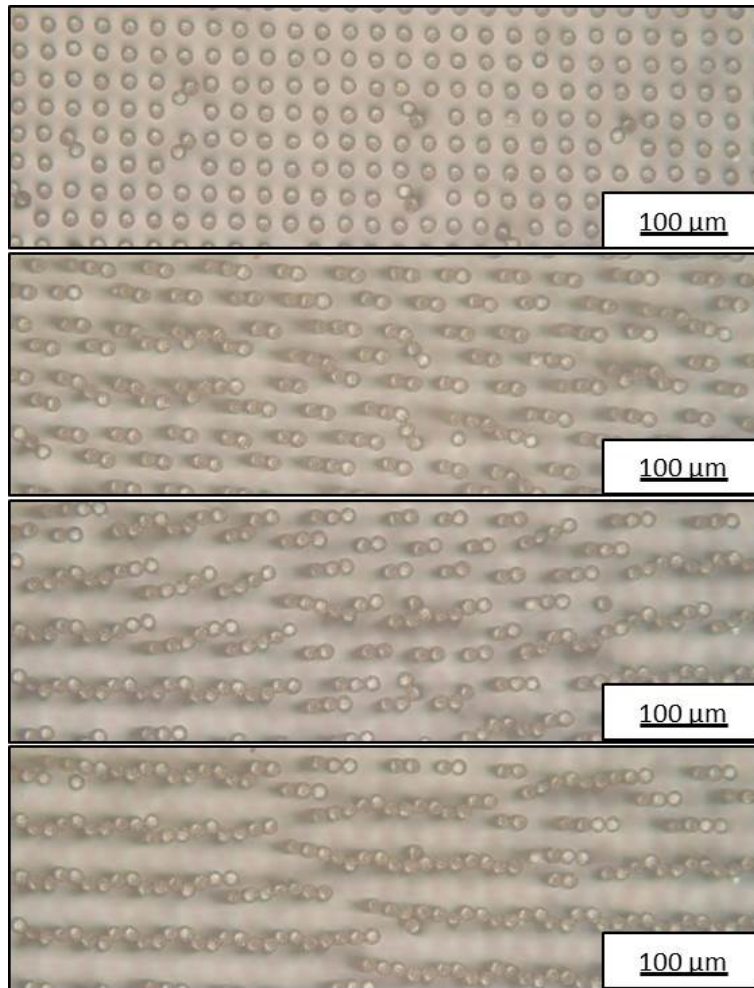


FIGURE 2.37 – Chaînage croissant des piliers lorsque l'arête de l'aimant se rapproche des piliers sur la surface R-Syl 16 %.

2.7.3 Impact de la formulation du matériau

Nous allons tout d'abord étudier la déflexion en fonction de la fraction massique en particules magnétiques. Puis nous analyserons la déflexion en fonction du module d'Young du matériau.

Afin de connaître l'influence de la proportion en particules magnétiques dans les piliers sur leur déflexion, ces mesures ont été effectuées sur des formulations de Sylgard184 (9 : 1) en faisant varier la fraction en particules magnétiques de 0 à 16 % sur la géométrie C, géométrie où la déflexion est la plus importante d'après la dernière étude. Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie traitant des propriétés visco-élastiques des formulations, le module d'Young ne dépend pas de la fraction volumique en particules dans ce cas-ci : l'étude ne comporte donc qu'un paramètre variable, soit la fraction en particules magnétiques.

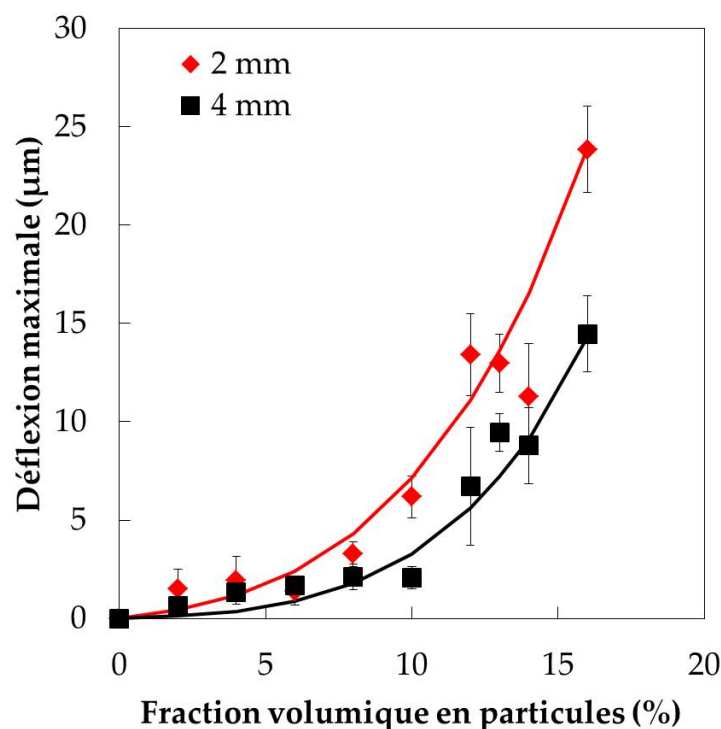


FIGURE 2.38 – Graphique représentant la déflexion maximale des piliers en fonction de la fraction volumique en particules magnétiques dans le cas de la géométrie C.

Le graphique de la Figure 2.38 représente la déflexion maximale des piliers en fonction de la fraction massique en particules dans la formulation. Nous comparons également ces déflexions à deux distances différentes entre l'aimant et le haut de la surface. En premier lieu, on remarque que la déflexion maximale des piliers augmente quand la fraction massique en particules magnétiques augmente, avec une évolution en exponentielle compressée. De plus, la déflexion est moindre quand la distance entre l'aimant et la surface est plus importante.

Cette dernière observation est en accord avec ce que nous avons conclu dans la partie traitant de l'étude des propriétés magnétiques des formulations (section 2.6), puisque nous avons vu que le champ magnétique soumis par l'aimant diminue avec la distance entre ce dernier et la surface étudiée : 2710 G pour une distance de 2 mm et 1820 G pour une distance de 4 mm. Ceci diminue le couple créé par le champ sur les piliers puisque le signal diminue de 70 à 45 % du signal à saturation.

Nous avons donc vu que la déflexion maximale des piliers augmente avec la fraction massique en particules. Ceci est également en accord avec ce que nous avons conclu lors de l'étude des propriétés magnétiques des formulations.

Nous allons maintenant comparer pour une même fraction en particules magnétiques différentes formulations avec la géométrie C. La fraction en particules choisie pour cette étude est de 10 % car c'est la fraction maximale pouvant être atteinte avec les formulations en Ecoflex. Le graphique sur la Figure 2.39 représente la déflexion maximale observée en fonction du module d'Young. La conclusion est que les piliers dont la formulation possède le module d'Young le plus élevé, soit Syl 10 % ($E = 2090 \text{ kPa}$), ont la déflexion la plus

forte. Cependant, on observe tout de même que la déflexion de piliers ayant un module d'Young très faible (Eco30 1 : 3 10 %, $E = 152$ kPa et Eco50 1 : 1 10 %, $E = 205$ kPa) est plus élevée que pour celle avec un mélange Sylgard-Ecoflex (Syl-Eco 3 : 1 10 %, $E = 1310$ kPa).

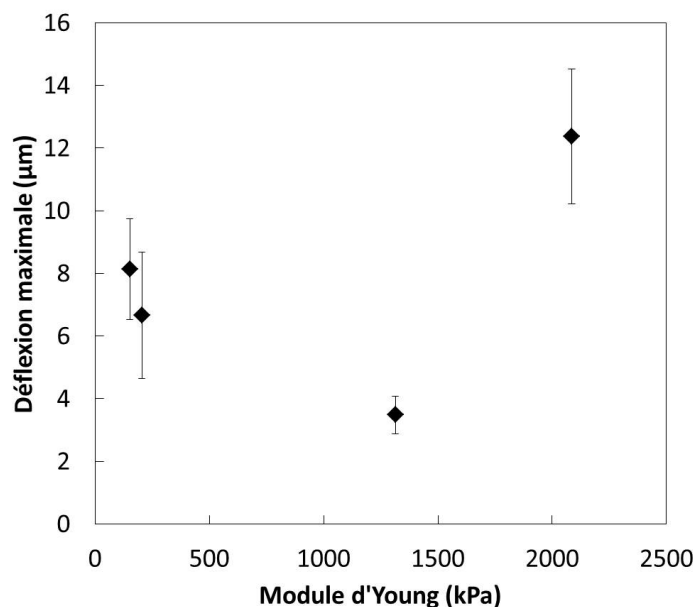


FIGURE 2.39 – Déflexion maximale des piliers en fonction du module d'Young des piliers, avec une fraction volumique en particules de 10 % dans le cas de la géométrie C.

La force magnétique est ici constante. La diminution du module d'Young, induisant logiquement une augmentation de la déflexion d'après l'équation 2.8, ne permet pas d'expliquer cette évolution observée sur la Figure 2.39, puisque cette tendance ne se produit pas. Les piliers possédant un module d'Young très faible fléchissent moins que ceux possédant un module d'Young très élevé. De plus, la surface combinant le Sylgard et l'Ecoflex (module d'Young moyen) montre des piliers avec une déflexion très faible. De fait, le manque d'informations sur la composition des produits Ecoflex et Sylgard est à l'origine de cette incapacité à formuler une explication de ce phénomène. Il est possible que les particules de silice contenues dans l'Ecoflex jouent un rôle. Retenons toutefois que la surface C-Syl 10 % possède ici les piliers avec la déflexion la plus grande.

Nous pouvons encore aller plus loin dans la recherche des piliers possédant la plus grande déflexion. Nous avons pour l'instant vu que la surface la plus intéressante pour cette géométrie est donc C-Syl 16 %. Nous avons donc comparé des surfaces formulées avec des modules d'Young différents mais où la fraction en particules magnétiques est maximale pour la formulation donnée.

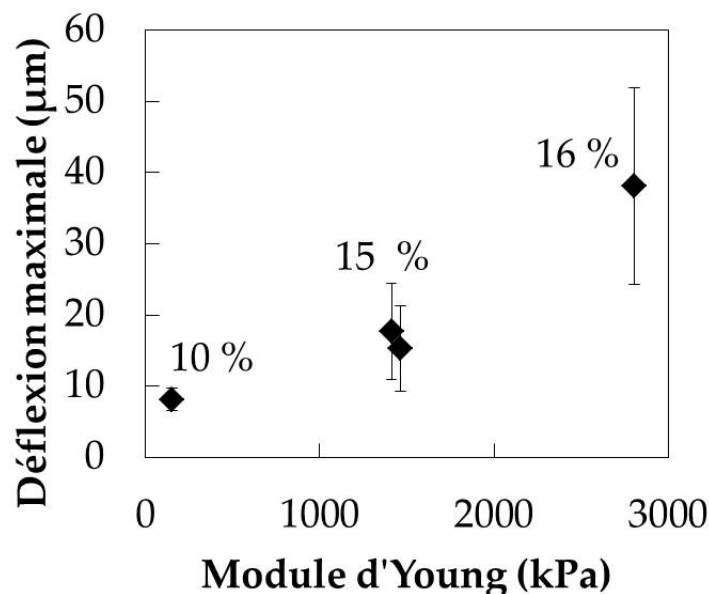


FIGURE 2.40 – Déflexion maximale des piliers de géométrie C en fonction du module d’Young. Toutes ces formulations possèdent la fraction maximale en particules (indiquée à côté des points) pouvant être incorporée à l’intérieur.

Le graphique Figure 2.40 représente la déflexion maximale des piliers de géométrie C en fonction du module d’Young, avec une fraction massique maximale en particules incorporée. On remarque que la déflexion augmente avec le module d’Young et la fraction massique en particules. Nous confirmons une fois de plus que la déflexion maximale des piliers est observée pour la surface C-Syl 16 %. Cette surface (et cette formulation) sera donc celle étudiée dans le chapitre traitant de l’étude du mouillage d’une surface soumis à un champ magnétique. Nous avons également pu voir que la surface E-Syl 16 % présentait une déflexion importante, c’est pourquoi le mouillage sera également étudié sur cette dernière surface.

En bilan de cette section, nous avons pu observer que deux critères géométriques sont à prendre en compte pour expliquer l’évolution de la déflexion de piliers : le rapport d’aspect et la fraction de surface. De plus, nous avons confirmé que la fraction massique la plus élevée en particules magnétiques conduisait à la déflexion la plus grande. Enfin, nous avons retenu que le PDMS commercial Sylgard184 permettait d’obtenir les déflexions les plus importantes.

Une question se pose concernant les différentes formulations et les compositions inconnues des produits bruts commerciaux : le mouillage va-t-il être impacté par la formulation des piliers ?

2.8 Mouillage de surfaces planes

Afin de s’affranchir d’une possible variation de la chimie du matériau en fonction de sa formulation, nous avons mesuré les angles de contact moyen de surfaces sans texturation avec les différentes formulations utilisées ici. Les résultats sont présentés Figure 2.41, où

la barre d'erreur représente l'hystérèse pour chaque surface.

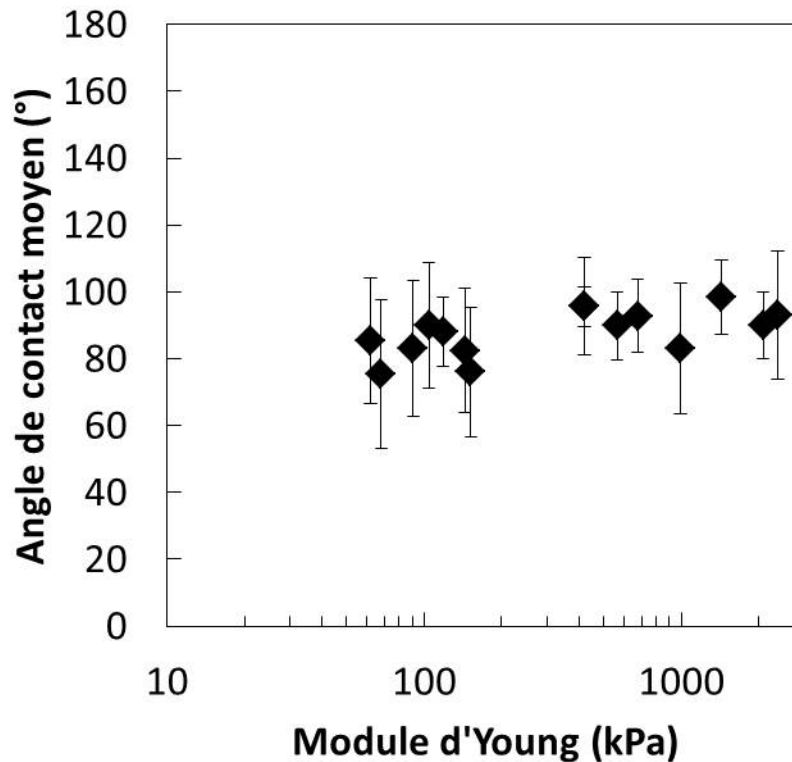


FIGURE 2.41 – Angle de contact moyen des surfaces plates en fonction du module d'Young. La barre d'erreur de chaque point représente l'hystérèse de chaque surface.

On observe donc que les valeurs de θ_{moyen} sont constantes dans les limites de la précision de la mesure, quelle que soit la formulation utilisée : la formulation n'a donc pas d'impact sur une possible variation de l'angle de contact.

En conclusion, nous avons réalisé des surfaces de géométrie contrôlée (17 géométries) avec des fractions de surface et des rapports d'aspect très variés. Nous avons réalisé près de 30 formulations différentes de PDMS, avec une fraction en particules et un module d'Young variés, et choisi un support de piliers identique pour toutes les formulations, soit Syl ($E = 2,38$ MPa). Les propriétés visco-élastiques et magnétiques des formulations ont été étudiées, ainsi que la déflexion des piliers soumis à un champ magnétique. Cette déflexion a été étudiée en profondeur en faisant varier la géométrie du réseau de piliers, la formulation des piliers et la distance entre l'aimant et la surface. Enfin, nous avons montré que la formulation du matériau n'impacte pas l'angle d'Young de la surface.

La Figure 2.42 recense les différents paramètres de la surface maîtrisés afin de réaliser notre étude de mouillage. En effet, lors de l'étude du mouillage sous champ magnétique, nous allons nous concentrer sur deux surfaces ayant montré leur potentiel

en matière de déflexion, c'est-à-dire C-Syl 16 % et E-Syl 16 %, et les soumettre à un champ magnétique dont $H = 2710 \text{ G}$.

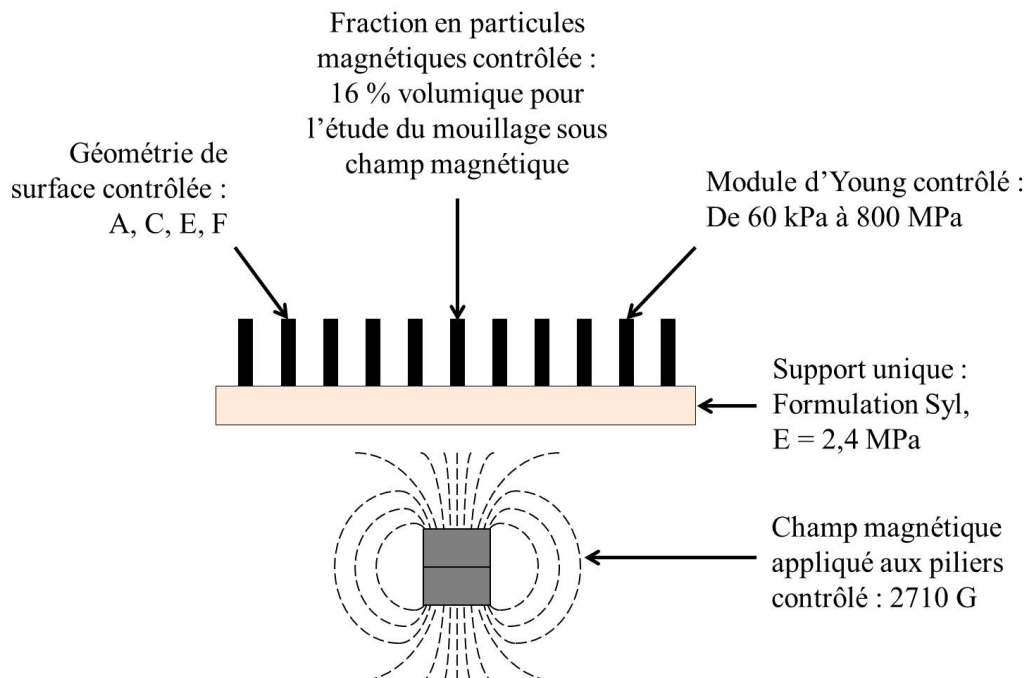


FIGURE 2.42 – Bilan du chapitre.

Dès lors, nous allons maintenant nous concentrer sur l'étude du mouillage des piliers créés ici sans application d'un champ magnétique. Ce mouillage sera étudié en fonction de la géométrie de surface mais également en fonction du module d'Young des piliers, où l'étude sera concentrée sur les surfaces de géométrie A, C et F.

Chapitre 3

Etude du mouillage de piliers élastomères

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la fabrication de surfaces de piliers en PDMS. Notre but étant d'obtenir un mouvement des piliers par l'action d'un champ magnétique, nous avons d'une part cherché à optimiser la mobilité des piliers par la mise au point de la géométrie et de l'élasticité du matériau, d'autre part à y inclure des particules magnétiques.

Nous allons maintenant nous intéresser au mouillage des surfaces ne comportant pas de particules magnétiques. Comme ces surfaces sont composées de piliers élastomères, nous souhaitons savoir dans quelle mesure on retrouve les propriétés de mouillage classiquement observées sur des piliers rigides, et si des spécificités dues aux propriétés visco-élastiques apparaissent. Nous allons alors nous intéresser à l'évolution des caractéristiques de mouillage des surfaces en fonction de leur géométrie (section 3.1), en comparant nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature pour des piliers rigides, puis nous étudierons l'impact du module d'Young des piliers sur leur mouillage (section 3.2).

3.1 Mouillage en fonction de la géométrie de surface

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux 17 géométries différentes (A à P et R) caractérisées dans le chapitre précédent, en nous concentrant sur une seule formulation par géométrie, c'est-à-dire la formulation Syl ($E = 2,38$ MPa). Nous retirons la géométrie Q de l'étude, car la taille de la surface exploitable est trop faible pour effectuer des mesures d'angles de contact ($< 0,5$ cm²). Ainsi étudierons-nous l'évolution des caractéristiques de mouillage des surfaces en fonction de la fraction de surface.

3.1.1 Effet de la fraction de surface sur le mouillage

Nous observons l'évolution des angles de contact en fonction de la fraction de surface, en mesurant les angles d'avancée et de reculée de chacune des surfaces lors d'une séquence de gonflement-dégonflement de la goutte avec le tensiomètre KRÜSS DSA 100, selon la méthode détaillée dans l'annexe C.1. Le graphique présenté Figure 3.1 détaille les angles

d'avancée et de reculée de chacune des surfaces fabriquées avec la formulation Syl en fonction de la fraction de surface. De plus, les mesures d'angles de reculée de piliers rigides en silice, présentées par Gauthier *et al.* [203], sont ajoutées par volonté de comparaison avec nos résultats.

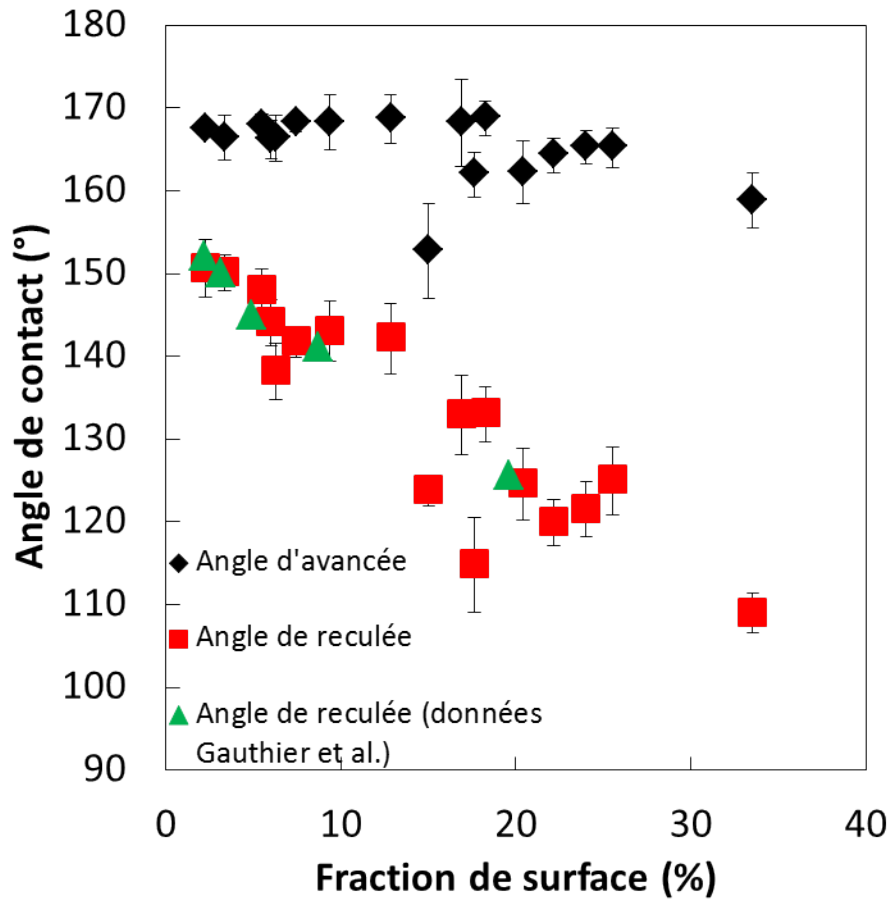


FIGURE 3.1 – Angles d'avancée (losanges noirs) et de reculée (carrés rouges) en fonction de la fraction de surface (géométries A à P et R, avec le module d'Young $E = 2,38$ MPa) et comparaison avec les mesures d'angles de reculée (triangles verts) effectuées sur des piliers rigides (données provenant de Gauthier *et al.* [203]).

On remarque que l'angle d'avancée est le même pour toutes les surfaces, quelle que soit la fraction de surface, avec une valeur se situant autour de 170° , et que l'angle de reculée diminue lorsque l'on augmente la fraction de surface¹.

Les valeurs obtenues pour les angles de reculée sont d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus par Gauthier *et al.* [203]. De même, les résultats globaux sont en accord avec la littérature pour des surfaces superhydrophobes [45, 60, 113, 189].

1. Une autre méthode pour mesurer θ_r et θ_a consiste à incliner la surface avec la goutte déjà déposée dessus, puis à mesurer les angles de contact à l'avant et à l'arrière de la goutte juste avant le glissement de la goutte d'eau sur la surface, angles qui correspondent aux angles d'avancée et de reculée respectivement. Ces mesures ont été effectuées par Kévin Dos Santos (stagiaire en deuxième année de master au laboratoire PHENIX) sur une partie des surfaces étudiées précédemment, et les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus au tensiomètre avec la technique de gonflement-dégonflement.

Une explication possible pour cette évolution des angles de contact en fonction de la fraction de surface est donnée pour la reculée par Reyssat et Quéré [89] et pour l'avancée par Dubov *et al.* [189], qui se sont basés sur la théorie de piégeage de la ligne triple (section 1.3) sur des surfaces modèles. Ainsi, ces modèles montrent que si la fraction de surface augmente, l'angle de reculée diminue et l'angle d'avancée reste constant [39, 89].

Nous nous sommes intéressés en particulier à ces modèles car ils mettent en avant l'élasticité de la ligne triple, sous l'hypothèse que les piliers sont indéformables. Dans notre étude, ce n'est pas le cas : il faut donc prendre en compte l'élasticité des piliers. En effet, on peut s'attendre à ce qu'elle compense en partie l'élasticité de la ligne triple lors du retrait de la goutte, puisque les forces capillaire et élastique du pilier sont dans la même direction mais de sens opposés, comme représentées Figure 3.2.

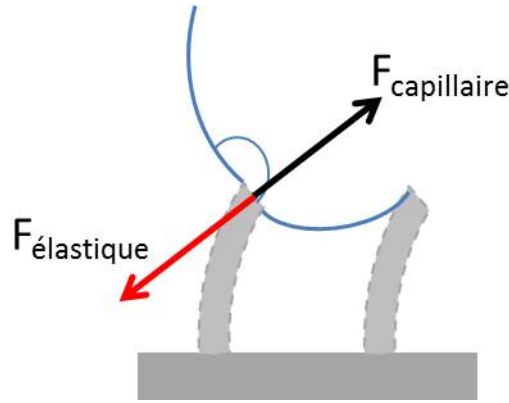


FIGURE 3.2 – Représentation des forces capillaire et élastique du pilier en présence lors du mouillage de la surface.

D'après la formule classique de la déflexion d'une poutre et la composition des raideurs de deux ressorts en série, on peut prendre en compte cette élasticité en définissant une constante élastique K , dont la complaisance est définie comme la somme des complaisances de la tension de la ligne k et de l'élasticité du pilier k' . Il convient donc d'ajouter l'élasticité du matériau k' à l'élasticité de la ligne triple dans notre cas, soit :

$$\gamma(1 + \cos \theta_r) = \frac{1}{2} n \frac{(wd)^2}{K} \quad (3.1)$$

où

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k'} \quad (3.2)$$

$$k' = \frac{3}{4} \pi E \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^4}{h^3} \quad (3.3)$$

avec k donné par l'équation 1.14.

Si l'on applique cela à deux des surfaces étudiées (C-Syl et F-Syl), on obtient les résultats suivants (Tableau 3.1) :

Paramètres	Surface C-Syl	Surface F-Syl
h (μm)	62,8	31,8
d (μm)	17,3	8,5
λ (μm)	50	50
θ_0 ($^\circ$)	93,2	93,2
θ_0 (rad)	1,63	1,63
ϕ_S (%)	9,4	2,3
γ (mN/m)	72	72
E (MPa)	2,38	2,38
k (N/m)	0,28	0,17
k' (N/m)	0,13	0,06
K (N/m)	0,09	0,04

Tableau 3.1 – Calcul des constantes de raideur des surfaces C-Syl et F-Syl.

On remarque tout d'abord que l'élasticité des piliers est du même ordre de grandeur que l'élasticité de la ligne. Ainsi, la prise en compte de l'élasticité des piliers diminue la raideur K . La goutte doit donc franchir une barrière d'énergie élastique moins importante pour déplacer le front de la ligne triple ($E_{el} = \frac{1}{2}K(\lambda - d)^2$). De plus, il est à noter que $k' < k$, ce qui signifie que le pilier est plus complaisant que la ligne triple. On pourrait donc potentiellement s'attendre à ce que le dé mouillage induise un fléchissement des piliers au moment de la reculée.

Les résultats de la Figure 3.1 sont présentés différemment sur la Figure 3.3 en représentant $1 + \cos \theta_r$ en fonction de la fraction de surface Φ_S . Les données sont de nouveau comparées à celles obtenues avec des piliers rigides en silice par Gauthier *et al.* [203].

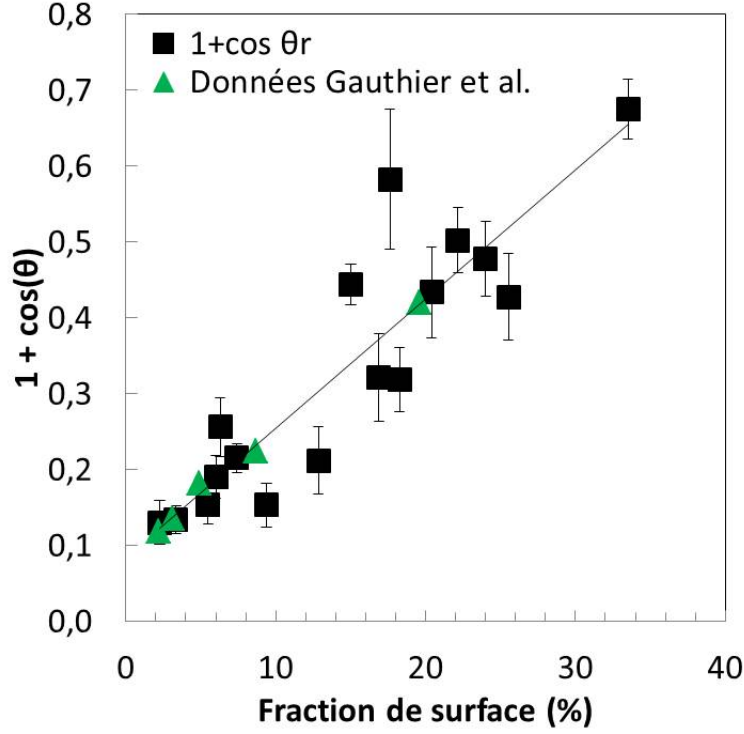


FIGURE 3.3 – Graphique représentant $1 + \cos \theta_r$ (carrés noirs) en fonction de la fraction de surface Φ_S et comparaison avec les mesures de $1 + \cos \theta_r$ (triangles verts) effectuées sur des piliers rigides (données provenant de Gauthier *et al.* [203]).

On remarque que $1 + \cos \theta_r$ augmente linéairement (en prenant en compte les barres d'erreur) en fonction de la fraction de surface. Ceci semble en accord avec la loi de Cassie-Baxter :

$$1 + \cos \theta_r = \Phi_S(1 + \cos \theta_{r0}) \quad (3.4)$$

avec θ_{r0} l'angle de reculée sur une surface plate non-texturée de même formulation. Comme l'étude porte sur des surfaces de même formulation, alors θ_0 reste constant, il est donc normal de retrouver une augmentation linéaire entre la fraction de surface et $1 + \cos \theta_r$. Cependant, le coefficient de pente obtenu reste éloigné de celui obtenu théoriquement : $0,013$ avec $\theta_{r0} = 74 \pm 2^\circ$ au lieu de $0,017$, qui correspondrait à un angle de $44,8^\circ$.

Il est à noter également que la régression linéaire ne coupe pas les axes à l'origine. Ceci est expliqué par Rivetti *et al.* [92] en regardant la dissipation de l'énergie de la ligne triple à faible fraction de surface. En effet, pour Φ_S proche de zéro, la valeur de l'énergie de dépiégeage est dominée par un terme de piégeage en $\Phi_S \ln(\Phi_S^{-1})$, comme proposé par Joanny et de Gennes [39] : ce terme, prenant une valeur singulière pour une fraction de surface nulle, domine la relation de proportionnalité attendue par la loi de Cassie. Lorsque la fraction de surface augmente, ce terme de premier ordre se retrouve dominé par les termes d'ordre plus élevés, et la dépendance linéaire de l'énergie de dépiégeage en fonction de Φ_S est retrouvée, mais avec un préfacteur qui n'est pas celui de la loi de Cassie.

En outre, comme on vient de la voir, les valeurs obtenues pour $1 + \cos \theta_r$ sont parfaitement en accord avec les valeurs issues de la littérature (Gauthier *et al.* [203]). Il est

intéressant de remarquer que l'évolution des valeurs des angles de reculée pour des piliers rigides ou élastiques sont identiques, et que leurs valeurs se superposent : l'angle θ_0 est identique pour les matériaux des piliers rigides (silice) et élastiques (PDMS). Il ne semble pas y avoir de forte incidence de l'élasticité des piliers sur θ_r , mais nous étudierons plus en détail cet aspect dans la section 3.2.

Nous allons nous intéresser maintenant à une autre caractéristique du mouillage, *i.e.* l'angle de glissement α . Tout comme pour les mesures d'angles de contact, les mesures sont effectuées sur des surfaces de formulation Syl (E = 2,38 MPa) de différentes fractions de surface ($\Phi_S = 2,3$, 9,4 et 15,0 %). Une goutte d'eau d'un volume donné (variant de 1 à 50 μl) est déposée sur la surface étudiée, puis cette dernière est inclinée jusqu'à observer le glissement de la goutte sur la surface : l'angle de glissement α est alors atteint. L'évolution des valeurs d'angle de glissement est observée en fonction du volume de goutte pour les différentes fractions de surface. Ces mesures nous démontrent que la fraction de surface modifie l'angle de glissement, ce qui est en accord avec la littérature, à savoir que la valeur de l'angle de glissement diminue avec la fraction de surface pour un volume donné. En effet, le glissement se produit quand la force de gravité devient supérieure à la force capillaire [44, 45, 128], soit :

$$mg \sin \alpha > R\gamma(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (3.5)$$

où R est le rayon de la ligne triple.

Cette inéquation révèle que l'hystérèse joue un rôle prédominant dans le glissement : plus l'hystérèse est faible, plus la goutte glisse à un angle d'inclinaison de la surface faible pour un volume donné. Bien évidemment, l'angle de glissement diminue avec l'augmentation du volume de la goutte (donc de sa masse). Nous avons montré précédemment que plus la fraction de surface est faible, plus l'hystérèse est faible, car l'adhésion entre la goutte et les piliers diminue : on peut donc en conclure que l'angle de glissement diminue avec la fraction de surface.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que le mouillage des piliers suit en partie la loi de Cassie, même si ces piliers sont élastiques. De plus, l'évolution du mouillage en fonction de la fraction de surface est identique pour des piliers élastiques (de module E = 2,38 MPa) ou rigides. Cependant, il est à noter que la raideur du pilier est inférieure à celle de la ligne triple, ce qui devrait induire une déformation du pilier pendant le démouillage. Nous pouvons donc nous demander, à géométrie fixée mais à complaisance variable, ce qu'il adviendrait de la variation de ces angles de contact. Cette question sera étudiée dans la section 3.2.

Pour finir cette section, nous allons maintenant nous intéresser à la stabilité de l'état Cassie sur des piliers élastiques de fraction de surface différentes pendant l'évaporation d'une goutte.

3.1.2 Stabilité de l'état Cassie-Baxter

A travers cette étude, nous nous intéressons à l'évolution du mouillage de ces surfaces pendant l'évaporation d'une goutte à l'aide d'un goniomètre. Pour ce faire, nous déposons

une goutte d'eau sur chaque surface et suivons son évaporation en prenant des clichés de la goutte d'eau périodiquement. Chaque image nous permet de mesurer les angles de contact à gauche et à droite de la goutte.

Dans la partie précédente, nous avons vu que la fraction de surface jouait un rôle majeur dans le comportement de mouillage de la surface. Nous allons ici nous concentrer sur les surfaces sur lesquelles nous avons déjà calculé la complaisance, soit C-Syl ($\Phi_S = 9,4\%$) et F-Syl ($\Phi_S = 2,3\%$) qui possèdent une formulation identique (Syl, $E = 2,38\text{ MPa}$).

La Figure 3.4 présente des clichés de la goutte d'eau au cours de l'évaporation de la surface C-Syl à des volumes donnés, indiqués sur chaque image.

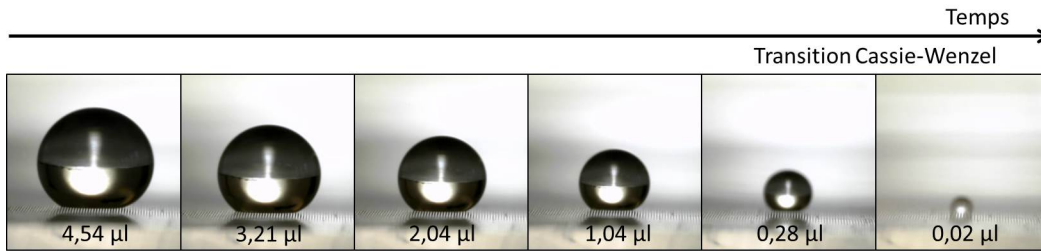


FIGURE 3.4 – Angles de contact (côté gauche et droit de la goutte) lors du dé mouillage pour la surface C-Syl ($\Phi_S = 9,4\%$, $E = 2,38\text{ MPa}$) : la transition Cassie-Baxter intervient pour $0,02\text{ }\mu\text{L} < V < 0,28\text{ }\mu\text{L}$.

Sur les photographies d'évaporation de la goutte, on remarque que cette dernière reste en état Cassie jusqu'à un volume de goutte très faible. En effet, on observe facilement les rangées de piliers sous la goutte d'eau, symbole de stabilité en état Cassie, jusqu'à $V = 0,02\text{ }\mu\text{L}$, où la goutte se retrouve empalée dans les piliers, et donc en état Wenzel. Cette grande stabilité s'explique par une fraction de surface ($\Phi_S = 9,4\%$) suffisamment élevée pour soutenir la goutte d'eau sur un nombre important de piliers et garder la pression de Laplace faible.

Les mesures d'angles de contact des côtés gauche et droit de la goutte sont représentées par leur moyenne sur la Figure 3.5. Chaque extrémité de la barre d'erreur représente les valeurs d'angles à gauche et à droite de la goutte. Les volumes de goutte sont calculés en considérant la goutte comme une sphère à laquelle on retire une calotte sphérique. Il suffit donc de mesurer la hauteur et le diamètre de la goutte sur chaque image afin d'avoir une valeur approchée du volume de la goutte V à un instant donné, en calculant :

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} - \frac{\pi a^3}{3}(3R - a) \quad (3.6)$$

avec a la hauteur de la calotte et R le rayon de la goutte.

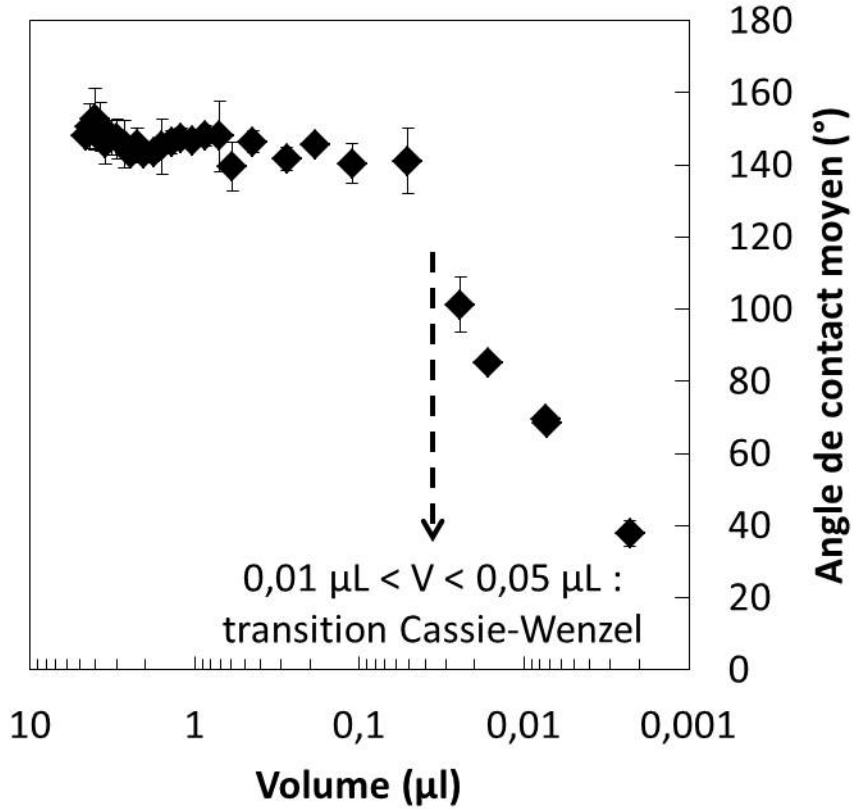


FIGURE 3.5 – Angle de contact moyen en fonction du volume de goutte lors du démoillage pour la surface C-Syl. La chute de la valeur de l’angle de contact correspond à la transition pour la goutte de l’état Cassie-Baxter (état fakir) à l’état Wenzel (goutte empalée).

Les mesures d’angles de contact présentées ici démontrent bien que la goutte reste en état Cassie jusqu’à une aire de contact très faible entre les piliers et la goutte. De plus, les valeurs des angles de contact restent stables pendant toute cette période, puisque pendant l’évaporation, le volume diminue et entraîne un déplacement de la ligne par dépiégeage pour conserver un angle de contact supérieur à l’angle de reculée. Lorsque le volume de la goutte devient trop faible et que la surface de contact entre la goutte et les piliers devient trop réduite, la pression de Laplace est trop importante, ce qui conduit à l’empalement de la goutte dans les piliers : on atteint donc l’état Wenzel. Dès lors, l’angle de contact chute car le volume de la goutte se réduit sans changer l’aire de contact entre la goutte et la surface : la ligne triple reste piégée pendant la fin de l’évaporation de la goutte.

Il est possible de calculer l’angle de contact auquel la goutte va passer de l’état Cassie-Baxter à l’état Wenzel. En effet, en se basant sur les équations de Cassie et Wenzel, on peut connaître l’état énergétiquement favorable pour la goutte en calculant la différence d’énergie entre les deux états [46, 48], soit :

$$\Delta E = E_C - E_W \quad (3.7)$$

Qui donne après calculs :

$$\Delta E = \cos \theta_W - \cos \theta_C \quad (3.8)$$

Et pour rappel :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_0 \quad (3.9)$$

$$\cos \theta_C = -1 + \phi_S(1 + \cos \theta_0) \quad (3.10)$$

avec θ_W et θ_C les angles en état Wenzel et Cassie-Baxter respectivement, θ_0 l'angle de contact d'Young, c'est-à-dire l'angle de contact de la surface sans texturation, et r la rugosité de surface, définie par le rapport entre la surface réelle du matériau et la surface projetée, soit :

$$r = \frac{\pi dh + \lambda^2}{\lambda^2} \quad (3.11)$$

Il s'avère donc que si $\cos \theta_W > \cos \theta_C$, l'état énergétiquement favorable est l'état Wenzel, et réciproquement. Les courbes représentant les deux états sont présentées sur la Figure 3.6, où les parties stables de chaque courbe sont représentées en traits pleins.

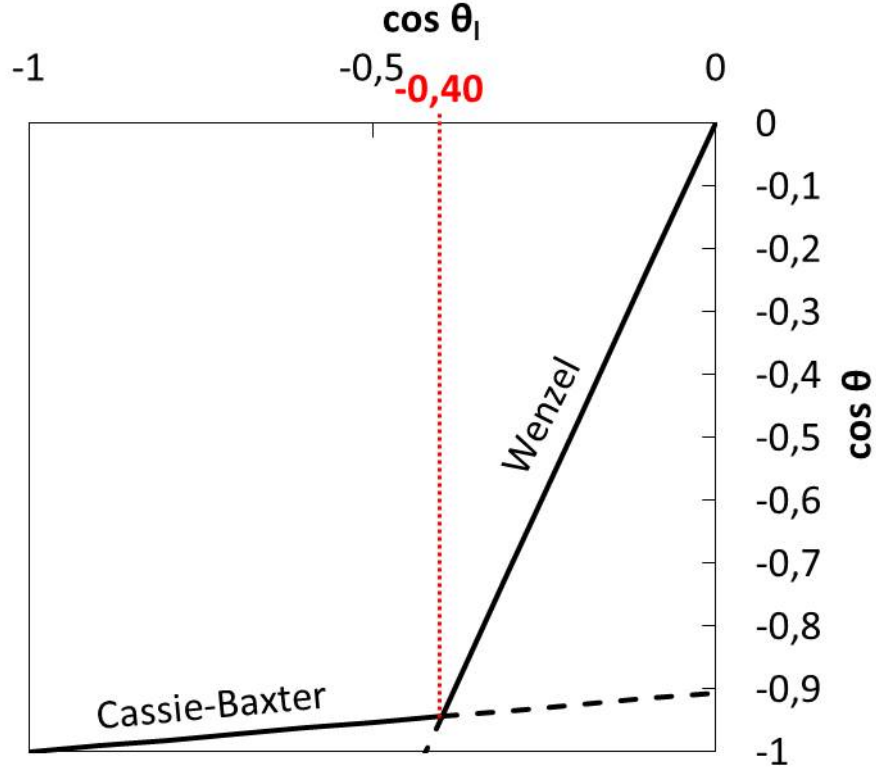


FIGURE 3.6 – Représentation des équations de Cassie-Baxter et de Wenzel pour la surface C-Syl

On remarque que les courbes se coupent pour :

$$\cos \theta_{critique} = \frac{-1 + \phi_S}{r - \phi_S} \quad (3.12)$$

$$\cos \theta_{critique} = -0.40$$

ce qui nous ramène ici à un angle limite de $\theta_{critique} = 114^\circ$. Si l'on revient à la Figure 3.5, on retrouve donc une goutte stable en état Cassie jusqu'à $V = 0,05 \mu\text{L}$ puisque la condition $\cos \theta_{critique} < \frac{-1+\Phi_S}{r-\Phi_S}$ est respectée. On retrouve ensuite la chute de l'angle de contact moyen, et donc la transition Cassie-Wenzel, à un angle de contact proche de la valeur limite de $\theta_{critique}$ ($101^\circ < \theta_{critique} < 141^\circ$), car la goutte n'est plus stable dans un état Cassie et va donc évoluer vers l'état le plus stable pour elle qui est l'état Wenzel. Les mesures réalisées sont donc conformes à la théorie se basant sur la géométrie de la surface.

L'évaporation d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe est également décrite par Chen *et al.* [103], qui expliquent les étapes du démouillage en terme de rayon d'aire de contact, représentée sur la Figure 3.7. La première étape est la mise à l'équilibre de la goutte pendant laquelle la ligne triple reste fixe, de même que l'aire de contact, pendant que le volume décroît : on observe donc une diminution de l'angle de contact jusqu'à atteindre l'angle de reculée. S'ensuit l'étape pendant laquelle l'angle de contact reste constant, et où c'est donc la ligne triple qui évolue, et par conséquent l'aire de contact. Enfin, un état composite intervient où l'angle de contact et l'aire de contact chutent, ce qui induit une transition vers l'état Wenzel.

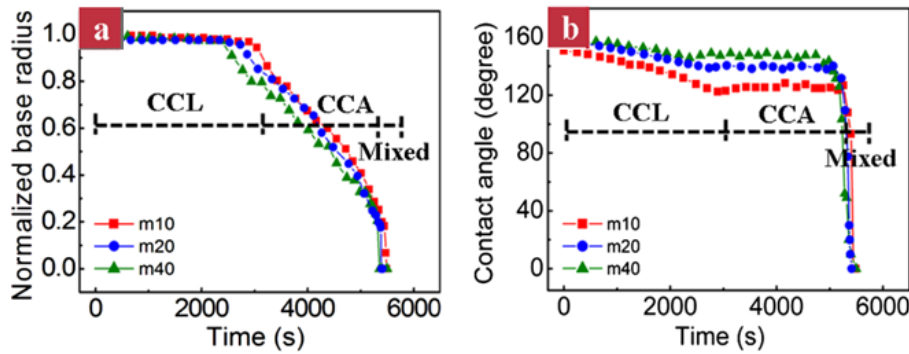


FIGURE 3.7 – Description des différentes étapes d'évaporation d'une goutte d'eau sur des piliers en silicium. Evolution a. du rayon de l'aire de contact et b. de l'angle de contact pendant l'évaporation sur des surfaces de micropiliers en silicium avec différentes distances interpiliers (m10 : $\lambda = 10 \mu\text{m}$; m20 : $\lambda = 20 \mu\text{m}$; m40 : $\lambda = 40 \mu\text{m}$) (adapté de Chen *et al.* [103]).

Chen *et al.* précisent aussi que la première étape, soit celle où le volume de la goutte diminue avec l'angle de contact tout en conservant l'aire de contact, est réduite pour des surfaces ayant une distance interpiliers importante. Ceci a été prédit de façon théorique par Rowan *et al.* [205], qui ont montré que l'angle de contact critique pour la transition entre la première étape et la deuxième étape augmente quand la distance interpiliers augmente. Ceci signifie donc que plus l'angle de contact entre la goutte et la surface est élevé, plus l'hystérèse est élevée, car le piégeage est moindre, la transition entre les deux étapes sera alors plus rapide.

Dans notre cas, la distance interpiliers est élevée, de même que l'angle de reculée, ce qui explique la quasi-absence de la première étape car l'angle de reculée est atteint très rapidement.

Nous allons maintenant nous intéresser à une surface ayant des caractéristiques géométriques différentes, soit F-Syl, où $\Phi_S = 2,3 \%$ et $\lambda = 50 \mu\text{m}$, toujours avec une formulation identique (Syl, $E = 2,38 \text{ MPa}$). Les clichés de la goutte d'eau pendant l'évaporation sont présentés sur la Figure 3.8.

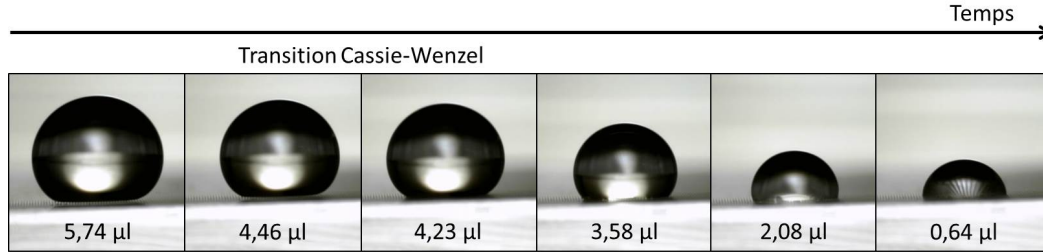


FIGURE 3.8 – Evolution du mouillage de la surface lors de l'évaporation de la goutte pour la surface F-Syl : la transition Cassie-Wenzel intervient à $4,23 \mu\text{L} < V < 4,46 \mu\text{L}$.

Contrairement à ce qui est observé avec la surface C-Syl, la goutte transite à un volume élevé en état Cassie, car la fraction de surface est cette fois très faible ($\Phi_S = 2,3 \%$) et la pression de transition est basse. La transition Cassie-Wenzel apparaît donc dès $V = 4,23 \mu\text{L}$, et s'ensuit une diminution progressive du volume de la goutte tout en conservant la même aire de contact tout le long du démouillage : la goutte s'évapore sans modification de son aire de contact car la ligne triple est piégée.

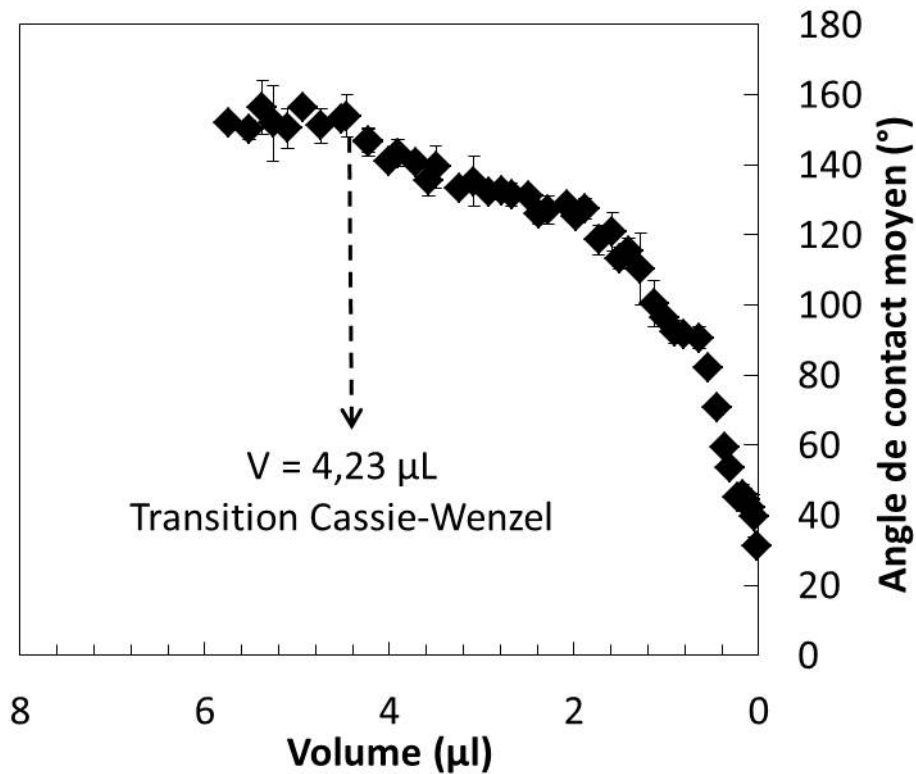


FIGURE 3.9 – Angle de contact moyen en fonction du volume de la goutte lors du démouillage pour la surface F-Syl.

La Figure 3.9 montre effectivement une évolution des angles de contact très différente. En effet, après la transition vers l'état Wenzel, on observe une diminution progressive de la valeur de l'angle de contact. La ligne triple reste fixée sur les piliers et le volume de la goutte diminue, tout comme la hauteur de la goutte, ce qui implique une diminution de l'angle de contact. Ceci signifie aussi qu'une surface avec une fraction de surface faible est beaucoup moins robuste vis-à-vis de la stabilité de l'état Cassie sur ses piliers.

Ceci se vérifie aussi dans la théorie en cherchant l'angle de contact critique à partir duquel l'état Cassie n'est plus un état stable pour la goutte. Comme précédemment, en traçant l'intersection des deux équations Cassie et Wenzel sur la Figure 3.10, on retrouve une valeur critique de $\cos \theta_0 = -0,74$, ce qui donne une valeur d'angle critique de 138° . Si l'on reporte cette valeur sur la Figure 3.9, on retrouve une valeur d'angle à la transition proche de celle calculée ($146 \pm 3^\circ$).

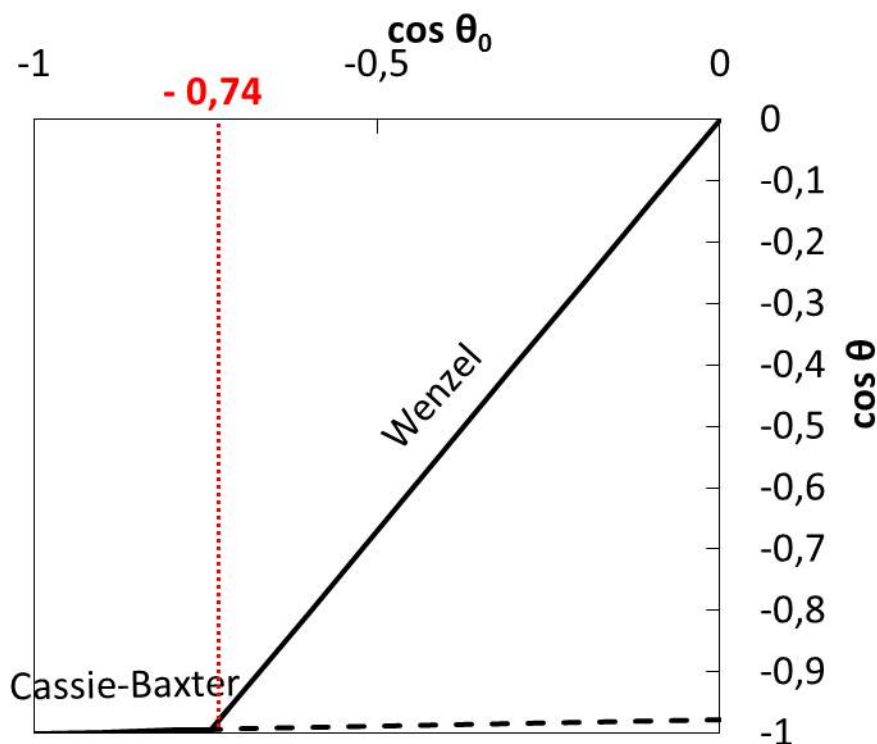


FIGURE 3.10 – Représentation des équations de Cassie-Baxter et de Wenzel pour la surface F-Syl.

La conclusion de cette étude est que la géométrie, à travers la fraction de surface, définit la stabilité de la goutte en état Cassie sur la surface. De plus, il est possible de prévoir l'angle de contact critique en dessous duquel la goutte sera instable en état Cassie et transitera vers l'état Wenzel en connaissant la fraction de surface et la rugosité du matériau. Il est donc à noter que la hauteur des piliers joue également un rôle dans le calcul de l'angle critique, et donc dans la stabilité de la goutte en état Cassie.

Une expérience a été réalisée par Dubov *et al.* [107], où l'évaporation de goutte est étudiée sur des surfaces de piliers en silice avec différentes distances interpiliers, donc avec des fractions de surface différentes, mais également dans un deuxième temps en prenant

en compte la hauteur des piliers. Tout comme Chen *et al.* [103] mentionnés précédemment et d'autres exemples de la littérature [108, 109], il est fait état de deux étapes principales durant l'évaporation, une où la goutte est stable en état Cassie, puis une en état Wenzel après empalement de la goutte dans les piliers. L'augmentation de la fraction de surface induit une stabilité de l'état Cassie plus importante, et donc une transition vers l'état Wenzel qui intervient à un volume de goutte plus faible.

Comme discuté dans la section 1.3.1, deux différents mécanismes ont été proposé par Dubov *et al.* [107] amenant à la transition Cassie-Wenzel. Pour savoir quel mécanisme advient, il faut calculer le rayon de goutte critique R^* avec l'une ou l'autre condition, soit la pression de Laplace maximale ou la limitation géométrique du ménisque. Les équations sont adaptées pour deux surfaces étudiées (C-Syl et F-Syl) et les résultats sont présentés Tableau 3.2.

Paramètres	Surface C-Syl	Surface F-Syl
h (μm)	62,8	31,8
d (μm)	17,3	8,5
λ (μm)	50	50
l (μm)	32,7	41,5
L (μm)	53,4	62,3
Λ (μm^{-1})	0,02	0,01
θ_a (rad)	2,94	2,94
ϕ_S (%)	9,37	2,25
$\frac{1}{ \cos \theta_a }$	1,02	1,02
$\frac{4h^2+L^2}{4hL}$	1,39	1,00
Rayon critique de la goutte (μm)	116	188

Tableau 3.2 – Calcul des deux seuils de transition et du rayon de goutte critique déclenchant le changement d'état de stabilité de la goutte pour les surfaces C-Syl et F-Syl.

En appliquant les équations aux surfaces étudiées C-Syl et F-Syl, on retrouve les deux mécanismes. Pour la surface C, le paramètre critique est supérieur dans le cas du deuxième mécanisme, c'est-à-dire celui où le ménisque atteint le bas de la texture et provoque la transition. Dans le cas de la surface F, on a par contre l'autre mécanisme qui est prioritaire, c'est-à-dire celui où l'angle de contact entre la goutte et la paroi latérale du pilier situé sous la goutte atteint l'angle d'avancée de la goutte. De plus, le rayon critique de la goutte sur la surface C calculé est plus faible que celui sur la surface F, ce qui est cohérent avec les observations faites sur la Figure 3.4 et la Figure 3.8.

Par contre, les valeurs de rayons limites obtenues sont très faibles si on les compare avec nos résultats. En effet, les volumes de goutte avant transition obtenus à partir du rayon limite calculé sont plus faibles que ceux observés : pour la surface C-Syl, $0,01 < V < 0,05 \mu\text{L}$ alors que la valeur calculée est de $V \approx 6 \text{ nL}$. Pour la surface F, l'écart est encore plus important puisque la goutte transite pour un volume $4,23 < V < 4,46 \mu\text{L}$ alors que la valeur calculée est de $V \approx 0,028 \mu\text{L}$.

Pour cela, il faut comprendre que les équations ne prennent pas en compte la présence de défauts en surface, qui modifient inévitablement la géométrie locale. L'état Cassie

étant un état métastable pour la goutte d'eau, un seul défaut en surface suffit à remplir les conditions d'instabilité de la goutte, et faire basculer cette dernière en état Wenzel, comme le suggère l'exemple de la surface F-Syl. Cette surface a effectué sa transition à un rayon de goutte bien plus important que le rayon critique, car la faible fraction de surface rend la goutte plus instable face aux défauts de surface.

En conclusion de cette partie, nous avons vu que le mouillage des piliers suit bien la loi de Cassie, et que l'évolution du mouillage en fonction de la fraction de surface est identique pour des piliers élastiques en PDMS (de module $E = 2,38$ MPa) ou rigides en silice. Cependant, il est à noter qu'une déformation des piliers est possible pendant le démouillage, du fait de la raideur du pilier inférieure à celle de la ligne triple.

En s'intéressant à la transition Cassie-Wenzel pendant l'évaporation sur deux surfaces de géométrie différente, nous avons relevé qu'une surface avec une fraction de surface faible est beaucoup moins robuste vis-à-vis de la stabilité de l'état Cassie sur ses piliers, et induit donc une transition à un volume plus élevé que pour une surface avec une fraction de surface plus importante, conformément aux résultats de la littérature.

Nous avons également vu que la géométrie de surface déterminait le mécanisme de transition Cassie-Wenzel, même si l'apparition de défauts en surface créent un instabilité très importante, amenant à une transition plus rapide, c'est-à-dire une transition apparaissant à un volume de goutte plus important.

3.2 Mouillage en fonction du module d'Young

Nous avons vu précédemment que les angles de contact ne semblent pas modifiés lorsque l'on utilise des piliers souples. Nous allons maintenant étudier de façon systématique l'effet du module d'Young sur le mouillage en étudiant trois géométries (A, C et F) possédant des fractions de surface très différentes, indiquées sur le Tableau 3.3, pour une distance interpiliers identique, afin d'exclure leur impact sur les résultats obtenus.

Pour rappel, la modification du module d'Young ne concerne que les piliers, car le support sur lequel repose les piliers est le même pour toutes les surfaces, soit réalisé avec la formulation Syl ($E = 2,38$ MPa).

Surface	Φ_S (%)	Rapport d'aspect	h (μm)	d (μm)	λ (μm)
A	15,0	1,5	33,0	21,9	50
C	9,4	3,6	62,8	17,3	50
F	2,3	3,8	31,8	8,5	50

Tableau 3.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des géométries A, C et F étudiées dans cette partie.

3.2.1 Mesure des angles de contact

Nous avons mesuré les angles d'avancée et de reculée de chacune des surfaces de piliers lors d'une séquence de gonflement-dégonflement de la goutte avec le tensiomètre KRÜSS

DSA 100, selon la méthode détaillée dans l'annexe C.1. Les différentes formulations de surfaces ont des modules d'Young variant de 60 kPa à 800 MPa. Les résultats sont représentés Figure 3.12 et Figure 3.11.

En accord avec les résultats précédents, on remarque que les angles d'avancée sont très élevés pour les géométries C et F (165-170°), mais sont plus faibles pour la géométrie A (155°) car la fraction de surface de cette géométrie est importante ($\Phi_S = 15,0 \%$). De même, le rôle de la fraction de surface dans le mouillage est démontré par l'évolution de l'hystérèse et de l'angle de reculée en fonction des trois géométries, à savoir que plus la fraction de surface est faible, plus l'hystérèse est faible et plus la valeur de l'angle de reculée est élevée.

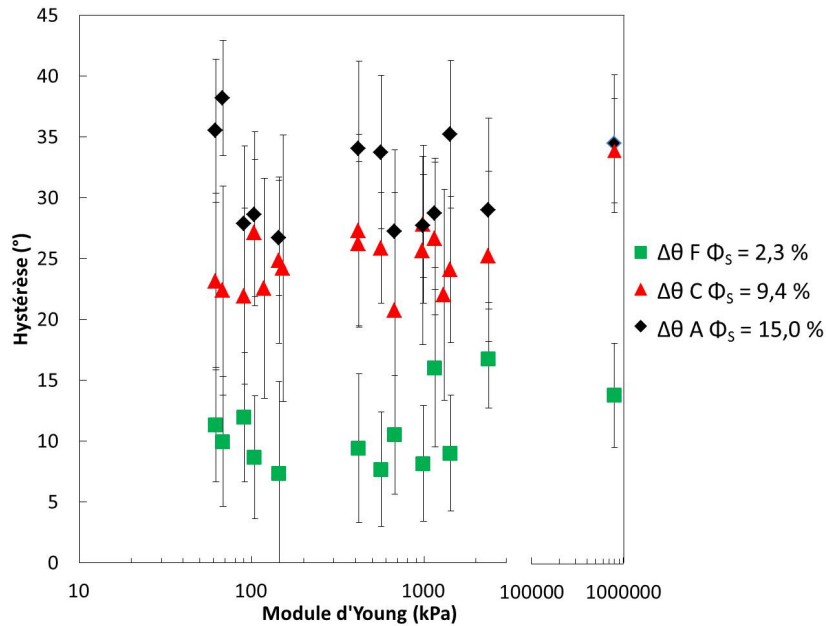


FIGURE 3.11 – Hystérèse de contact des géométries A (losanges noirs), C (triangles rouges) et F (carrés verts) en fonction du module d'Young des piliers.

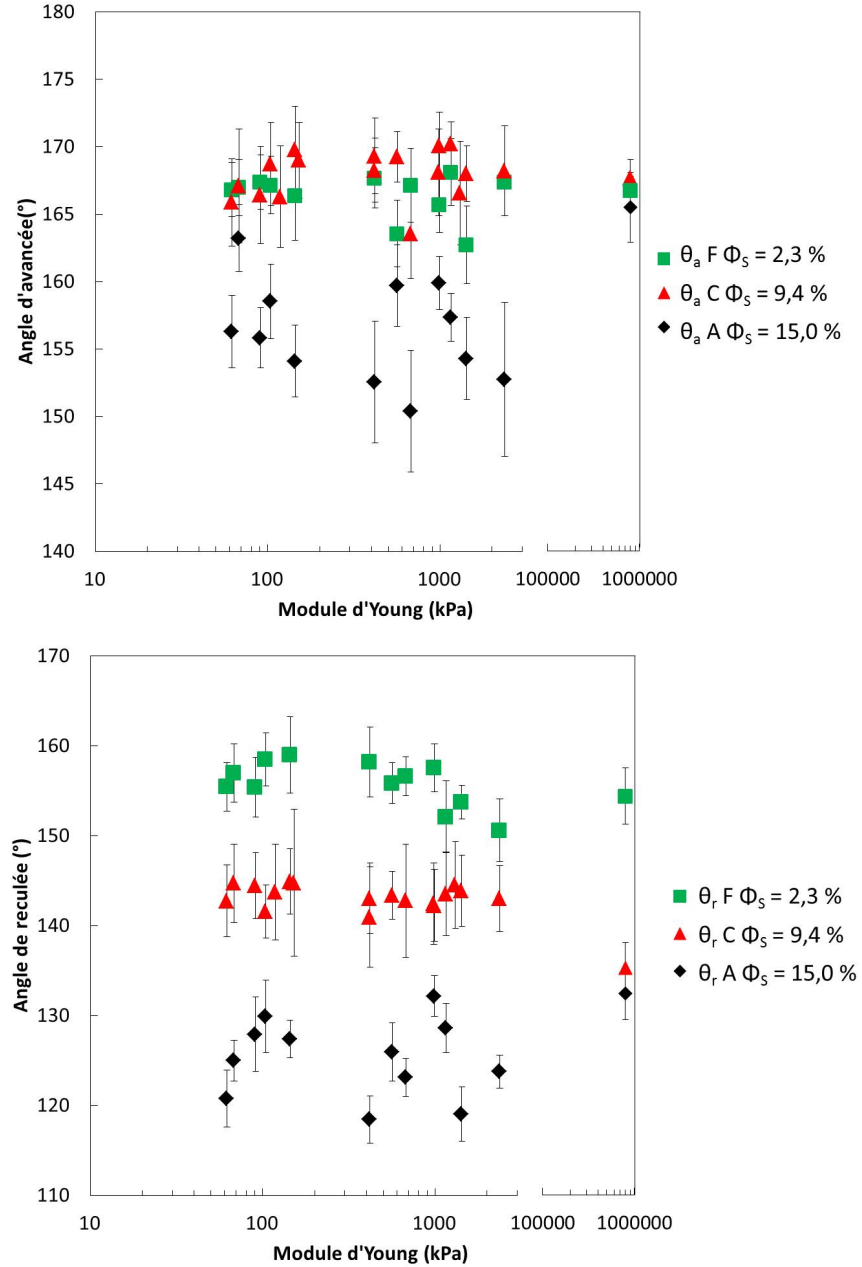


FIGURE 3.12 – Angles d’avancée et de reculée des géométries A (losanges noirs), C (triangles rouges) et F (carrés verts) en fonction du module d’Young des piliers.

La constatation la plus importante est que peu importe la géométrie, la valeur de l’angle d’avancée, de reculée (et donc l’hystérèse) ne varient pas en fonction du module d’Young, et ce pour les trois géométries étudiées ici. En effet, sur une gamme importante de module d’Young (de 60 kPa à 800 MPa) permettant de faire des surfaces superhydrophobes avec des piliers allant des plus souples aux plus rigides, l’élasticité n’a aucun impact sur les angles d’avancée et de reculée de la surface. Ces résultats généralisent les précédents (section 3.1) : le module d’Young du matériau n’influence pas la valeur des angles de contact des surfaces, au contraire de la géométrie². Afin de compléter cette

2. L’étude des angles de contact en fonction du module d’Young a également été effectuée sur les géométries A, C et F, en inclinant la surface et en mesurant les angles de contact lors du glissement, et les résultats montrent la même constance des angles de contact en fonction du module d’Young.

étude et de valider cette hypothèse, nous avons effectué des mesures d'angles de glissement sur les surfaces de géométrie C en modifiant le module d'Young.

3.2.2 Mesure de l'angle de glissement

Les mesures d'angle de glissement sont réalisées à différents volumes de goutte sur des surfaces de géométrie C et sont reportées dans la Figure 3.13. De plus, un ajustement est calculé à l'aide de l'équation 3.5 et représenté en comparaison des mesures. Quel que soit le module d'Young, les valeurs d'angle de glissement sont identiques à géométrie fixée : la valeur est très élevée pour des volumes faibles ($< 2 \mu\text{l}$), puis chute en fonction du volume pour rapidement atteindre une valeur seuil, ici autour de 6° . Enfin, on peut affirmer ici que le module d'Young de la surface n'a pas de répercussions sur l'angle de glissement.

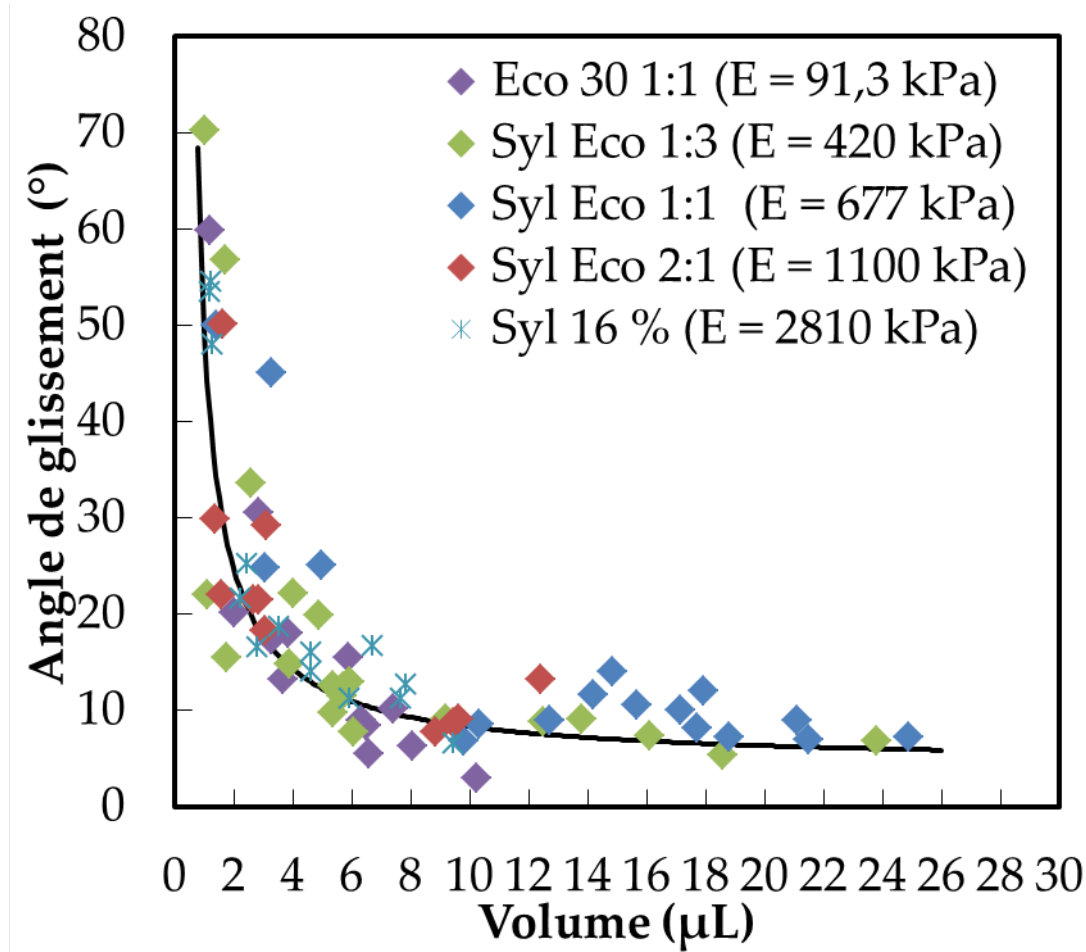


FIGURE 3.13 – Angle de glissement en fonction du volume pour des surfaces de géométrie C avec différents modules d'Young, module qui semble ne pas affecter l'angle de glissement.

Nous avons pu voir dans la partie précédente (voir équation 3.5) et sur le fit représenté Figure 3.13 que l'angle de glissement est dépendant du volume de la goutte et de $\Delta \cos \theta$. Sachant que ce dernier terme est constant quel que soit le module d'Young, d'après les résultats précédents, l'angle de glissement ne dépendrait que du rayon de la ligne triple et du volume de la goutte. Nous avons donc calculé $\sin \alpha = f\left(\frac{R}{V}\right)$, avec V le volume de la

goutte pour chaque surface et obtenu les courbes représentées Figure 3.14.

On note que pour chaque surface, les résultats sont linéaires, même si la dispersion est notable. Néanmoins, cette imprécision est intrinsèquement liée à l'imprécision de la mesure d'angle de glissement, qui consiste à chercher le seuil de mise en mouvement de la goutte, et toute mesure nécessitant un mouvement est très sensible aux défauts de surface.

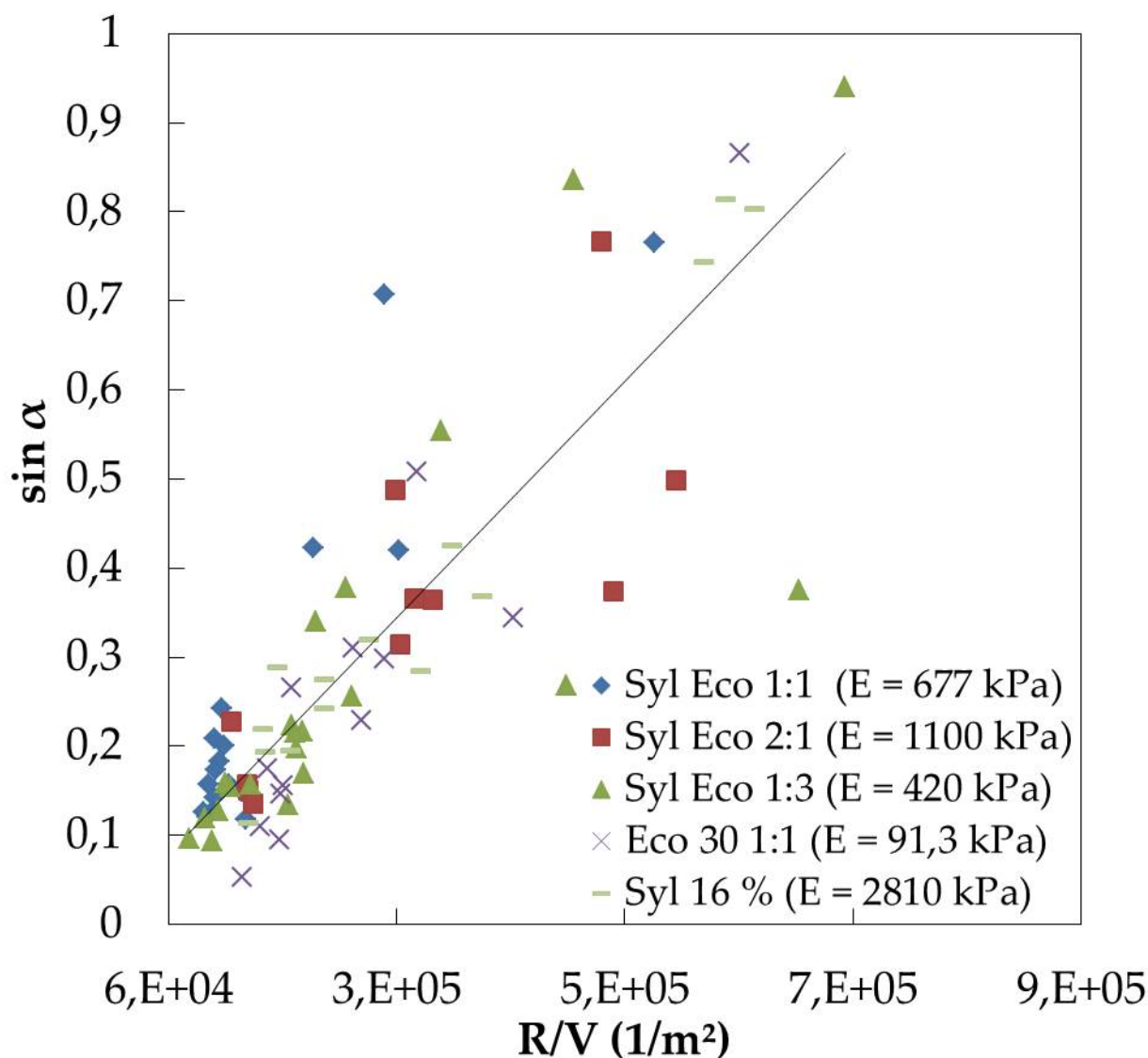


FIGURE 3.14 – $\sin \alpha$ en fonction de la fraction $\frac{R}{V}$ pour des surfaces C de différents modules d'Young.

Malgré tout, on note que $\sin \alpha$ augmente linéairement avec le ratio rayon de la ligne triple sur le volume de goutte, ce qui valide la constance de l'angle de glissement en fonction du module d'Young pour un volume de goutte donné. La pente calculée est de $a = 1,33 \cdot 10^{-6}$, qui correspond donc à :

$$a = \frac{\gamma}{g\rho} \Delta \cos \theta \quad (3.13)$$

$$\Delta \cos \theta = \frac{a g \rho}{\gamma} \quad (3.14)$$

$$\Delta \cos \theta \approx 0,181 \quad (3.15)$$

avec ρ la masse volumique de l'eau. Or, en reprenant les valeurs d'angles d'avancée et de reculée de la surface de géométrie C, nous obtenons $\cos \theta_r - \cos \theta_a \approx 0,180$: les deux valeurs sont donc en très bon accord. Les résultats d'angle de glissement confirment donc complètement les mesures précédentes. Dans la gamme étudiée, il n'y a donc pas d'impact du module d'Young sur le glissement.

En regroupant les résultats des angles caractéristiques des surfaces étudiées, on peut conclure que l'évolution du mouillage en fonction de la fraction de surface est similaire à ce qui est observé et modélisé dans la littérature, mais que l'évolution du mouillage en fonction du module d'Young montre un comportement inattendu et non-décrit dans la littérature. En effet, le module d'Young n'a aucune influence sur les angles de contact et l'angle de glissement de la surface, qui restent constants lorsque l'on fait varier l'élasticité des piliers. Il n'y a pas d'effet de l'élasticité du matériau sur le mouillage, en tout cas d'un point de vue macroscopique.

Une question se pose : peut-on expliquer la constance des angles de contact à l'échelle locale ?

Afin de tenter de corrélérer ce qui se passe à l'échelle macroscopique et microscopique, nous allons maintenant tenter d'observer l'effet du module d'Young sur la ligne triple à l'échelle du pilier.

3.2.3 Etude de l'effet de l'élasticité de pilier sur le déplacement de la ligne triple lors du démouillage

Pour étudier le démouillage au niveau de la ligne triple, nous avons utilisé des surfaces de géométrie C car le rapport d'aspect et la fraction de surface nous permettent d'avoir un mouillage très stable en Cassie et donc d'observer facilement le démouillage au microscope pendant l'évaporation.

Le comportement de la goutte sur la surface lors de son évaporation est étudié par microscopie optique, avec le dispositif illustré sur la Figure 3.15. Il s'agit d'un montage inversé, où l'observation s'effectue à travers la surface texturée, d'où l'importance de la transparence du support des piliers. Une goutte d'eau est déposée sur un support ultrahydrophobe, puis la surface étudiée C-Syl ($E = 2,38$ MPa), collée à une lamelle de verre soutenue par des cales, est posée à l'envers, ce qui met les piliers en contact avec la goutte.

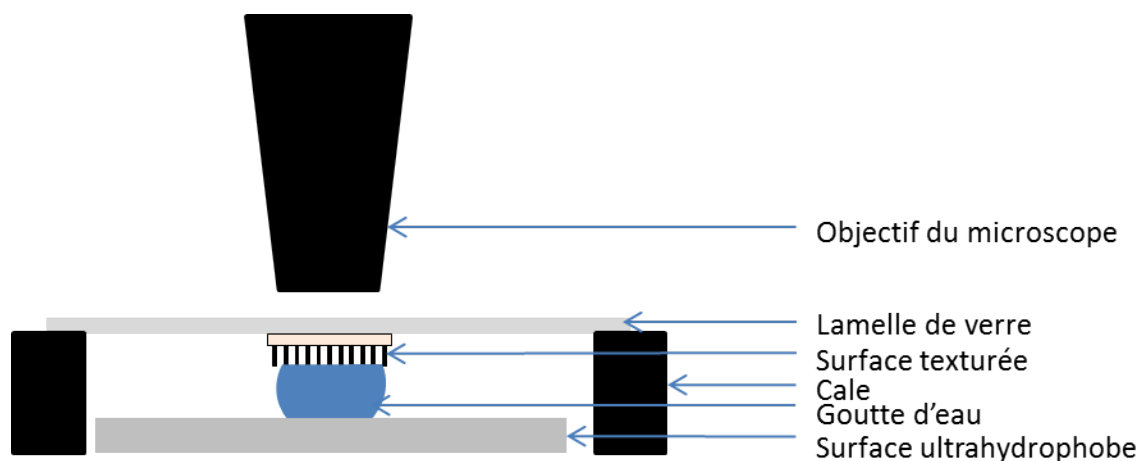


FIGURE 3.15 – Dispositif d’observation de dé mouillage au microscope optique à travers la surface étudiée.

Un autre dispositif d’observation du dé mouillage au microscope a été expérimenté avec un montage direct, comme illustré sur la Figure 3.16. Une goutte d’eau est déposée sur la surface texturée étudiée, puis une lamelle de verre est posée sur la goutte pour permettre une meilleure observation du dé mouillage des piliers à travers la goutte d’eau.

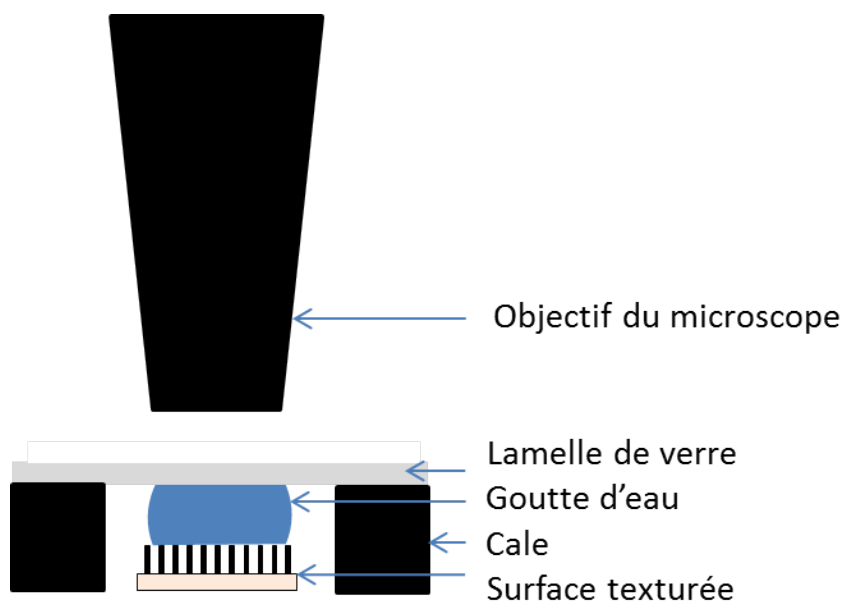


FIGURE 3.16 – Dispositif d’observation de dé mouillage au microscope optique.

Les premiers tests d’évaporation sous microscope optique ont été effectués avec le montage inversé décrit sur la Figure 3.15. Des clichés de l’aire de contact de la goutte (zone grise) et de la ligne triple (ligne blanche) sont effectués à intervalle régulier pendant le dé mouillage, puis une partie de ces clichés est superposée et représentée sur la Figure 3.17. L’observation du dé mouillage de la surface C-Syl révèle que la goutte repose sur la surface en état Cassie tout le long du dé mouillage, sans transition vers l’état Wenzel. De plus, la ligne triple garde une forme circulaire durant tout le dé mouillage. Enfin, on observe que les piliers sont effectivement dé fléchis par l’action de la ligne triple, confirmant nos calculs

réalisés en début de ce chapitre.

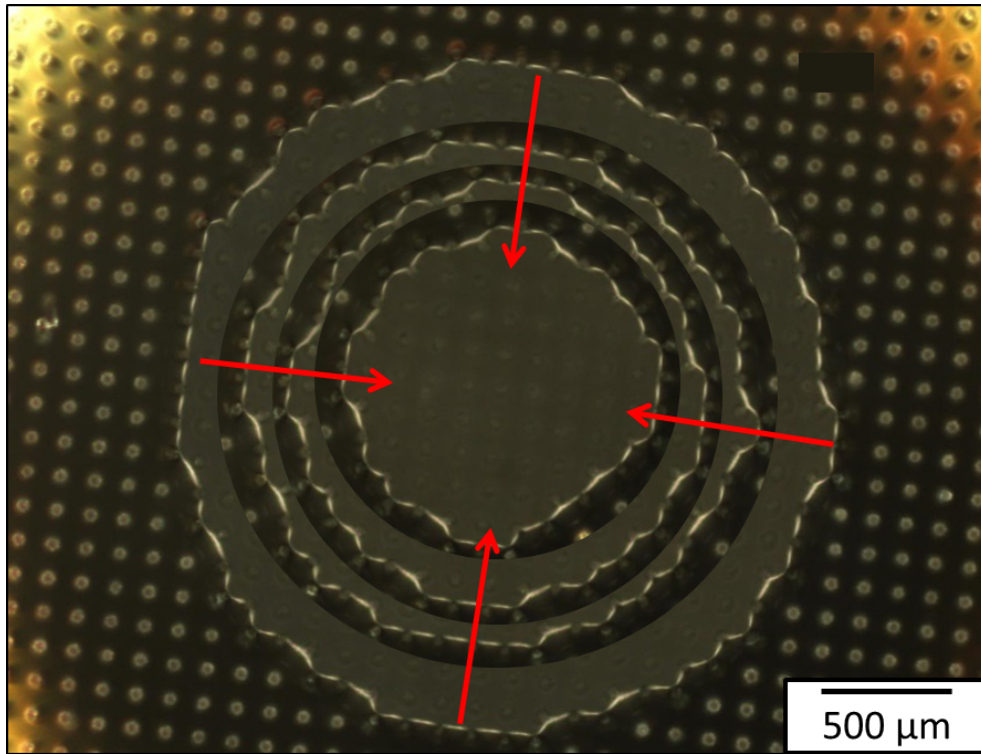


FIGURE 3.17 – Assemblage de clichés de microscopie optique illustrant le démouillage au cours du temps. Les flèches rouges indiquent la direction du démouillage.

Nos premières observations nous amènent donc à penser que les piliers fléchissent pendant le démouillage. En effet, la force qui s'exerce sur un pilier croît au cours de son évaporation, provoquant ainsi la déflexion du pilier car il est suffisamment compliant comme nous avons pu le voir lors du calcul des élasticités k et k' . Quand la force atteint la valeur seuil de démouillage de liquide au sommet du pilier ($\approx \gamma d$), alors la ligne se détache du pilier et réadapte sa conformation en s'arrimant sur un autre pilier, tandis que le premier pilier revient brutalement à sa position non déformée (comme illustré sur la Figure 3.18).

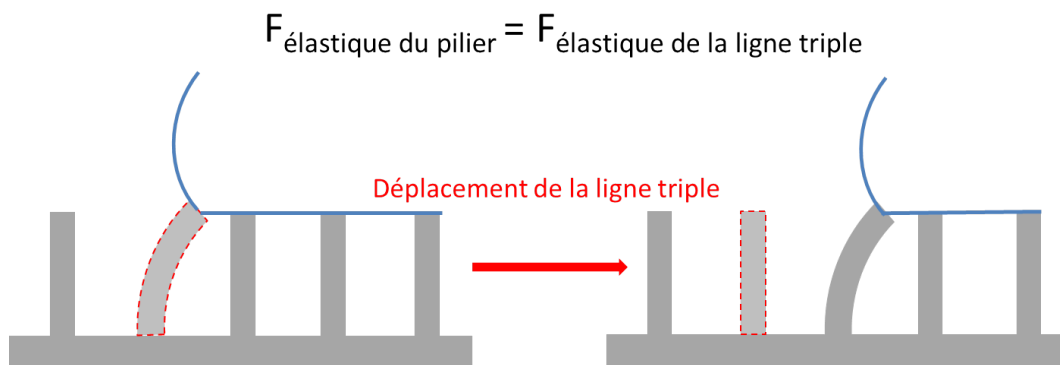


FIGURE 3.18 – Schéma illustrant le dépiégeage de la ligne triple

En se basant sur ces premiers résultats, nous décidons d'effectuer une nouvelle expérience afin de confirmer si les piliers sont immobiles ou non durant le démouillage, et si leur mobilité est liée à leur élasticité. Pour ce faire, nous observons le démouillage de trois surfaces de géométrie C : C-Syl ($E = 2.38$ MPa), C-HardSil ($E = 800$ MPa) et C-Eco30 1 : 3 ($E = 62.7$ kPa) avec le dispositif de montage non-inversé illustré Figure 3.16. En effet, leur module d'Young représentent les extrema de notre gamme et la formulation la plus utilisée.

Suite à la réalisation d'une séquence d'images basée sur la vidéo du démouillage, nous sélectionnons les images correspondant au décrochage d'un pilier par la ligne triple, c'est-à-dire celle avant et après le décrochage, comme illustré sur la Figure 3.19. Afin d'avoir une mesure précise de la déflexion du pilier, nous prenons pour référence le bord du pilier proche du centre de la goutte d'eau.

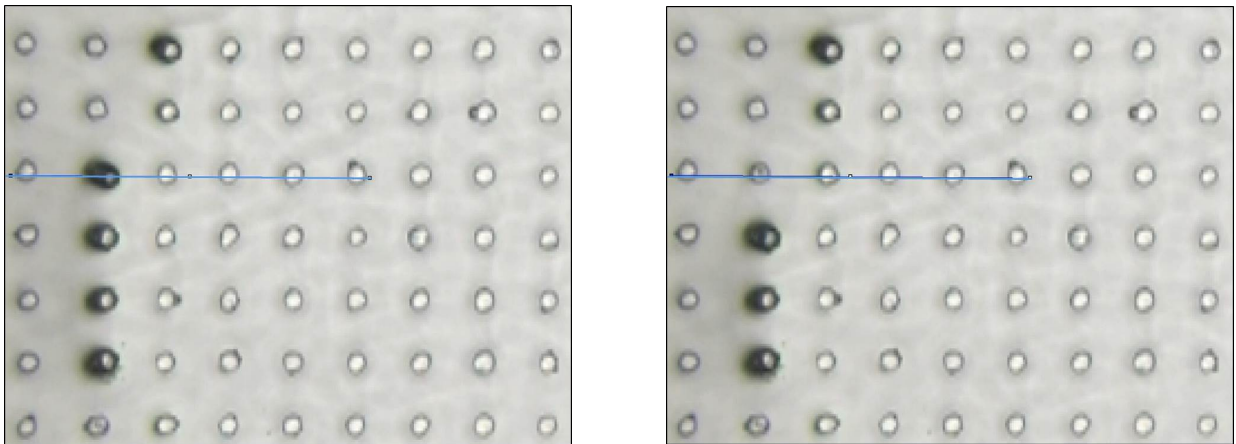


FIGURE 3.19 – Cliché de microscopie illustrant la déflexion de piliers lors du démouillage avant le saut de piliers (à gauche) et après le saut (à droite) sur la surface C-Eco30 1 : 3. La ligne triple est accrochée sur les piliers foncés, et la zone claire la plus claire de l'image représente la zone sous la goutte.

Nous analysons le niveau de gris sur une ligne pour les deux images (représentée en bleu sur la Figure 3.19) et en déterminons une courbe pour chaque image représentant le niveau de gris en fonction de sa position sur la ligne (Figure 3.20). Chaque paire de pic représente un pilier sur la ligne. Il est donc possible de repérer le pic correspondant au bord du pilier d'intérêt (paire de pic ayant le niveau de gris le plus élevé) et de suivre sa position sur les deux images, de même pour les piliers voisins. En comparant la position de ce pic sur les deux images avant/après saut de pilier, nous pouvons en déduire la déflexion du pilier due au piégeage et la réaction des piliers voisins suite à ce décrochage de la ligne triple.

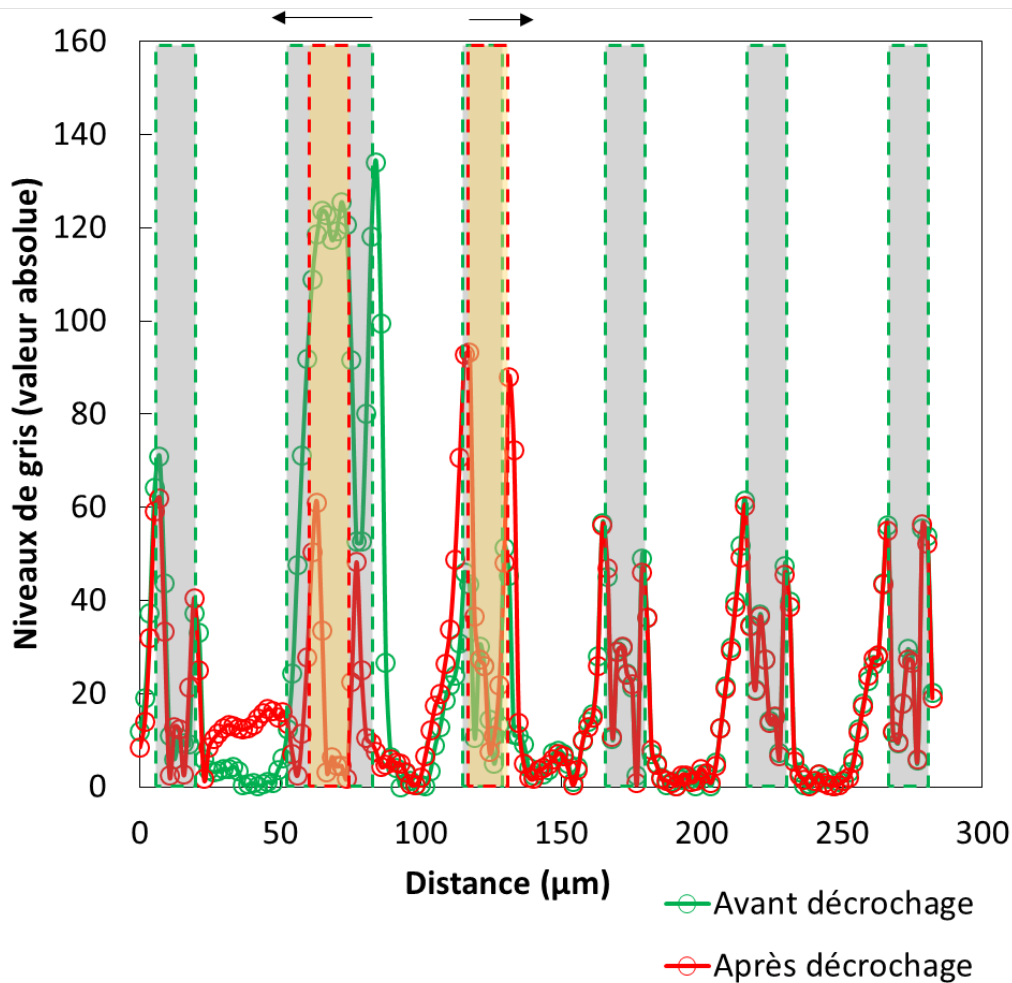


FIGURE 3.20 – Niveaux de gris de la ligne de piliers (surface C-Eco30 1 : 3) analysée avant (vert) et après (rouge) le décrochage de la ligne triple. Les rectangles gris avec une bordure en pointillés verts représentent la position de chaque pilier avant décrochage. Les rectangles jaunes avec une bordure en pointillés rouges représentent la position des piliers d'intérêt après décrochage.

Pour faciliter la lecture du graphique Figure 3.20, les positions des piliers avant et après décrochage sont visualisées par des rectangles superposés aux courbes.

Nous observons tout d'abord que seuls deux piliers sont impactés par le décrochage de la ligne triple sur cette coupe, ce qui est logique car il s'agit du pilier supportant la ligne triple avant décrochage et celui supportant la ligne triple après le premier décrochage. Le pilier supportant la ligne triple montre un de ses pics de niveaux de gris très large à l'arrière du pilier, en raison de la déflexion du pilier nous dévoilant l'ombre portée du pilier. Ce pic large disparaît après le décrochage puisque le pilier retrouve sa position droite, et le pic fin représentant l'avant du pilier subit un décalage après décrochage, en raison du retour à sa position initiale.

Le second pilier impacté par le décalage de la ligne triple est celui sur lequel cette dernière va s'accrocher après son dépiégeage. On remarque en effet que le niveau de gris de la paire de pic représentant ce pilier est plus important après le décrochage étudié, ce

qui signifie que la ligne triple s'est accrochée sur ce pilier. De plus, ce pilier se retrouve décalé de quelques micromètres vers le centre de la goutte, en raison de la force capillaire de la ligne triple qui force le pilier à se courber légèrement.

Il est possible de présenter ce décrochage différemment en observant la différence de niveaux de gris entre les deux images, soit avant et après dépiégeage pour n'observer que les différences dues au décrochage (Figure 3.21). Cette représentation nous permet de confirmer que seuls deux piliers sur cette ligne sont impactés par ce décrochage.

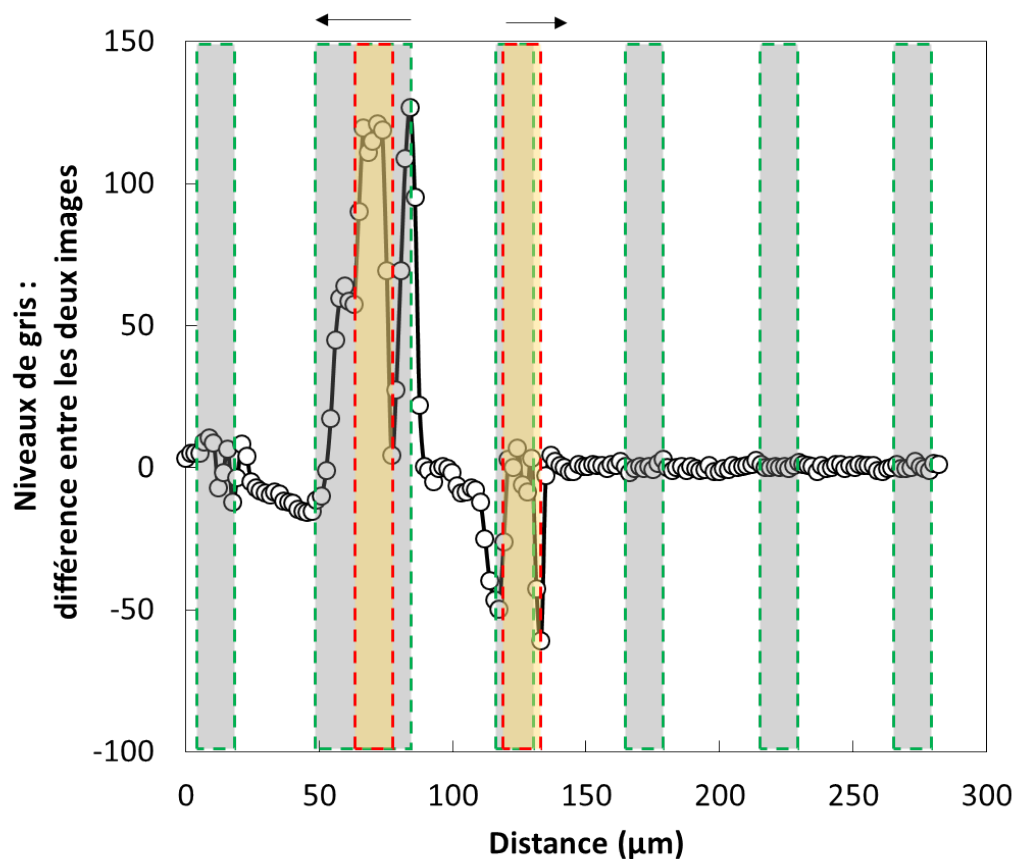


FIGURE 3.21 – Différence de niveaux de gris de la ligne de piliers (surface C-Eco30 1 : 3) analysée avant et après le décrochage de la ligne triple. Les rectangles gris avec une bordure en pointillés verts représentent la position de chaque pilier avant décrochage. Les rectangles jaunes avec une bordure en pointillés rouges représentant la position des piliers d'intérêt après décrochage.

Les mesures sur les trois surfaces C d'intérêt : C-Eco30 1 : 3, C-Syl et C-HardSil, sont réalisées sur un certain nombre de piliers pour chaque surface, dont les résultats sont inscrits dans le Tableau 3.4.

Formulation	Module d'Young (kPa)	Déflexion (μm)	Ecart-type	Nombre de piliers analysés
Eco30 1 : 3	62,7	8,2	0,9	6
Syl	2380	4,9	1,3	10
HardSil	800000	2,1	-	3

Tableau 3.4 – Tableau récapitulant la déflexion maximale des piliers lors du démouillage en fonction du module d'Young.

La valeur de déplacement maximal obtenue avec la surface C-HardSil est faible, mais connaissant le module d'Young de ces piliers, on en déduit que ce déplacement ne correspond pas à une déflexion du pilier, étant rigide, mais correspond plutôt à la participation du support Syl dans la déflexion. Cette contribution est expliquée et modélisée par Schoen *et al.* [141], qui décrit les quatre contributions possibles lors d'une flexion de pilier représentée sur la Figure 1.11 (section 1.3.2) : le cisaillement ou le ploiment du pilier, l'inclinaison ou le déplacement latéral du support du pilier. On peut donc estimer la contribution du support à la déflexion à environ $2 \mu\text{m}$.

Ces résultats, qui sont préliminaires à une étude plus poussée compte tenu du nombre de piliers étudiés, confirment l'évaluation de la raideur des piliers faite en section 3.1 : les piliers sont effectivement déformés au passage de la ligne triple. Les valeurs de déplacements sont d'autant plus grandes que l'élasticité est faible, toutefois la relation n'est pas strictement proportionnelle. On voit également que les piliers situés dans les "coudes" de la ligne triple sont les plus impactés par le démouillage, car ils sont situés au niveau des défauts de la ligne triple. D'après Gauthier *et al.* [93], ce sont ces défauts qui dirigent la ligne triple pendant le démouillage. C'est donc le pilier situé au niveau du défaut, qui se courbe le plus et subit le dépiégeage de la ligne triple. Toutefois, on remarque que les piliers voisins sur lesquels la ligne triple est accrochée participent également au démouillage en fléchissant légèrement, puis, lorsque le saut de pilier intervient, prennent le relais et se courbent immédiatement davantage pour ceux qui se situent au niveau du nouveau défaut.

Pour aller plus loin, il est intéressant ici de calculer la complaisance des piliers k' en fonction du module d'Young, puis de calculer la constante d'élasticité K que nous avons déjà évoqué dans la partie précédente (voir équation 3.2). Le graphique représenté Figure 3.22 décrit l'évolution de K , k' et l'élasticité de la ligne triple k en fonction du module d'Young.

Lorsque le module d'Young est faible, $K \approx k'$ et l'évolution est quasi-linéaire. Néanmoins, lorsque le module d'Young devient plus important, la constante d'élasticité n'évolue plus linéairement avec le module d'Young : de plus, pour des modules d'Young importants, $K \approx k$ et devient indépendant du module d'Young.

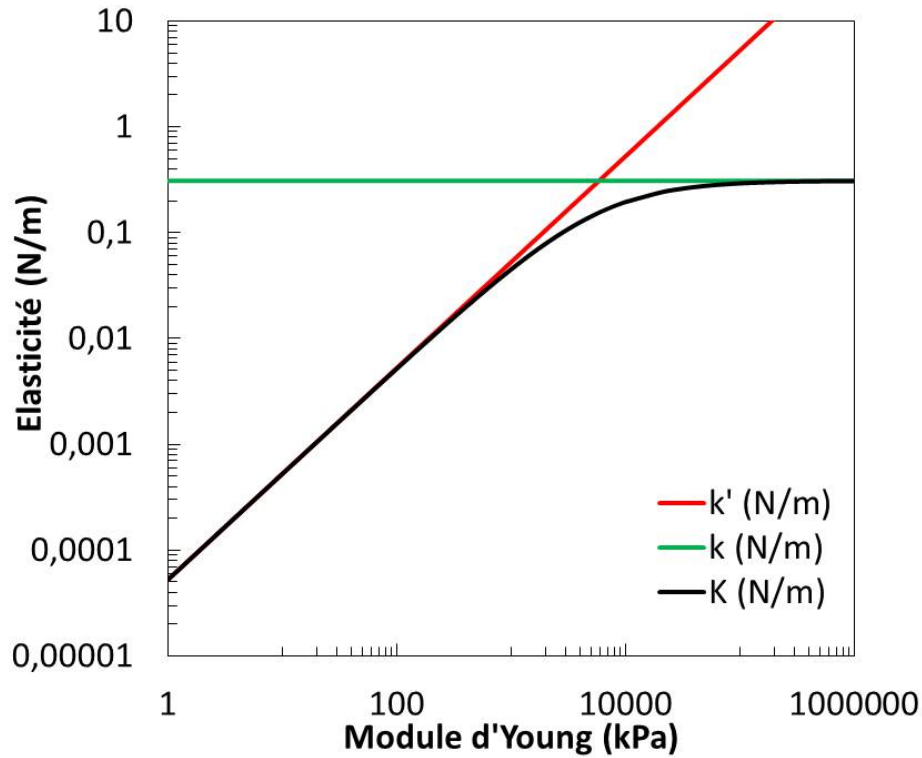


FIGURE 3.22 – Constante d'élasticité totale K , de la ligne triple k et du pilier k' en fonction du module d'Young.

Cependant, au vu des premiers résultats, nous pensons que la ligne triple semble peu affectée par le fait que les piliers puissent se déformer (constante k'), ce dont une description de l'énergie de la ligne triple comme dans le modèle d'élasticité ne peut rendre compte.

Ainsi, nos résultats suggèrent que la description en élasticité de ligne ne peut pas se généraliser directement en incluant l'élasticité des piliers comme en section 3.1. Il semble que la modification de conformation de la ligne triple autorisée par le mouvement des piliers, lorsqu'ils sont souples, ne change que fort peu son comportement, si bien que les angles de contact ne sont pas affectés.

Nous allons aborder maintenant le cas original de piliers interagissant entre eux lors du démouillage.

3.2.4 Cas original : interaction des piliers lors du démouillage

Dans les cas étudiés précédemment, seuls les piliers supportant la ligne étaient soumis à une déflexion. De plus, nous avons vu que les piliers se courbaient en raison de l'élasticité de la ligne triple, cependant la distance interpiliers est trop grande pour observer une interaction entre les piliers lors du démouillage de la surface. Nous avons donc cherché à obtenir une géométrie où les piliers sont suffisamment proches et hauts pour entrer en contact lors du démouillage, et il s'avère qu'il s'agit de la même géométrie de surface que celle utilisée pour faire du chaînage magnétique, qui a été décrite dans la section 2.7.2, soit la géométrie R. Le Tableau 3.5 récapitule les caractéristiques géométriques de la surface.

Surface	Φ_s (%)	Rapport d'aspect	h (μm)	d (μm)	λ (μm)
R	33,5	3,7	72.2	19.6	30

Tableau 3.5 – Tableau récapitulatif des caractéristiques de la géométrie R

Les piliers sont donc proches les uns des autres sans toutefois se toucher lorsqu'ils sont dans leur position d'origine. Nous avons également mesuré les angles de contact de cette géométrie de surface, en variant le module d'Young, comme représenté Figure 3.23.

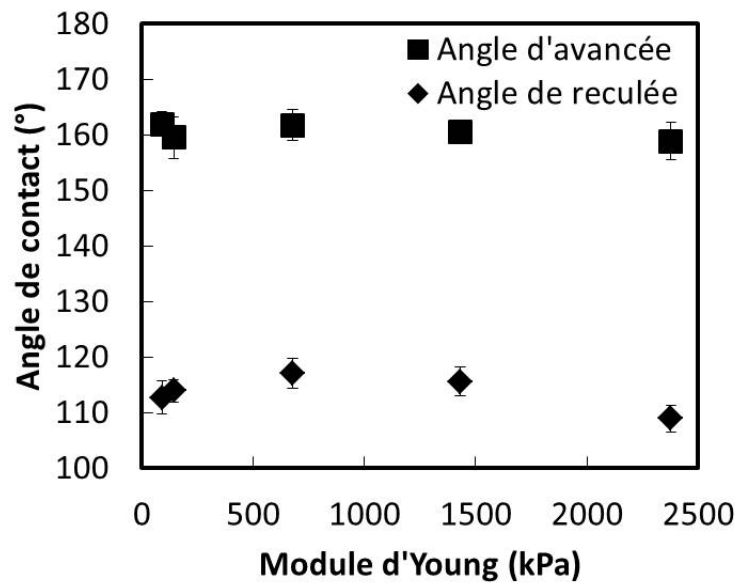


FIGURE 3.23 – Angles d'avancée et de reculée de surfaces de géométrie R en fonction du module d'Young

On relève encore dans cette étude que les angles de contact restent constants quel que soit le module d'Young de la surface. Cependant, ce qui nous intéresse le plus avec cette surface est l'étude de son dé mouillage. Nous avons observé ce dernier en microscopie optique (Figure 3.16) en se focalisant sur une rangée de piliers. Les clichés sont assemblés et représentés Figure 3.24.

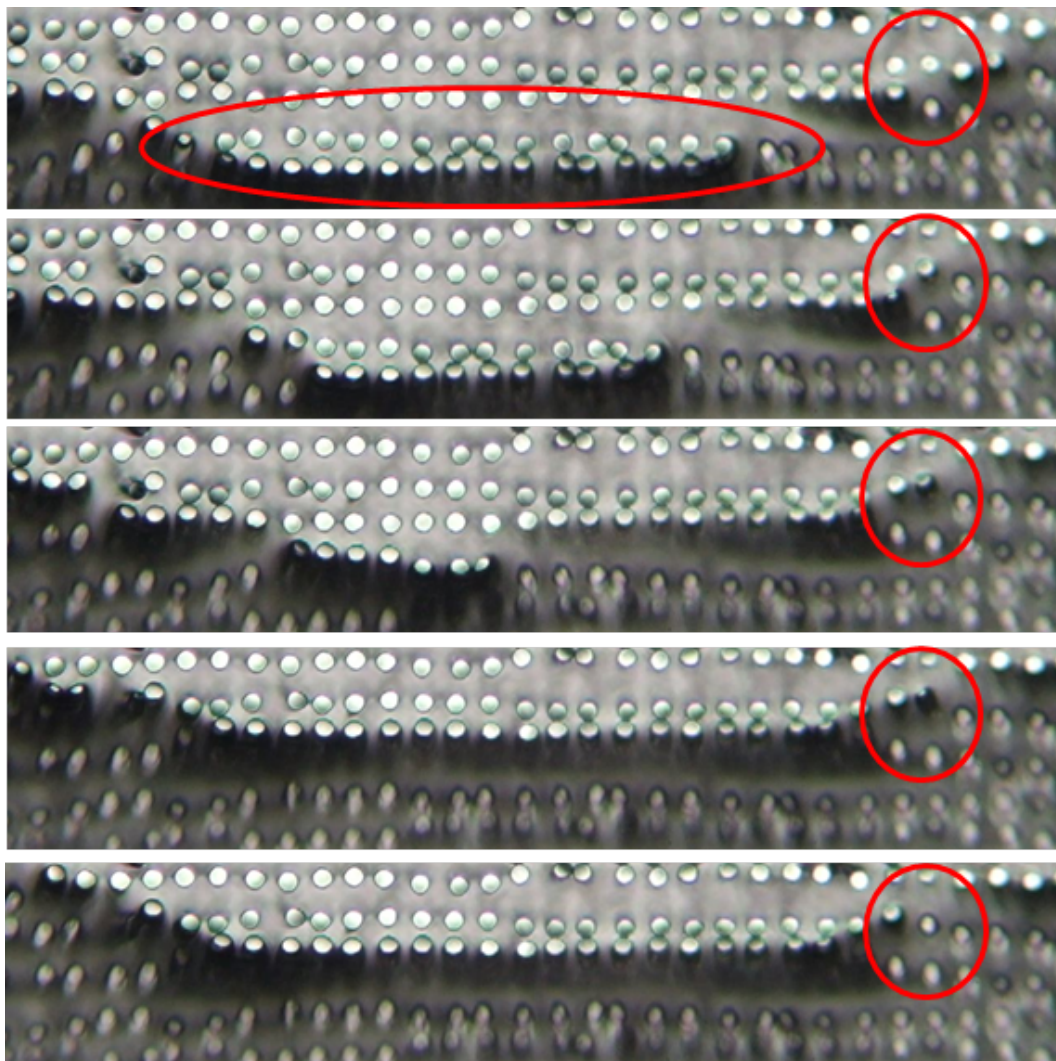


FIGURE 3.24 – Démouillage d’une rangée de piliers de la surface R-Syl. Les images sont à lire chronologiquement du haut vers le bas, les zones d’intérêt étant entourées d’un cercle rouge

On remarque que, comme dans l’étude précédente, les piliers se courbent pour suivre l’évolution de la ligne triple et compenser son élasticité. En revanche, la géométrie particulière de ces piliers implique une mise en contact des piliers de lignes différentes pendant le démouillage : les sommets se collent l’un à l’autre, voire parfois les uns aux autres (un assemblage de quatre piliers est souvent observé). Il est à noter que lors de la mise en contact d’un pilier où la ligne triple est accrochée à un pilier de la ligne suivante, ce dernier se penche vers le premier. Ce comportement nous renvoie à l’effet Cheerios [206], par lequel deux objets flottant hydrophobes interagissent de façon attractive. L’attraction résulte de la courbure de la surface liquide, qui diminue lorsque les objets se rapprochent l’un de l’autre. Comme l’énergie de surface totale croît avec la courbure, une force attractive s’ensuit.

Cette étude n’est qu’exploratoire, aussi faudrait-il analyser plus en détail l’évolution de la déflexion des différents piliers mis en jeu pendant ce démouillage, afin de relier cette déflexion inhabituelle à la topographie de surface.

En conclusion de cette partie, nous avons vu qu'en accord avec la littérature, la géométrie de la surface joue un rôle essentiel dans le mouillage de celle-ci, puisque l'hystérèse de mouillage augmente avec la fraction de surface, alors que l'angle d'avancée ne varie pas. En outre, contrairement aux premières hypothèses que nous avons formulées, le module d'Young ne joue qu'un rôle très faible dans le mouillage, puisqu'aucune différence n'est à noter d'un point de vue macroscopique (angles de contact). Cependant, la mobilité des piliers lors d'un démouillage en état Cassie a été prouvée, et dépend de l'élasticité du matériau, bien que les différences de mouvements restent faibles. Enfin, une géométrie particulière avec une forte fraction de surface nous a permis d'observer des piliers se collant les uns aux autres pendant le démouillage, permettant ainsi de compenser l'élasticité de la ligne triple sur plusieurs piliers, ce qui ralentit le décrochage des piliers par la ligne triple.

Forts de ces conclusions, nous allons maintenant étudier le mouillage de piliers magnétiques. Ainsi pourrions-nous explorer le rôle de l'application d'un champ magnétique sur ces piliers pour modifier ou contrôler leur démouillage.

Chapitre 4

Etude du mouillage de surfaces magnétiques reconfigurables

Après avoir montré que l'inclinaison des piliers élastomères peut être réalisée par la tension de la ligne triple (section 3.2.3), nous allons maintenant étudier le mouillage sous champ magnétique des surfaces formulées avec du PDMS chargé en particules magnétiques. D'après les résultats obtenus lors de l'étude de la déflexion des piliers sous champ magnétique (section 2.7), nous savons déjà que les mouvements des piliers, par l'application d'un champ magnétique, peuvent être plus importants que ceux observés lors du démouillage sans champ, si l'on choisit une formulation riche en particules magnétiques et si l'aimant est à une faible distance de la surface.

Nous avons ciblé notre étude sur la formulation Syl 16 % (permettant les déflexions les plus grandes) avec l'utilisation des surfaces C-Syl 16 % et E-Syl 16 %, qui ont été les plus étudiées pendant ce projet de par leur fort rapport d'aspect et leur fraction de surface adaptée pour une bonne stabilité de gouttelettes en état Cassie, tout en gardant des propriétés superhydrophobes. En outre, l'ajout de particules dans la formulation ne modifie pas les angles de contact et l'angle de glissement de la surface, ce qui nous permet de déjà connaître les caractéristiques de mouillage de la surface magnétique, avant application du champ.

4.1 Impact de l'inclinaison des piliers sur l'angle de glissement de goutte

Nous allons tout d'abord utiliser le champ magnétique pour imposer une déflexion statique des piliers. Ceci va nous permettre d'observer l'impact de la déflexion des piliers sur l'angle de glissement de la surface. D'après ce que nous avons pu voir précédemment, l'angle de glissement dépend de la géométrie de la surface (section 3.1.1). Ainsi, si l'on modifie la géométrie de surface en courbant les piliers, cette modification doit se répercuter sur l'angle de glissement de la surface.

Pour déterminer l'impact de la déflexion des piliers, nous allons mesurer l'angle de glissement de la surface E-Syl 16 % pour différentes déflexions des piliers. Il est important de noter qu'il s'agit d'une nouvelle surface, qui possède un support plus fin, contrairement

à celle utilisée dans l'étude de la déflexion des piliers (section 2.7). C'est pourquoi la déflexion maximale est ici de $\Delta x = 35 \mu\text{m}$. Nous plaçons donc la surface sur la plateforme d'inclinaison, fixons la déflexion des piliers par une position définie de l'aimant (angle de déflexion donné dans le Tableau 4.1), puis déposons la goutte d'eau sur la surface (volume identique pour chaque mesure). La mesure de la déflexion horizontale des piliers en fonction de la position de l'aimant a été effectuée par microscopie optique, et une valeur approchée de l'angle de déflexion est calculée de façon approchée en considérant que le pilier défléchit sans se courber. On a ainsi :

$$\sin \beta = \frac{\Delta x}{h} \quad (4.1)$$

Orientation des piliers	Déflexion horizontale (μm)	Angle de déflexion ($^\circ$)	Angle de glissement ($^\circ$)
-	0	0	13,2
Opposée à la pente	35	31	9,6
Dans le sens	20	17	15,2
de la pente	35	31	17,8

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif de la déflexion des piliers et des angles de glissement associés

Les résultats sont représentés Figure 4.1. Ces premiers résultats démontrent l'influence de la déflexion des piliers sur l'angle de glissement, et en particulier l'importance de la direction de l'inclinaison des piliers. En effet, quand les piliers sont fléchis dans le sens opposé à l'inclinaison de la surface, la valeur de l'angle de glissement est plus faible que quand les piliers sont droits, alors qu'elle est plus élevée quand les piliers sont fléchis dans le sens de l'inclinaison de la surface.

Ce phénomène peut s'expliquer qualitativement par l'intermédiaire de l'angle de contact local, c'est-à-dire l'angle entre la goutte et le(s) pilier(s) situé(s) à l'arrière de la goutte, qui est modifié par la déflexion des piliers. En se référant à des piliers droits, une déflexion des piliers dans le sens contraire à la pente diminue l'angle de contact local à géométrie de goutte identique. L'angle de reculée est donc atteint pour une inclinaison de surface plus faible. A l'inverse, une déflexion des piliers dans le sens de la pente augmente l'angle de contact local, et l'angle de reculée est atteint pour une inclinaison de surface plus grande.

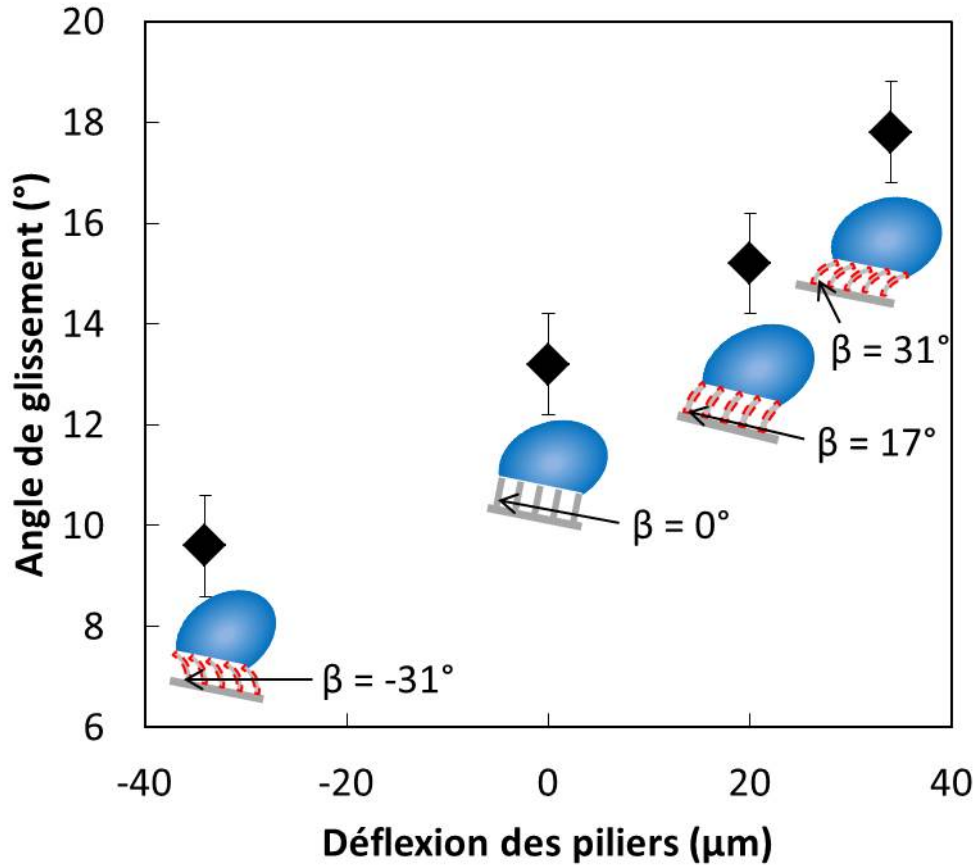


FIGURE 4.1 – Angle de glissement de la surface en fonction de la déflexion des piliers. Cette déflexion est représentée en schéma sous les points associés.

Au demeurant, cette valeur d'angle de contact local augmente d'autant plus que la déflexion des piliers dans le sens de la pente est forte : le dépiégeage de la ligne triple est donc de plus en plus retardé lorsque la déflexion des piliers augmente dans cette direction et, par conséquent, l'angle de glissement est de plus en plus élevé.

Nous pouvons donc conclure grâce à cette étude que l'angle de glissement, une des caractéristiques de mouillage de la surface, peut être modifié par l'inclinaison des piliers sous champ magnétique. Il faut noter que ces résultats sont en opposition avec les résultats de Drotlef *et al.* [186].

Nous avons prolongé cette étude en observant l'effet de la déflexion statique sur une goutte en évaporation.

4.2 Impact de l'inclinaison des piliers sur l'aire de contact

Après avoir vu que la déflexion des piliers a une influence sur l'angle de glissement de la surface, nous souhaitons tester l'effet de cette déflexion lors de l'évaporation d'une goutte sur la surface. En effet, ici, la surface est horizontale : la force motrice pour la

reculée n'est plus la gravité mais l'évaporation de la goutte. Nous avons pu observer dans la section 3.2.3 que lorsque la goutte repose sur des piliers non-soumis à un champ magnétique, le démouillage s'effectue de façon symétrique : la superposition des images sur la Figure 3.17 est concentrique. Nous allons donc ici analyser la position de la goutte sur la surface lors de son évaporation, lorsque les piliers sont inclinés du fait de la position de l'aimant sous la surface.

Deux expériences sont présentées ici sur la surface C-Syl 16 % : une où les piliers sont penchés vers la droite (Figure 4.4) et une autre où les piliers sont penchés en diagonale (Figure 4.5). Chaque expérience est répétée deux fois et les images les plus significatives sont superposées (en partie pour plus de clarté). Ces deux séries de résultats illustrent aussi deux méthodes de visualisation différentes. Dans le cas du démouillage avec les piliers orientés vers la droite, l'appareil photo fixé sur l'objectif du microscope permet de relever la position de la goutte pendant le démouillage en restant focalisé sur le sommet de la goutte, comme représenté sur la Figure 4.2. Dans le second cas de démouillage (piliers inclinés en diagonale), exposé Figure 4.5, une lamelle de verre a été déposée sur la goutte (schéma Figure 4.3) pour mieux observer les piliers sous la goutte. Il est ainsi plus facile de visualiser la base de la goutte.

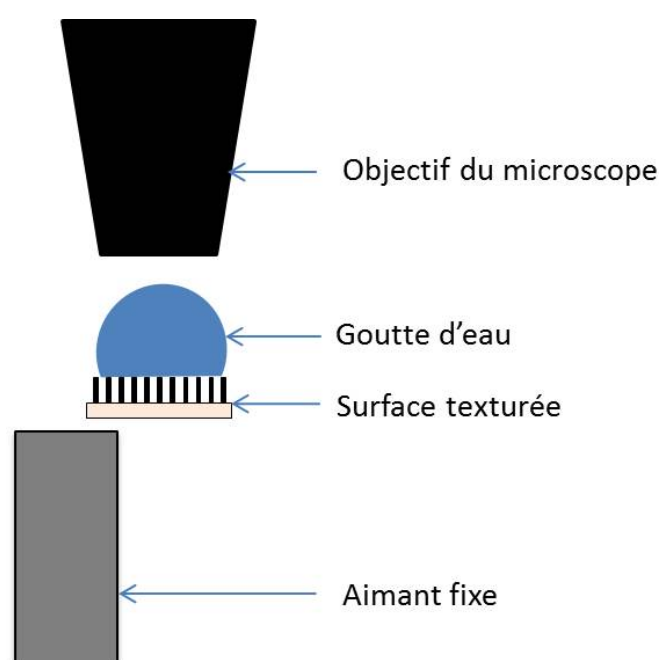


FIGURE 4.2 – Illustration de l'étude du démouillage lors de l'inclinaison des piliers. La position décentrée de l'aimant permet de contrôler la déflexion des piliers.

4.2. IMPACT DE L'INCLINAISON DES PILIERS SUR L'AIRE DE CONTACT

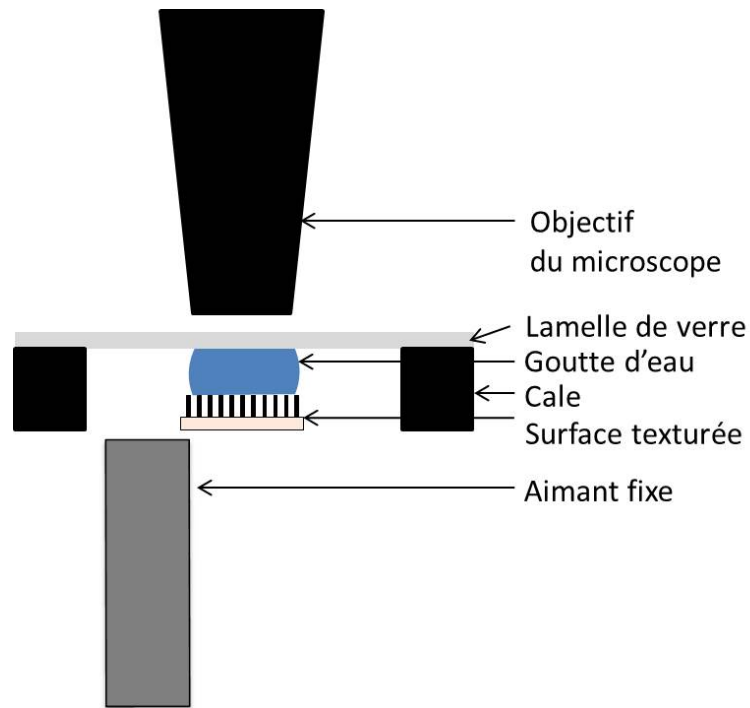


FIGURE 4.3 – Illustration de l'étude du démouillage lors de l'inclinaison des piliers.

Les superpositions d'images sont représentées ci-après, accompagnées d'une image des piliers inclinés et d'un schéma résumant la situation. Le premier résultat à noter est que dans les deux cas, et contrairement à ce qui est observé sans champ, la goutte se décale pendant l'évaporation. En effet, sur la Figure 4.4 où les piliers sont orientés vers la gauche, le centre de la goutte d'eau se déplace de $190\ \mu\text{m}$ pendant son évaporation avant de s'empaler dans les piliers pour finir là son évaporation. De même, sur la Figure 4.5 où les piliers sont inclinés en diagonale, le centre de la goutte se déplace de $390\ \mu\text{m}$.

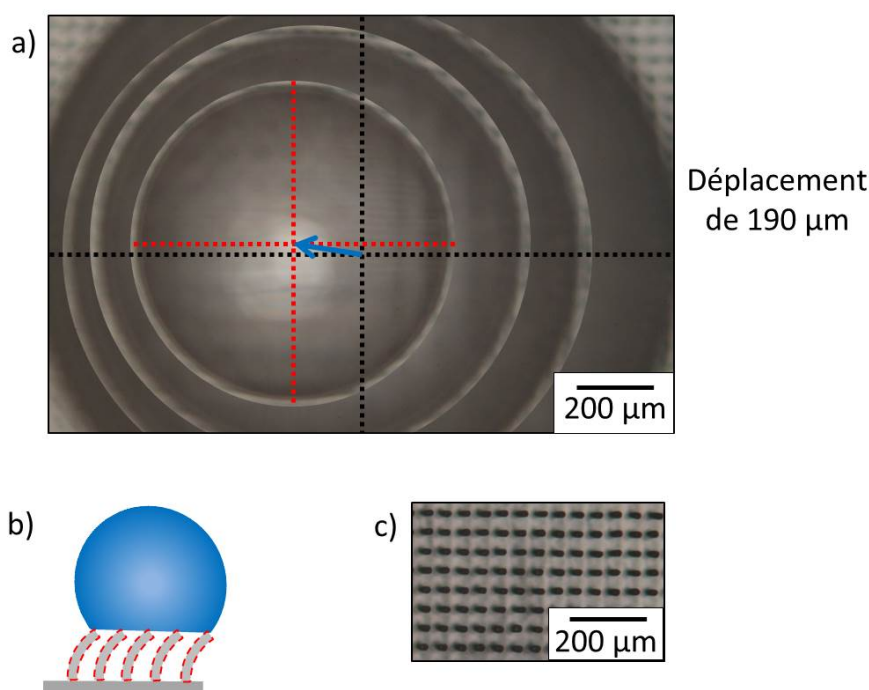


FIGURE 4.4 – Décalage de $190\ \mu\text{m}$ de la goutte (volume initial = $5\ \mu\text{L}$) apparaissant lors de l'évaporation de la goutte sur des piliers inclinés à droite. a. Superposition d'images de la goutte montrant le décalage progressif de la goutte pendant l'évaporation sur piliers inclinés. b. Schéma résumant la situation de mouillage de la surface. c. Image des piliers inclinés.

De plus, la direction du décalage de la goutte pendant l'évaporation n'est pas aléatoire. Dans toutes les expériences qui ont été réalisées, la goutte se décale dans la direction opposée à l'orientation des piliers, quel que soit le côté d'inclinaison, ainsi qu'on le voit dans les deux cas représentés ici.

De même que lors de la mesure de l'angle de glissement sur des piliers inclinés, l'explication du décalage de la goutte dans le sens opposé à l'inclinaison des piliers tient dans le contact entre la ligne triple et la goutte d'eau. En effet, comme expliqué Figure 4.6, lorsqu'un pilier est incliné vers le centre de la goutte (dans le sens du démouillage), la valeur de l'angle de contact local est supérieure à celle de piliers droits. Au contraire, pour un pilier incliné vers l'extérieur de la goutte, cette valeur est inférieure à celle de piliers droits. Comme l'évaporation est supposée homogène sur tout le volume de la goutte, l'angle de reculée sera atteint plus vite du côté du pilier incliné vers l'extérieur de la goutte : le démouillage sera donc facilité dans la direction d'orientation des piliers, ce qui induit un décalage du centre de la goutte dans le sens opposé.

4.2. IMPACT DE L'INCLINAISON DES PILIERS SUR L'AIRE DE CONTACT

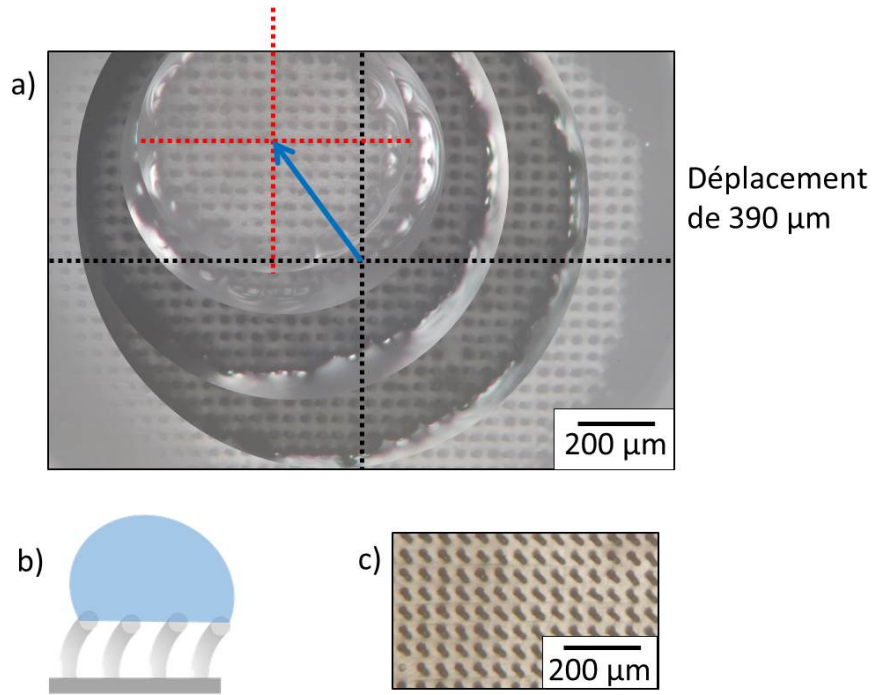


FIGURE 4.5 – Décalage de 390 μm de la goutte (volume initial = 7 μL) apparaissant lors de l'évaporation de la goutte sur des piliers inclinés en diagonale (vers le bas à droite). a. Superposition d'images de la goutte montrant le décalage progressif de la goutte pendant l'évaporation sur piliers inclinés. b. Schéma résumant la situation de mouillage de la surface. c. Image des piliers inclinés.

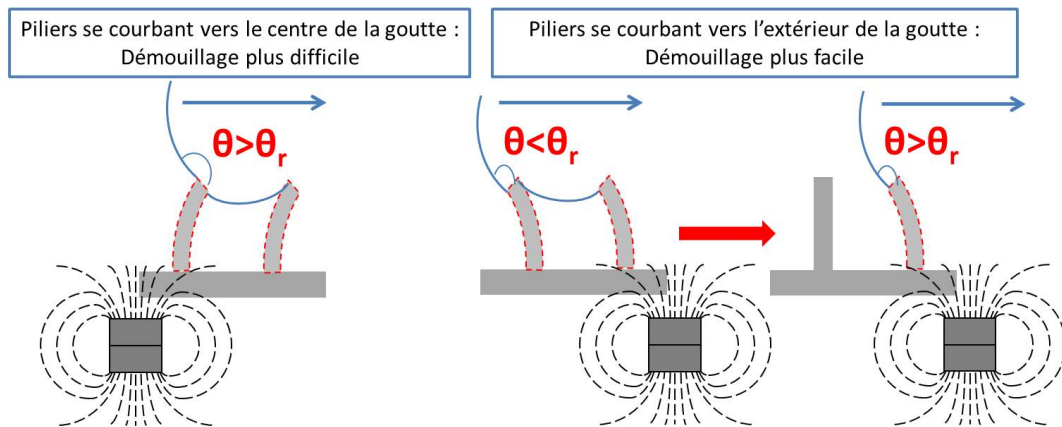


FIGURE 4.6 – Explication du saut de pilier possible pour un pilier incliné vers la ligne triple.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué deux autres essais d'évaporation de goutte sur des piliers inclinés (sur la gauche), en modifiant le volume initial. On remarque alors que pour un volume initial de $V = 5 \mu\text{L}$, la goutte se décale de 136 μm vers la droite, et pour un volume initial de $V = 14 \mu\text{L}$, la goutte se décale de 854 μm vers la droite. La direction du décalage est donc en accord avec les résultats précédents et l'hypothèse formulée. De plus, on note que plus la goutte a un volume important au départ, plus le

décalage sera important. Ceci s'explique par le temps d'évaporation plus long pour un volume plus conséquent, donc une surface de contact plus importante, ce qui provoque alors un effet accru pour le décalage.

Précisons que ces résultats sont préliminaires et montrent surtout une tendance, car peu d'expériences ont pour l'instant été réalisées, et le manque de données et de références bibliographiques nous empêche de quantifier le décalage de la goutte pour un angle de déflexion des piliers et un volume de goutte donnés. Pour effectuer cette quantification, il faudrait contrôler le dépôt de goutte sur la surface superhydrophobe, afin d'éviter des défauts en surface pouvant compromettre l'étude. De plus, poser la goutte toujours au même endroit, quand bien même serait-ce possible, n'assure pas une surface reproductible car des poussières peuvent s'accumuler à cet endroit. Il faudrait enfin pouvoir contrôler le taux d'humidité et la température si l'on veut contrôler la vitesse d'évaporation. Ajoutons également que ces expériences ont été réalisées en utilisant un aimant, mais il est aussi possible d'utiliser un champ magnétique uniforme pour réaliser ce type d'étude.

En conclusion, avec un champ magnétique statique, nous avons pu montrer, d'une part, que sur un plan incliné, il était possible de modifier une caractéristique physique de la surface texturée qui est l'angle de glissement, en jouant sur la déflexion des piliers, et donc en modifiant la géométrie de surface grâce à l'élasticité et à la polarisabilité magnétique des piliers. D'autre part, il est aussi possible d'influencer le démouillage sur une surface texturée plane en inclinant les piliers de façon permanente pendant l'évaporation de la goutte, ce qui a pour conséquence un démouillage préférentiel du côté de l'inclinaison des piliers.

Dans cette partie, nous avons étudié la modification du démouillage due à l'inclinaison statique des piliers, ces derniers restant sous l'action d'un aimant fixe pendant tout le démouillage. Nous allons maintenant nous intéresser au démouillage d'une goutte d'eau sur une surface magnétique, mais cette fois-ci en imposant un mouvement périodique aux piliers par le mouvement alternatif de l'aimant sous la surface.

4.3 Transition Cassie-Wenzel sur une surface dynamique

Nous allons maintenant étudier l'effet d'un mouvement périodique des piliers sous l'effet d'un champ magnétique oscillant. Une étude préliminaire du démouillage dynamique nous a montré que le balayage d'un aimant sous une surface magnétique n'induit pas un déplacement sur une longue distance de la goutte d'eau sur la surface, lorsqu'elle est plane : le mouvement des piliers est trop symétrique pour avoir des séries d'accrochage/décrochage de la ligne triple sur les piliers dans une direction donnée à chaque passage de l'aimant. De fait, la goutte d'eau est bien en mouvement tout en restant accrochée au sommet des piliers : elle bouge périodiquement à la même fréquence que le mouvement des piliers. Nous avons d'ailleurs mesuré et trouvé, pour une déflexion maximale des piliers de $8 \mu\text{m}$, un décalage de la goutte de $8 \mu\text{m}$, ce qui montre le parfait transfert de la déflexion des piliers vers le mouvement de la goutte. La goutte restant essentiellement statique, il est donc facile d'étudier sa cinétique de démouillage.

4.3. TRANSITION CASSIE-WENZEL SUR UNE SURFACE DYNAMIQUE

Dans cette étude, l'évaporation se produit alors qu'un aimant passe périodiquement sous la surface C-Syl 16 % (Figure 4.7), induisant une orientation périodique des piliers, comme observé sur la Figure 2.32 dans la section 2.7. La surface de l'aimant située à 2 mm des piliers est un carré de 1cm^2 , possède une amplitude de mouvement de 5cm et une vitesse de passage de 4cm/s. Les angles de contact sont mesurés tout au long de l'évaporation par un goniomètre sur le côté gauche de la goutte. Notre choix s'est porté sur la représentation d'un seul angle, afin d'observer plus facilement son évolution au cours de l'évaporation. Les images de la goutte sont prises toutes les 15 secondes, et ne coïncident pas avec une position particulière de l'aimant sous la surface.

L'évaporation d'une goutte sur la surface C-Syl (sans particules magnétiques, donc) a également été effectuée en guise de vérification avec le balayage de l'aimant sous la surface, où une évolution du mouillage identique à la situation sans champ a été observée. Les vibrations inhérentes au déplacement de l'aimant ne sont donc pas responsables des résultats observés.

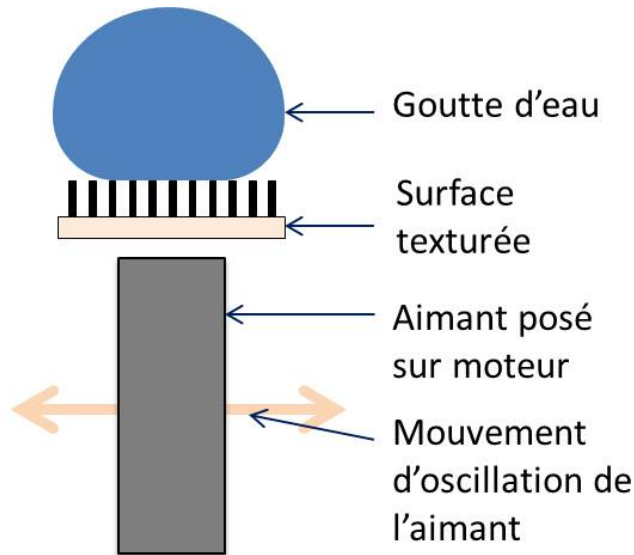


FIGURE 4.7 – Observation des angles de contact pendant le dé mouillage sous champ magnétique oscillant.

Les valeurs d'angles de contact représentées sur la Figure 4.8 montrent d'une part l'angle de contact à gauche de la goutte pour l'étude de C-Syl 16 % et d'autre part, à titre comparatif, le résultat déjà présenté dans le chapitre précédent (section 3.1.2), qui est la moyenne des angles de contact à droite et à gauche de la goutte sur C-Syl (barre d'erreur représentant la différence entre les angles à gauche et à droite) sans champ.

Pour rappel, lors de l'évaporation sur la surface C-Syl, la valeur des angles de contact reste stable tout le long de l'évaporation en état Cassie puis chute vers $V = 0,04 \mu\text{L}$ quand la goutte s'empale et passe de l'état Cassie à l'état Wenzel. Pour C-Syl 16 %, avec un champ magnétique oscillant, on observe une évolution de l'angle de contact similaire, où la valeur moyenne reste stable jusqu'à la transition vers l'état Wenzel. Cependant, la valeur du volume lors de la transition est bien plus importante que celle pour une surface

non-magnétique.

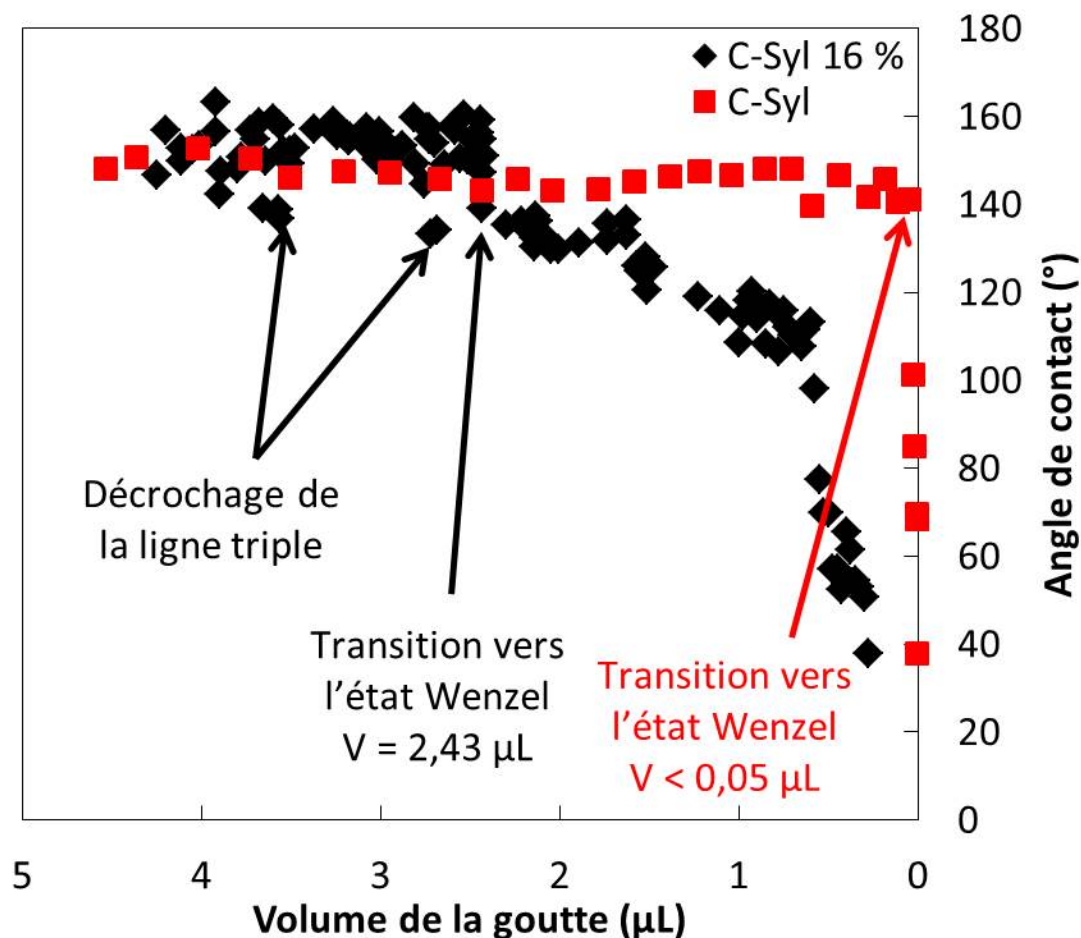


FIGURE 4.8 – Comparaison de l'angle de contact moyen de la goutte en fonction du volume de la goutte lors du démoillage de la surface C-Syl sans champ et C-Syl 16 % sous champ magnétique.

De plus, sur cette étude, comme la mesure est effectuée avec une fréquence importante pour C-Syl 16 % (toutes les 15 secondes, contre toutes les 100 secondes pour C-Syl), on peut observer une valeur de l'angle très variable : ceci est en partie due à l'imprécision de la mesure, mais aussi au mouvement de la goutte sur les piliers mouvants qui entraîne inmanquablement une valeur d'angle de contact fluctuante.

De plus, on remarque des chutes rapides de l'angle de contact correspondant à des décrochages de la ligne triple. En effet, à chaque fois que la goutte atteint l'angle de reculée, dont la valeur sur cette surface est autour de 142° , une réorganisation de l'interface se produit via un dépiégeage de la ligne triple. La valeur de l'angle de contact redevient ensuite plus élevée (environ 160°) et une nouvelle diminution vers la valeur de l'angle de reculée induira un nouveau dépiégeage. Comme nous l'avons vu précédemment lors des études du mouillage avec un champ magnétique statique, la déflexion des piliers permet ici un démoillage précoce du côté de l'inclinaison de ces derniers.

Ainsi, on observe que l'oscillation augmente l'instabilité de l'état Cassie de la goutte,

qui va effectuer sa transition vers l'état Wenzel à un volume de goutte plus grand. Cette oscillation de goutte a d'ailleurs déjà été utilisée dans la littérature par Bormashenko *et al.* [78–80] mais aussi par Chaudhury [123] en faisant vibrer la surface et donc la goutte pour induire une transition vers l'état Wenzel. Dans notre cas, l'amplitude de vibration est plus faible, mais cela permet tout de même d'induire une transition précoce. L'instabilité étant liée à la présence de défauts dans la surface, on voit que l'application d'un mouvement oscillant exacerbe l'effet de ces défauts.

Pour conclure cette partie, nous avons pu voir que le passage de l'aimant sous la surface magnétique ne provoquait pas de translation de la goutte, mais plutôt un mouvement de la goutte synchronisé avec celui des piliers car le mouvement est symétrique. Il serait intéressant par la suite de refaire cette étude avec un déplacement anisotrope des piliers ou un mouvement asymétrique (vitesse variable), afin de savoir si une translation de la goutte est possible dans ces conditions.

De plus, nous avons pu voir que l'oscillation de la goutte et la modulation de la géométrie de surface sous l'effet du champ magnétique permettait de hâter la transition vers l'état Wenzel de la goutte.

Enfin, il est possible, avec une fréquence d'acquisition d'images importante, d'observer des variations d'angle de contact importantes synonymes de décrochage de la ligne triple en suivant la chute puis la remontée de la valeur de l'angle de contact. Il est notable que ces variations (environ 20°) sont plus grandes que celles observées par Gauthier *et al.* [102] sur des surfaces semblables (environ 5°), mais fixes. Afin de mieux comprendre cette différence, nous allons examiner directement le comportement de la ligne triple lors de l'application du mouvement oscillant.

4.4 Démouillage sous champ magnétique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'impact du mouvement des piliers à l'échelle de la ligne triple. Pour cela, nous observons le démouillage d'une goutte d'eau coincée entre la surface étudiée (sous la goutte) et une lamelle de verre (sur la goutte) en microscopie optique comme lors de l'étude du démouillage dans le chapitre précédent, à ceci près qu'un aimant se déplace sous la surface de façon à faire bouger les piliers lors du déplacement. Ce dispositif est décrit sur la Figure 4.9. L'aimant est proche de la lame de verre sur laquelle est posée la surface pour être au plus près de la surface, afin de permettre un mouvement important des piliers. La surface utilisée est E-Syl 16 %, et la distance entre le sommet de l'aimant et le haut de la surface (le sommet des piliers) est de 2 mm.

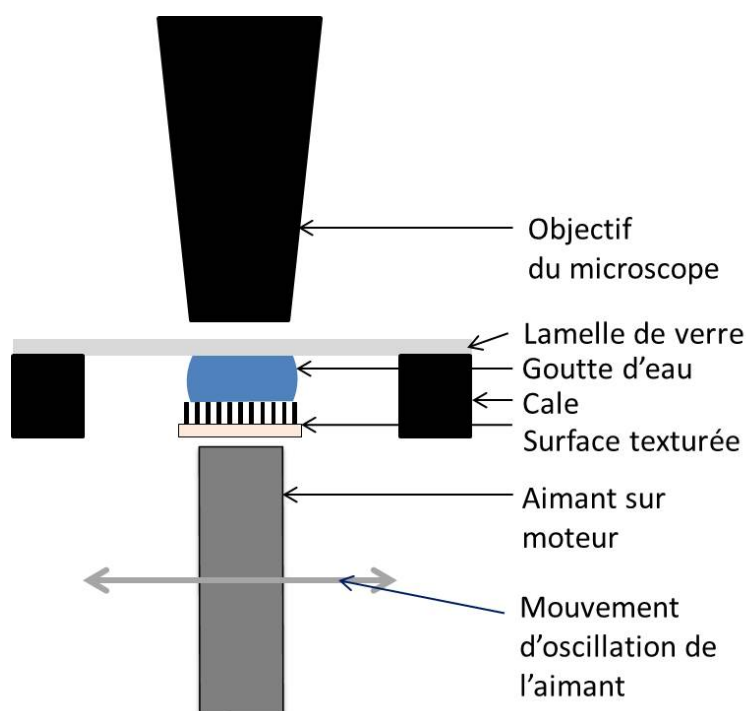


FIGURE 4.9 – Schéma illustrant le dispositif d'observation du démoillage sous champ magnétique au microscope optique.

Dans un premier temps, nous avons comparé le mouvement des piliers hors de la goutte et sous la goutte, et mesuré l'amplitude maximale de leur déplacement en superposant les images montrant la déflexion maximale exercée sur les piliers par le déplacement de l'aimant (41 piliers analysés hors de la zone de contact de la goutte, et 29 piliers analysés sous la goutte représentés Figure 4.10). En raison du faible nombre de piliers visibles sur la ligne triple et de la déformation de l'image dans cette zone, nous n'analyserons pas la déflexion des piliers situés sur la ligne triple.

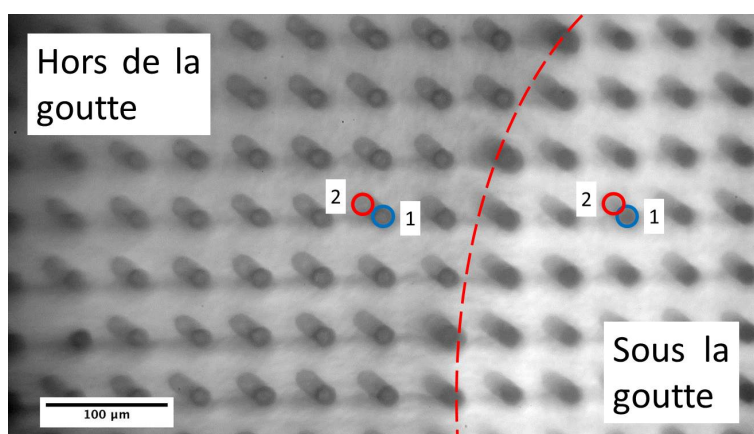


FIGURE 4.10 – Superposition d'images montrant la déflexion des piliers sous la goutte (zone claire) et hors de la goutte (zone foncée). La ligne rouge représente la ligne triple. La déflexion du pilier est mesurée en comparant la position droite du pilier (1) à la position défléchie du pilier (2).

La Figure 4.11 représente la répartition des déflexions de piliers situés sous la goutte

et hors de la goutte. On remarque que la déflexion présente une certaine hétérogénéité, que ce soit pour les piliers situés sous la goutte ou hors de la goutte, ce que nous avons déjà observé lors de l'étude de la déflexion des piliers (section 2.7). En effet, l'hétérogénéité de la répartition des particules dans les piliers subsiste, ce qui accroît la potentielle différence d'amplitude de mouvement des piliers. De plus, il existe une petite variation de forme (surtout de diamètre) des piliers qui induit une variation non-négligeable de leur rapport d'aspect, mais qui reste sans doute moindre que la variation de charge magnétique.

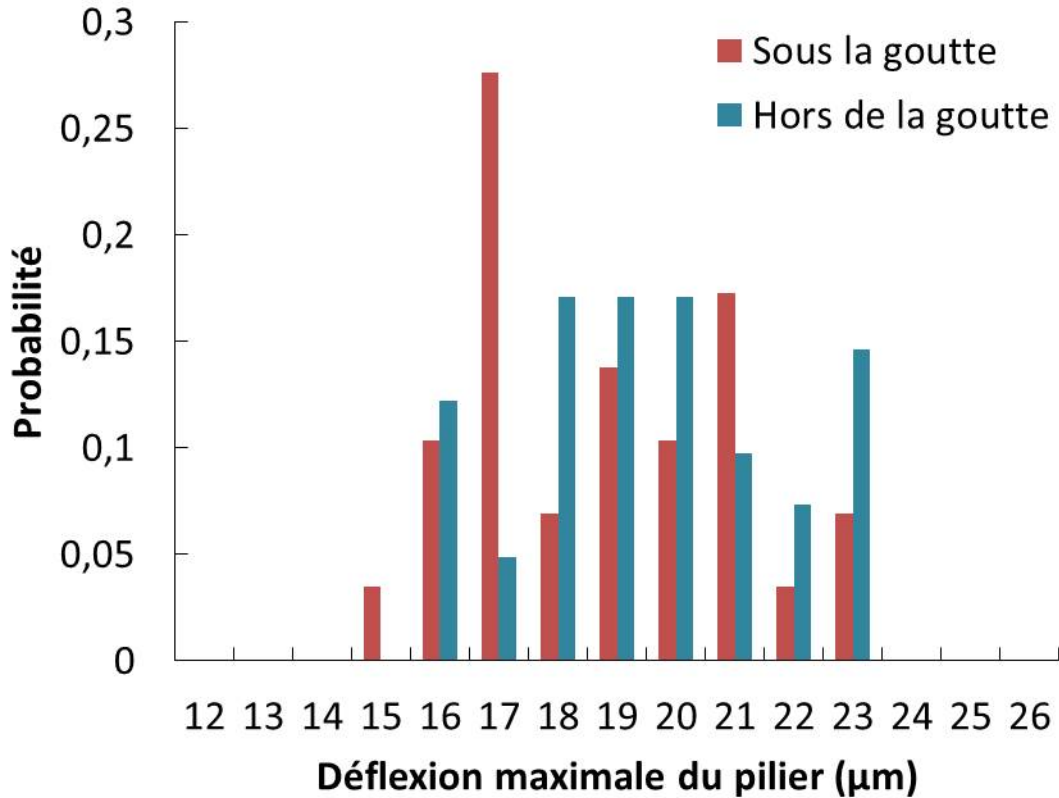


FIGURE 4.11 – Répartition des déflexions de piliers sous la goutte et hors de la goutte

La moyenne de déflexion des piliers hors de la goutte est de $19,5 \pm 2,3 \mu\text{m}$ et ceux sous la goutte de $18,7 \pm 2,2 \mu\text{m}$. La différence de déflexion entre les deux situations est donc négligeable. La valeur de déflexion maximale obtenue est en accord avec la valeur obtenue dans le chapitre 2, soit $23,2 \pm 3,9 \mu\text{m}$.

Lors de l'évaporation de la goutte située entre les piliers et la lamelle de verre, nous alternons des périodes sans passage de l'aimant, et des périodes avec passage de l'aimant qui sont filmées afin d'observer le comportement de la ligne triple obtenu lors du passage de l'aimant. Issue de l'une de ces vidéos, la séquence d'images présentée sur la Figure 4.12 décrit l'évolution de la position de la ligne triple au cours d'une seule oscillation de l'aimant, après un long temps d'attente sans oscillation, pour différentes positions des piliers vis-à-vis de la ligne triple.

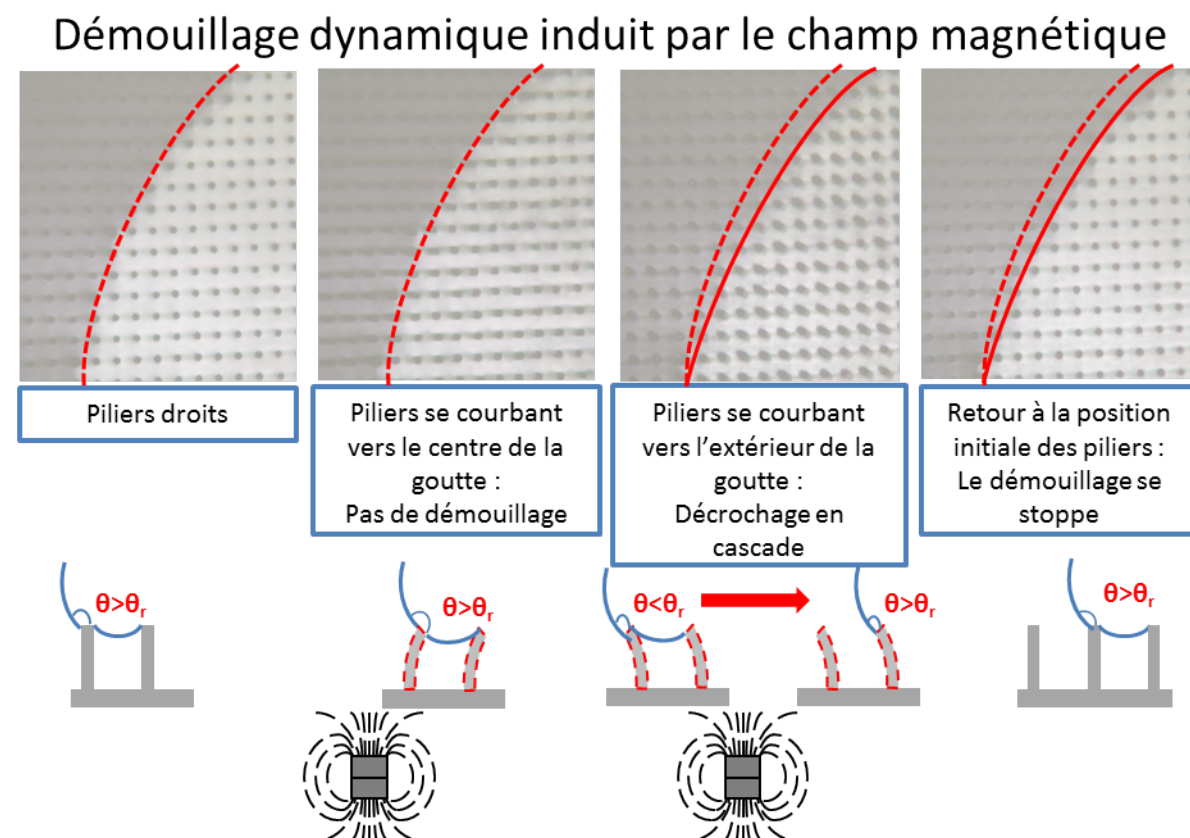


FIGURE 4.12 – Schéma illustrant la position des piliers en fonction de la position de l'aimant, entraînant un décrochage soudain et massif de la ligne triple. La ligne pointillée sur les images représente la ligne triple avant le démouillage dynamique, et la ligne pleine la position de la ligne triple après le démouillage dynamique.

Lorsque les piliers sont droits, le démouillage est lent et s'effectue par décrochage de la ligne triple de quelques piliers maximum : c'est d'ailleurs ce que l'on a observé précédemment lors de mesures sans champ (section 3.2.3). Lorsque les piliers sont orientés vers le centre de la goutte, aucun phénomène n'est alors observé. En revanche, lorsque l'on fait bouger les piliers vers l'extérieur de la goutte, il y a alors une cascade de décrochage de la ligne triple, bien au-delà de ce que l'on voit quand les piliers sont statiques. En effet, lorsque les piliers sont courbés vers l'extérieur de la goutte, le dépiégeage de la ligne triple se produit sur un grand nombre de piliers car, dans cette position-ci, l'angle de contact local se trouve être inférieur à l'angle de retrait à cause de la déflexion du pilier, et ceci entraîne le dépiégeage vers une rangée de piliers suivante.

De plus, ceci entraîne un décrochage en chaîne, car deux phénomènes renforcent le démouillage à cet instant. En premier lieu, plusieurs piliers peuvent avoir une déflexion suffisante, entraînant le dépiégeage de la ligne triple vers un pilier voisin. En second lieu, après ce saut, la tension de la ligne triple ne se reporte pas seulement sur le nouveau pilier accroché, mais aussi sur les piliers voisins du premier. Ceux-ci, étant déjà en tension sans pour autant obtenir un dépiégeage, pâtissent du décrochage de la ligne sur leur voisin et subissent donc une plus forte tension de la ligne triple. Cette tension est d'autant plus importante qu'ils se trouvent au niveau d'un "coude" de la ligne triple, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3 et dans la littérature, ce qui a pour conséquence un dépiégeage

4.5. GLISSEMENT DE GOUTTE CONTRÔLÉ PAR LE CHAMP MAGNÉTIQUE

de la ligne triple sur les piliers voisins également. En résumé, ce n'est pas un seul mais plusieurs piliers consécutifs qui se retrouvent dans des conditions de décrochage quand les piliers se trouvent dans cette configuration.

Ces deux événements conduisent donc à une cascade de décrochages de piliers, qui peut se poursuivre sur deux ou trois rangées de piliers dans la direction choisie, et se stoppe lorsque l'aimant est retiré et que les piliers redeviennent droits. De fait, l'avalanche peut aussi se stopper d'elle-même après quelques rangées de piliers, et malgré le mouvement des piliers, lorsque l'inclinaison des piliers a permis de relâcher un excès de contrainte de la ligne triple et l'a donc emmené vers un état moins stressé. Il faut aussi que l'évaporation soit suffisante et que l'angle de contact se rapproche de l'angle de retrait pour permettre aux piliers d'amorcer le démouillage dans la direction choisie.

En revanche, lorsque les piliers redeviennent droits, l'angle de contact local entre les piliers accrochés par la ligne triple et la goutte reste supérieur à l'angle de retrait de la surface : le démouillage évolue donc lentement. De même, lorsque l'aimant induit la déflexion des piliers vers le centre de la goutte, l'angle de contact local augmente et reste donc supérieur à l'angle de reculée critique : il n'y a donc pas de démouillage.

En conclusion, cette expérience a démontré que l'application d'un champ magnétique contrôlant la déflexion des piliers permet de choisir le côté préférentiel du démouillage de la goutte sur la surface par l'intermédiaire du contrôle du décrochage de la ligne triple. Dans certaines conditions, la déflexion des piliers induit un décrochage soudain et massif. Selon le modèle proposé par Gauthier *et al.* [102], un tel décrochage doit être accompagné d'une forte variation de l'angle de contact mesuré localement au bord de la goutte. Il permet donc d'expliquer les fortes oscillations de l'angle mesurées dans la section 4.3.

Nous allons maintenant utiliser cette possibilité de contrôle du dépiégeage pour tenter de contrôler le déplacement d'une goutte sur une surface inclinée.

4.5 Glissement de goutte contrôlé par le champ magnétique

L'un de nos objectifs est de pouvoir déplacer une goutte sur des surfaces de façon contrôlée. Nous avons pu voir précédemment que le mouvement des piliers induit par le balayage de l'aimant ne suffit pas pour déplacer la goutte sur une surface plane. Nous allons donc voir si la force magnétique due à l'aimant peut contre-balancer l'accrochage de la goutte sur une surface inclinée.

Nous utilisons alors pour ce faire le dispositif présenté Figure 4.13 avec la surface E-Syl 16 %. Une goutte d'eau est posée sur la surface, puis connaissant la valeur d'angle de glissement critique, la surface est inclinée à un angle d'inclinaison inférieur à l'angle de glissement de la surface pour le volume de goutte donné. Ensuite, le balayage de l'aimant sous la surface est activé et le mouvement de la goutte est filmé avec une caméra DinoLite. Le balayage de l'aimant est effectué parallèlement à la surface.

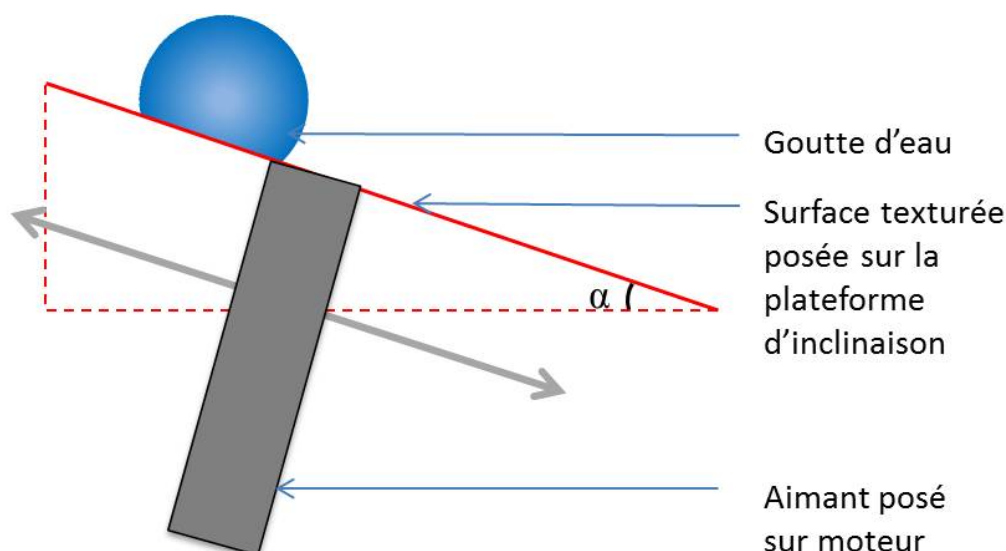


FIGURE 4.13 – Dispositif de contrôle du déplacement de la goutte.

La caméra conserve la même inclinaison que le substrat, qui est ici de 13° et 11° pour la Figure 4.14 b. et c. respectivement. Le mouvement des piliers est perceptible par des variations de contraste lumineux. De cette façon, il est facile d'apprécier directement le mouvement des piliers en observant la surface, et donc de comparer ce mouvement avec le mouvement de la goutte seule. Nous pouvons donc facilement suivre la fréquence de passage de l'aimant sous la surface, qui va varier pendant l'étude.

Pour cela, nous choisissons d'analyser une ligne sur l'image pour suivre le mouvement des piliers (Figure 4.14 a.). Une fois ces lignes enregistrées, il est possible de les compiler et de les superposer pour reconstituer un graphique décrivant la position de la goutte en fonction du temps (Figure 4.14 b. et c.). Ces deux reconstitutions représentent donc le déplacement de la goutte pour deux angles d'inclinaison de la surface différents : 13° pour la Figure 4.14 b. et 11° pour la Figure 4.14 c.

Il est ainsi aisé de suivre le déplacement de la goutte d'eau sur la surface en fonction du temps en observant le point lumineux reflété par la goutte. Il est également possible de suivre en parallèle le mouvement des piliers en fonction du temps, puisque, grâce aux variations de contraste lumineux dues aux mouvements des piliers, leur fréquence de mouvement est nettement visible sur les compilations, en particulier sur la figure Figure 4.14 c. et au bas de la figure Figure 4.14 b.

4.5. GLISSEMENT DE GOUTTE CONTRÔLÉ PAR LE CHAMP MAGNÉTIQUE

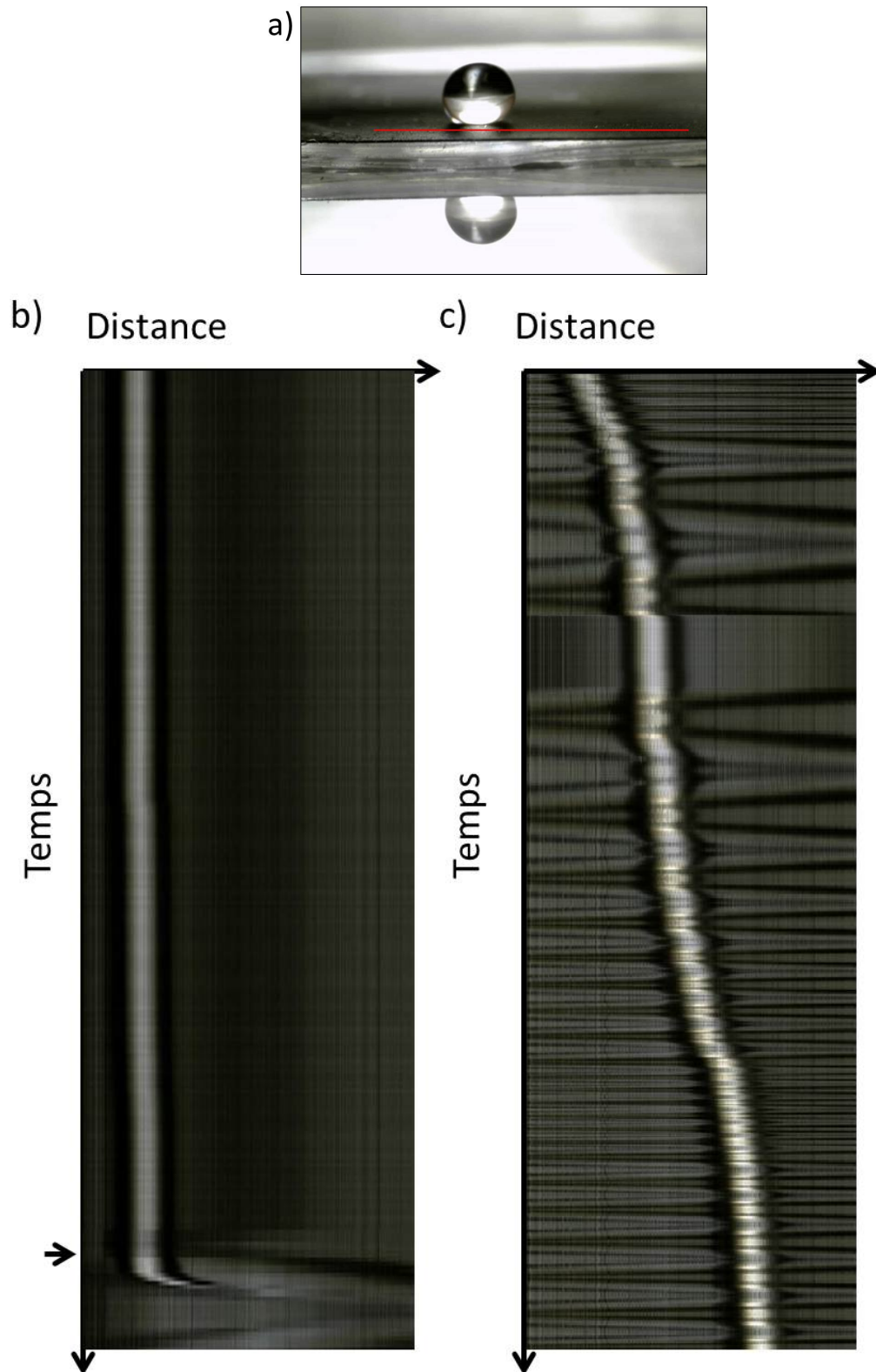


FIGURE 4.14 – Observation du déplacement de la goutte d’eau et de l’aimant au cours du temps pour des fréquences d’oscillation variables de l’aimant : a. ligne définissant le suivi du mouvement des piliers pendant la séquence d’images ; b. et c. compilations représentant le déplacement de la goutte et des piliers en fonction du temps pour une inclinaison de surface de 13° et 11° respectivement. Les mesures d’oscillation sur la figure c. permettent d’identifier la fréquence d’oscillation de l’aimant et donc le mouvement des piliers. Dans le cas de la figure b. le mouvement des piliers débute à l’instant indiqué par la flèche.

Nous avons donc comparé le mouvement d'une goutte sur une surface inclinée à deux angles différents : un premier test où la surface a été inclinée à un angle très légèrement inférieur à l'angle de glissement critique connu pour le volume de goutte déposée (13° , Figure 4.14 b.) et un deuxième test où l'angle est plus faible (11° , Figure 4.14 c.). Il s'est avéré que dans le cas où la surface est inclinée à 13° , le mouvement des piliers (débuté à l'instant indiqué par la flèche) a immédiatement déclenché le dévalement de la goutte sur la surface, sans pouvoir la contrôler. Une première conclusion est donc que si nous inclinons la surface avec une valeur d'angle de glissement trop proche de celle de l'angle critique, la goutte dévale rapidement la pente au premier balayage de l'aimant. Ce résultat est très intéressant et prouve l'impact du mouvement des piliers induit par un champ magnétique, cependant notre objectif est de pouvoir contrôler le mouvement de la goutte, pas seulement de déclencher le glissement de la goutte à un moment choisi¹.

Dans le cas où nous nous sommes placés à un angle d'inclinaison plus éloigné de l'angle critique (11°), on remarque que le mouvement des piliers est très perceptible, et leurs fréquences de balayage aussi. Le début du film est effectué avec un balayage très rapide, puis est ralenti jusqu'à être stoppé pendant 8 secondes. Le mouvement est relancé puis est accéléré pour garder sa vitesse maximale pendant 15 secondes, et est enfin un peu ralenti. De plus, la goutte reste visible pendant toute la séquence, et on observe qu'elle se déplace sur la surface quand l'aimant est mobile, et que la vitesse du déplacement fluctue. Enfin, on observe des séquences de vitesses variées, et la goutte reste immobile quand on impose un temps d'arrêt au mouvement de l'aimant.

Pour représenter différemment les mouvements de la goutte et de l'aimant pour une inclinaison de 11° , on effectue également une compilation permettant de suivre uniquement la goutte pendant le mouvement des piliers, comme représentée sur la Figure 4.15 b. Pour cela, la ligne sur l'image est placée sur le point blanc correspondant à la transmission de la lumière à travers la goutte. C'est ce point à niveau de gris significativement différent du reste de l'image qui est suivi en fonction du temps (Figure 4.15 a.).

1. De même, il est important que la surface permette une adhérence de la goutte suffisante, auquel cas le glissement est incontrôlable. Le choix de la surface E-Syl 16 % se justifie par une fraction de surface relativement élevée ($\Phi_S = 12,8\%$), permettant d'avoir une hystérèse relativement importante (entre 25° et 30°), donc un angle de glissement α paramétrable sur une plus large gamme de valeur.

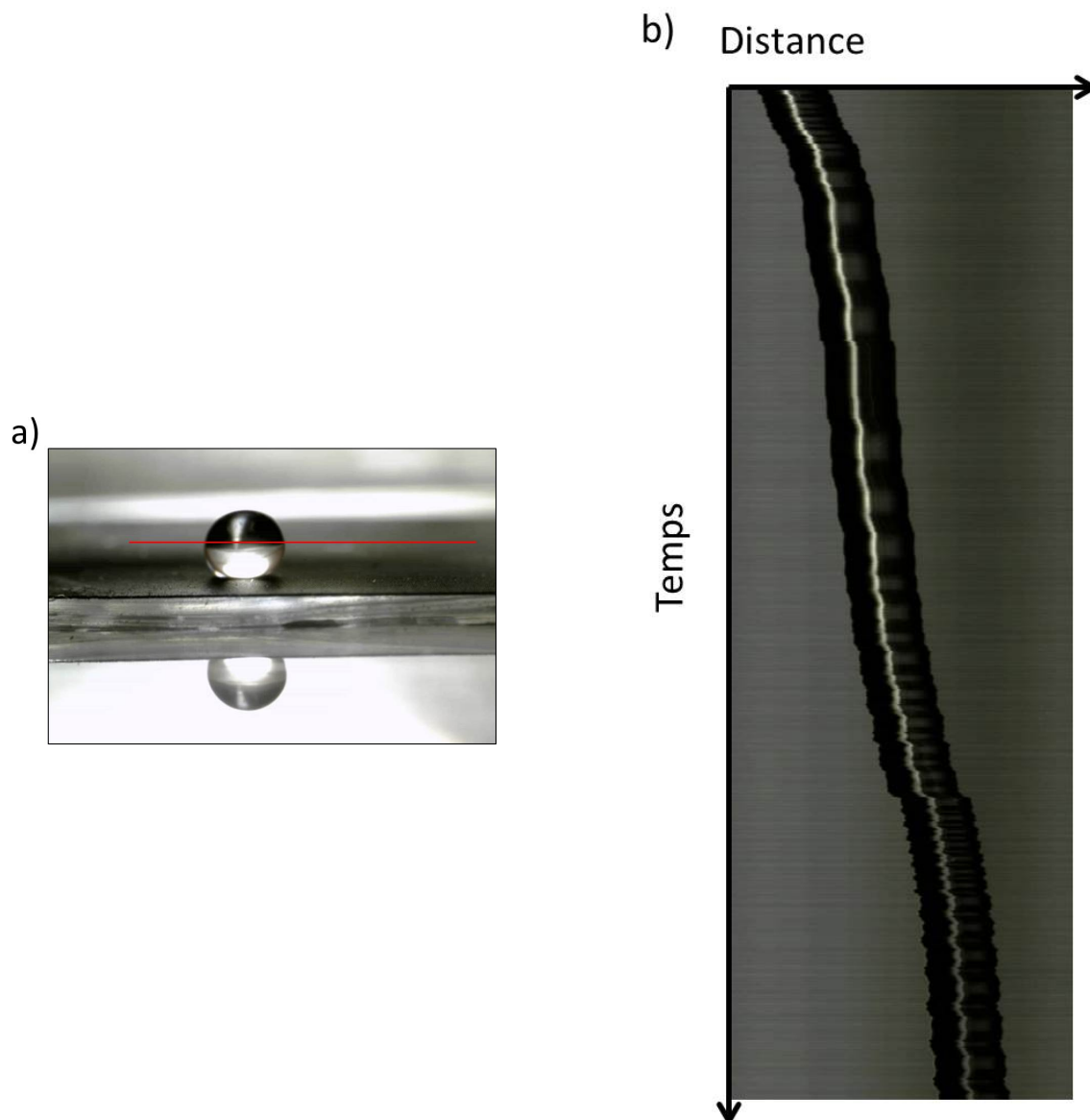


FIGURE 4.15 – Observation du déplacement de la goutte d’eau au cours du temps pour des fréquences d’oscillation variables de l’aimant pour une inclinaison de surface de 11° : a. ligne définissant le suivi de la goutte pendant la séquence d’images; b. compilation représentant le déplacement de la goutte en fonction du temps.

A partir de ces données, on réalise le graphique de la Figure 4.16 provenant de l’étude des niveaux de gris de l’image Figure 4.15c. pour suivre le mouvement des piliers, et provenant également du suivi du point le plus lumineux de la goutte sur l’image Figure 4.15b., reflet de la lumière éclairant la goutte.

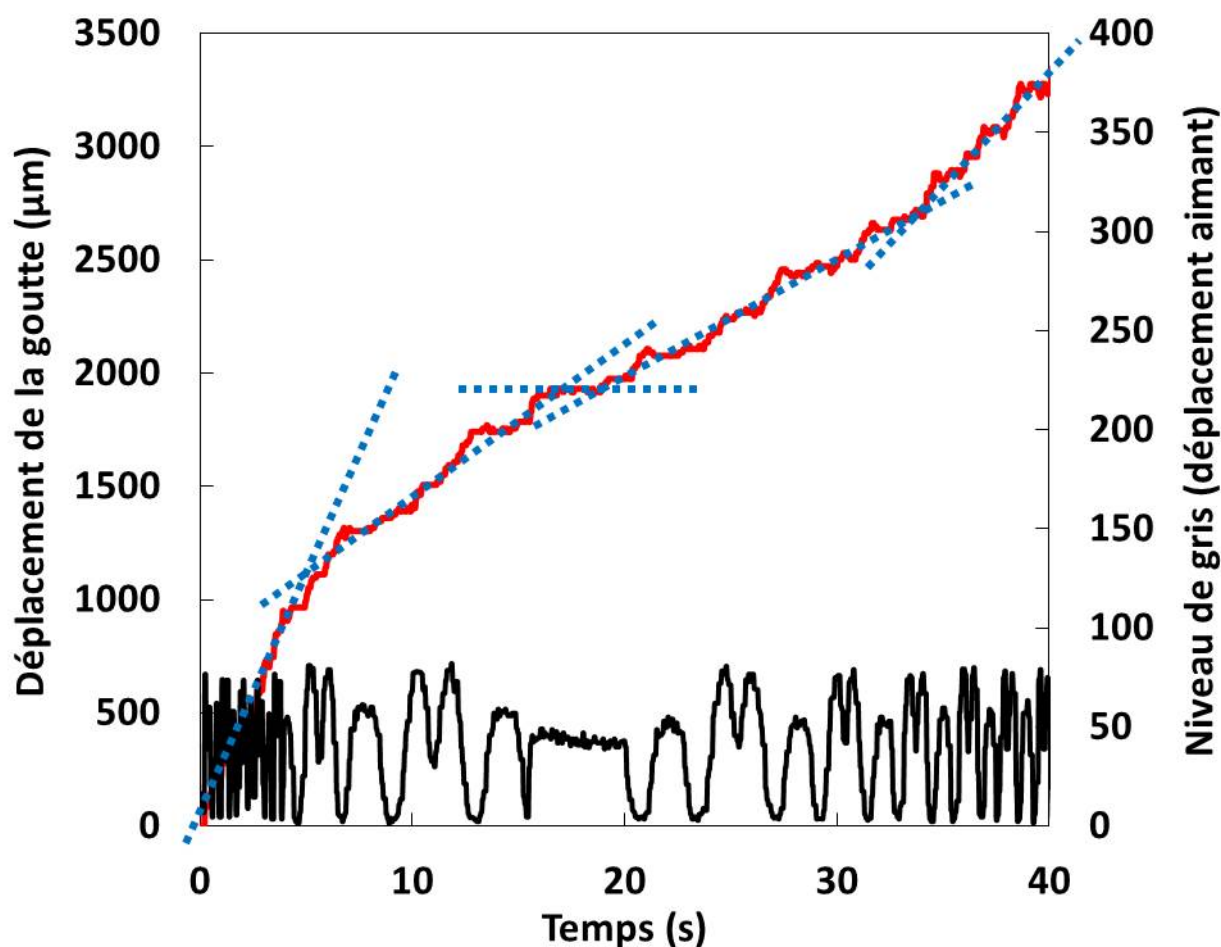


FIGURE 4.16 – Déplacement de la goutte d’eau (rouge) et fréquence de déplacement de l’aimant (noir) au cours du temps. Les lignes en pointillés bleus représentent la pente de la courbe de déplacement de la goutte en fonction de la vitesse de l’aimant.

Si on analyse la pente de la courbe décrivant le mouvement de la goutte en fonction du temps (pointillés bleus), on remarque qu’elle coïncide parfaitement avec la vitesse de l’aimant, à savoir que plus la vitesse de balayage est élevée, plus le coefficient directeur de la courbe est élevé, et donc plus la goutte se déplace vite. En outre, lors de l’arrêt de l’aimant ($22\text{ s} < t < 40\text{ s}$), on observe bien que la goutte est immobile et n’est pas entraînée par l’inclinaison de la surface, ce qui prouve qu’il est possible de contrôler le déplacement de la goutte avec notre surface texturée magnétique. La précision de ce déplacement est d’ailleurs de l’ordre d’une distance interpiliers (ici $50\text{ }\mu\text{m}$) car le déplacement minimal correspond au décrochage d’une rangée de piliers.

Le zoom Figure 4.17 permet de mieux suivre le déplacement de la goutte en fonction de la position des piliers, connue grâce au mouvement de l’aimant. Un niveau de gris de valeur proche de 0 pour l’aimant signifie que les piliers sont orientés à l’opposé de la pente, ce qui induit un décrochage d’une rangée de piliers. Une valeur de niveau de gris proche de 50 signifie que les piliers sont droits : aucun décrochage n’est observé à ces moments-là. Enfin, une valeur de niveau de gris proche de 80 signifie que les piliers sont orientés dans le sens de l’inclinaison de la pente : de même que pour les piliers droits, il n’y a pas de décrochage à ces moments-là.

4.5. GLISSEMENT DE GOUTTE CONTRÔLÉ PAR LE CHAMP MAGNÉTIQUE

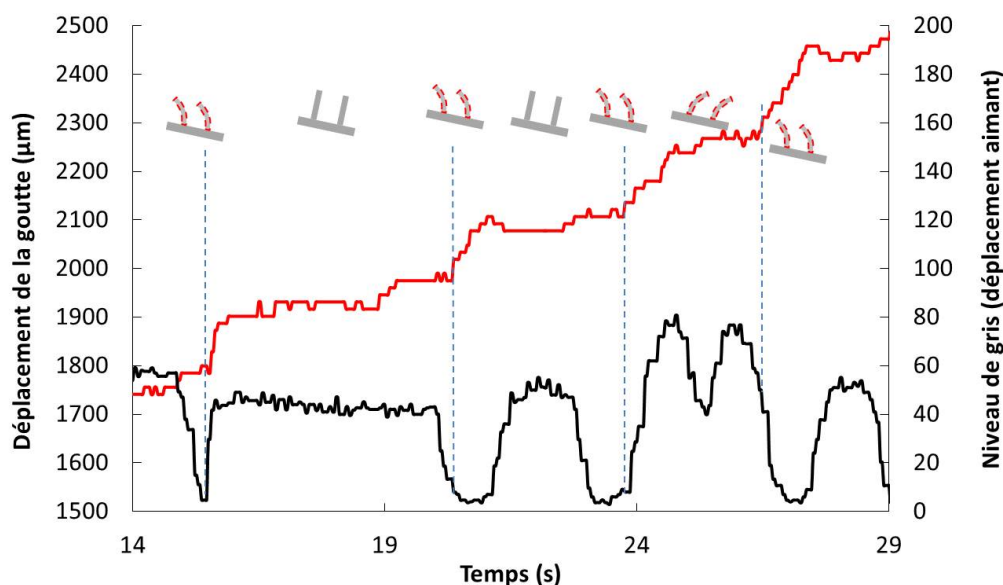


FIGURE 4.17 – Zoom sur la Figure 4.16 : les fluctuations de niveaux de gris permettent de connaître la position des piliers et de mettre en relation la position des piliers et le déplacement de la goutte.

On voit de nouveau que l'immobilité de la goutte coïncide avec les moments où les piliers sont immobiles ou inclinés dans le sens de la pente. De plus, nous pouvons voir que le déplacement de la goutte se produit lorsque les piliers sont inclinés vers l'opposé de la pente. Ceci s'explique à nouveau par l'hypothèse que l'angle de contact local, c'est-à-dire l'angle entre la goutte et le(les) pilier(s) situé(s) à l'arrière de la goutte est modifié par l'inclinaison des piliers. Lorsque le pilier est incliné vers le haut de la pente, la valeur de l'angle de contact local est inférieure à celle sur une surface avec des piliers droits car l'inclinaison des piliers accentue encore l'inclinaison de la goutte sur la surface. L'angle de contact atteint donc l'angle de reculée, d'où le décrochage à un angle de glissement plus faible que l'angle de glissement critique. Enfin, le déplacement s'interrompt dès que les piliers redeviennent droits.

Pour clôturer cette partie, nous pouvons donc dire qu'il est possible de contrôler le mouvement d'une goutte d'eau sur une surface texturée magnétique superhydrophobe inclinée. Ceci peut être réalisé en appliquant un stimulus soit pour déclencher le glissement de la goutte, soit pour que la goutte se déplace comme un marcheur de manière contrôlée sur la surface.

En bilan de ce chapitre sur le mouillage de surfaces sous champ magnétique, nous avons pu voir qu'il était possible de modifier le mouillage de la surface en appliquant un champ magnétique fixe ou mobile. L'angle de glissement, une des caractéristiques de mouillage de la surface, peut ainsi être modifié en fonction de l'orientation des piliers. De même, cette orientation permet de contrôler la localisation du dé mouillage d'une surface sans inclinaison. Ensuite, nous avons étudié l'impact du passage régulier

d'un aimant sous la surface sur le mouillage, et avons remarqué que le mouvement des piliers est suivi par la goutte, qui entre alors en oscillation et devient donc plus instable en état Cassie. De plus, le mouvement de ces piliers lorsque la goutte se rapproche de l'angle de reculée sur la surface permet de choisir la localisation du décrochage de la ligne triple, et de l'accélérer en induisant un dépiégeage en cascade sur une ou plusieurs rangées de piliers. Enfin, nous avons montré qu'il est possible de contrôler le déplacement d'une goutte sur la surface en modulant le déplacement de l'aimant sous la surface et l'angle d'inclinaison de cette dernière.

Conclusion et perspectives

Durant ces trois années de thèse, nous avons cherché à développer des surfaces dynamiques et reconfigurables pour contrôler les propriétés de mouillage par le biais de l'actuation magnétique, sujet encore peu répandu dans la littérature. Pour ce faire, nous avons élaboré des réseaux carrés de piliers superhydrophobes à fort rapport d'aspect, élastiques, magnétiques, de géométrie et d'élasticité variables. Nous avons combiné 17 géométries et près de 30 formulations différentes, permettant ainsi de moduler la fraction de surface, le rapport d'aspect, les propriétés magnétiques et visco-élastiques des surfaces ainsi que la déflexion des piliers.

Nous avons donc formulé des piliers en PDMS avec des rapports d'aspect variant de 1,5 à 5,3, des fractions de surface variant de 2.3 à 33.5 %, avec une gamme de module d'Young complète et étendue variant de 60 kPa à 2,4 MPa, ainsi que des piliers rigides avec un module d'Young de 800 MPa à titre de comparaison avec les piliers élastiques. Une des limites de notre étude a concerné la non-maîtrise des composants des PDMS industriels, notamment des produits Ecoflex, où des problèmes de formulation avec une forte fraction en particules magnétiques se sont posés. Nous avons cependant vu que l'augmentation de la fraction en particules magnétiques incorporée dans la formulation des piliers induit une augmentation de la réponse au champ magnétique appliqué aux piliers, tout en gardant une élasticité à peu près constante. Cette augmentation permet surtout un accroissement de la déflexion du pilier. Nous avons également mis au jour des effets subtils de la fraction de surface liés aux interactions magnétiques entre piliers. Après optimisation, nous avons retenu les surfaces C-Syl 16 % et E-Syl 16 % pour l'étude du mouillage sous champ magnétique car elles présentent un réseau de piliers permettant la plus forte déflexion, grâce à un rapport d'aspect et une fraction de surface adaptés.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude du mouillage des piliers sans application d'un champ magnétique. Ce mouillage a été étudié en fonction de la géométrie de surface mais également en fonction du module d'Young des piliers, en ciblant l'étude sur les surfaces de géométrie A, C et F. Nous avons vu qu'en accord avec la littérature, la géométrie de la surface joue un rôle essentiel dans le mouillage de celle-ci, puisque l'hystérèse de mouillage augmente avec la fraction de surface, alors que l'angle d'avancée ne varie pas. En outre, contrairement aux premières hypothèses que nous avons formulées, le module d'Young ne joue qu'un rôle très faible dans le mouillage, puisqu'aucune différence n'est à noter d'un point de vue macroscopique (angles de contact). Cependant, la mobilité des piliers lors d'un démouillage en état Cassie a été prouvée, et dépend de l'élasticité du matériau, bien que les différences de mouvements restent faibles. Ces résultats devraient permettre de mieux comprendre la physique de la ligne triple et de son élasticité.

Enfin, nous avons étudié le mouillage de piliers magnétiques, afin de percevoir le rôle

CONCLUSION

de l'application d'un champ magnétique sur ces piliers pour modifier ou contrôler leur démouillage. Dans un premier temps, nous avons ainsi pu voir qu'il est possible de modifier le mouillage de la surface en appliquant un champ magnétique fixe. L'angle de glissement, une des caractéristiques de mouillage de la surface, peut alors être modifié en fonction de la déflexion des piliers. De même, cette orientation permet de contrôler la cinématique du démouillage au cours de l'évaporation d'une goutte.

Dans un second temps, nous avons étudié l'impact du passage régulier d'un aimant sous la surface sur le mouillage, et avons remarqué que le mouvement des piliers est suivi par la goutte, qui entre alors en oscillation et devient donc plus instable en état Cassie. De plus, le mouvement de ces piliers lorsque la goutte se rapproche de l'angle de reculée sur la surface permet de choisir la localisation du décrochage de la ligne triple, et de l'accélérer en induisant un dépiégeage en cascade sur une ou plusieurs rangées de piliers. Enfin, nous avons montré qu'il est possible de contrôler le déplacement d'une goutte sur la surface en modulant le déplacement de l'aimant et l'angle d'inclinaison de cette dernière.

Afin d'approfondir cette étude, plusieurs perspectives peuvent être évoquées. Il serait par exemple profitable d'agrandir la gamme de module d'Young des piliers utilisés, et en particulier de formuler des piliers avec une élasticité plus faible, tout en gardant une surface stable lorsqu'une goutte est posée dessus. Il serait alors possible de voir si le mouillage est toujours identique à celui d'une surface de piliers avec un module d'Young plus important. L'étude de la déflexion de tels piliers due à la tension de la ligne triple ou au champ magnétique exercé pourrait nous apporter de nouvelles perspectives en terme d'applications.

Il serait également intéressant de réaliser des études similaires avec un réseau de piliers apportant une asymétrie dans sa géométrie. Des études préliminaires ont notamment déjà été réalisées avec la création d'un réseau carré de piliers elliptiques où le pilier subit une rotation de 90° un pilier sur deux, comme on peut le voir sur la Figure 4.18 qui représente un réseau de piliers elliptiques réalisé avec la formulation Syl ($E = 2,38$ MPa). Le mouvement des piliers lorsqu'ils sont soumis à une tension de la ligne triple ou à un champ magnétique sera donc asymétrique, ce qui permettrait d'observer des comportements de démouillage différents.

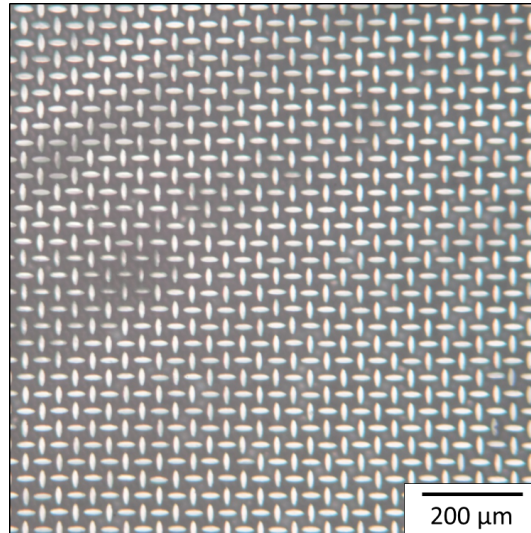


FIGURE 4.18 – Cliché de microscopie représentant un réseau asymétrique de piliers elliptiques en PDMS.

Nous avons aussi commencé à développer des réseaux de piliers cylindriques répartis aléatoirement sur la surface, dont un exemple est présenté sur la Figure 4.19. Le comportement de la ligne triple sur ce type de réseau sera intéressant à étudier, car la distance interpiliers varie sur toute la surface. Ainsi, l'énergie de la ligne triple à mettre en jeu varie à chaque avancée de la goutte sur la surface.

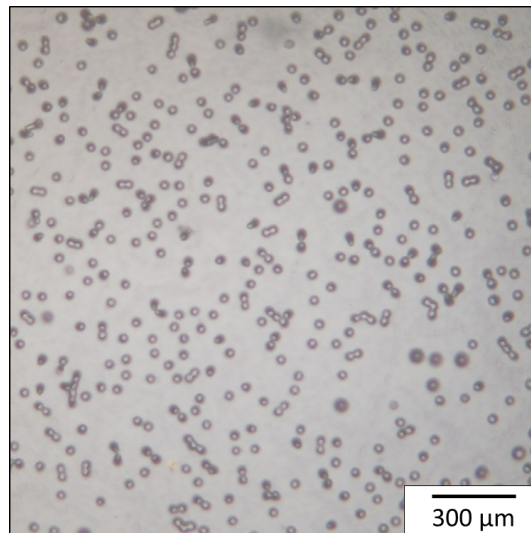


FIGURE 4.19 – Cliché de microscopie représentant un réseau aléatoire de piliers cylindriques en PDMS.

Une géométrie particulière avec une forte fraction de surface a été présentée dans ce manuscrit sans avoir été exploitée : elle permet en effet de produire des chaînes de piliers lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique ; de plus, ces mêmes piliers se collent les uns aux autres pendant le démouillage sans application de champ magnétique. Cette surface est intéressante car, à fraction de surface constante, on module son organisation de manière statique ou dynamique, c'est pourquoi elle mérite une étude plus approfondie

CONCLUSION

pour comprendre l'impact d'une distance interpiliers nulle lors du démouillage.

Un autre perspective possible consiste en l'ajout d'une nano-structure au sommet des piliers, avec des particules de silice pyrogénée : l'hydrophobie serait alors accentuée, ce qui amènerait à un comportement de la goutte différent sur la surface, notamment si l'on cherche à contrôler son déplacement.

Nous avons vu précédemment que le déplacement d'une goutte peut être contrôlé sur une surface inclinée grâce à l'application contrôlée du champ magnétique. Cependant, ce mouvement reste pour l'instant unidirectionnel, mais le design d'un réseau d'aimant reste à étudier afin d'induire un déplacement dans deux directions de l'espace.

Enfin, les surfaces synthétisées dans cette thèse peuvent être utilisées dans différentes applications. Il serait par exemple intéressant de déposer une goutte de ferrofluide sur un réseau de piliers magnétiques et d'observer si, comme dans l'étude de Cheng *et al.* [158], une transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel réversible peut survenir lors de l'application d'un champ magnétique.

Une autre application possible serait d'exploiter les réseaux de piliers élastiques et magnétiques comme support de culture cellulaire. De nombreuses études ont déjà été effectuées en utilisant des réseaux de piliers élastiques afin de mesurer la traction cellulaire exercée sur les piliers [133–137]. Il serait alors curieux de refaire ces expériences avec des piliers élastiques et magnétiques auxquels un champ magnétique est appliqué, afin d'observer la réaction des cellules sur les piliers : la traction cellulaire est-elle suffisamment forte pour empêcher les piliers de s'orienter en fonction du champ magnétique ?

Bibliographie

- [1] C. Neinhuis and W. Barthlott, “Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces,” *Annals of Botany*, vol. 79, no. 6, pp. 667–677, 1997.
- [2] Y. Zheng, X. Gao, and L. Jiang, “Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings,” *Soft Matter*, vol. 3, no. 2, pp. 178–182, 2007.
- [3] T.-S. Wong, T. Sun, L. Feng, and J. Aizenberg, “Interfacial materials with special wettability,” *MRS Bulletin*, vol. 38, pp. 366–371, May 2013.
- [4] B. Zhu, J. Liu, Y. Chen, Y. Liu, Z. Yang, and Z. Zhang, “Superhydrophobic coating with multiscale structure based on crosslinked silanized polyacrylate and nanoparticles,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 331, pp. 40–47, Dec. 2017.
- [5] Y. Lu, “Fabrication of a lotus leaf-like hierarchical structure to induce an air lubricant for drag reduction,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 331, pp. 48–56, Dec. 2017.
- [6] C. Schlaich, Q. Wei, and R. Haag, “Mussel-Inspired Polyglycerol Coatings with Controlled Wettability : From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surface Coatings,” *Langmuir*, June 2017.
- [7] P. Wang, T. Zhao, R. Bian, G. Wang, and H. Liu, “Robust Superhydrophobic Carbon Nanotube Film with Lotus Leaf Mimetic Multiscale Hierarchical Structures,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 12385–12391, Dec. 2017.
- [8] M. J. Nine, T. T. Tung, F. Alotaibi, D. N. H. Tran, and D. Losic, “Facile Adhesion-Tuning of Superhydrophobic Surfaces between “Lotus” and “Petal” Effect and Their Influence on Icing and Deicing Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Feb. 2017.
- [9] C. Zhang, M. Cao, H. Ma, C. Yu, K. Li, C. Yu, and L. Jiang, “Morphology-Control Strategy of the Superhydrophobic Poly(Methyl Methacrylate) Surface for Efficient Bubble Adhesion and Wastewater Remediation,” *Advanced Functional Materials*, p. 1702020, Sept. 2017.
- [10] M. Gürsoy, M. Harris, A. Carletto, A. Yaprak, M. Karaman, and J. Badyal, “Bioinspired asymmetric-anisotropic (directional) fog harvesting based on the arid climate plant *Eremopyrum orientale*,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 529, pp. 959–965, Sept. 2017.
- [11] Z. Yu, F. F. Yun, Y. Wang, L. Yao, S. Dou, K. Liu, L. Jiang, and X. Wang, “Desert Beetle-Inspired Superwetable Patterned Surfaces for Water Harvesting,” *Small*, vol. 13, p. 1701403, Sept. 2017.
- [12] Y. Song, Y. Liu, H. Jiang, Y. Zhang, Z. Han, and L. Ren, “Biomimetic super hydrophobic structured graphene on stainless steel surface by laser processing and transfer technology,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 328, pp. 152–160, Nov. 2017.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] F. Wang, S. Li, and L. Wang, "Fabrication of artificial super-hydrophobic lotus-leaf-like bamboo surfaces through soft lithography," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 513, pp. 389–395, Jan. 2017.
- [14] F. Wang, L. Wang, H. Wu, J. Pang, D. Gu, and S. Li, "A lotus-leaf-like SiO₂ superhydrophobic bamboo surface based on soft lithography," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 520, pp. 834–840, May 2017.
- [15] T. Zhu, C. Cai, J. Guo, R. Wang, N. Zhao, and J. Xu, "Ultra Water Repellent Polypropylene Surfaces with Tunable Water Adhesion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 10224–10232, Mar. 2017.
- [16] H. J. Perera, H. Mortazavian, and F. D. Blum, "Surface Properties of Silane-Treated Diatomaceous Earth Coatings : Effect of Alkyl Chain Length," *Langmuir*, Feb. 2017.
- [17] V. Satulu, M. D. Ionita, S. Vizireanu, B. Mitu, and G. Dinescu, "Plasma Processing with Fluorine Chemistry for Modification of Surfaces Wettability," *Molecules*, vol. 21, p. 1711, Dec. 2016.
- [18] K. Golovin, M. Boban, J. M. Mabry, and A. Tuteja, "Designing Self-Healing Superhydrophobic Surfaces with Exceptional Mechanical Durability," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 11212–11223, Mar. 2017.
- [19] J. Duchet, J.-F. Gerard, J.-P. Chapel, and B. Chabert, "Grafting of alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 14, pp. 691–718, Jan. 2000.
- [20] J. Fresnais, J. Chapel, and F. Poncin-Epaillard, "Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5296–5305, May 2006.
- [21] J. Fresnais, J. P. Chapel, L. Benyahia, and F. Poncin-Epaillard, "Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces : Fabrication, Wetting and Dewetting Properties," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 23, pp. 447–467, Jan. 2009.
- [22] T. Ren and J. He, "Substrate-Versatile Approach to Robust Antireflective and Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning Property in Varied Environments," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 34367–34376, Oct. 2017.
- [23] G. Li, B. Wang, Y. Liu, T. Tan, X. Song, E. Li, and H. Yan, "Stable superhydrophobic surface : fabrication of interstitial cottonlike structure of copper nanocrystals by magnetron sputtering," *Sci Technol Adv Mater*, vol. 9, June 2008.
- [24] H. Alamri, A. Al-Shahrani, E. Bovero, T. Khaldi, G. Alabedi, W. Obaid, I. Al-Taie, and A. Fihri, "Self-cleaning superhydrophobic epoxy coating based on fibrous silica-coated iron oxide magnetic nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 513, pp. 349–356, Mar. 2018.
- [25] N. Sharifi, F. Ben Ettouil, C. Moreau, A. Dolatabadi, and M. Pugh, "Engineering surface texture and hierarchical morphology of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings to control wetting behavior and superhydrophobic properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 329, pp. 139–148, Nov. 2017.
- [26] H. Ye, L. Zhu, W. Li, H. Liu, and H. Chen, "Constructing Fluorine-Free and Cost-Effective Superhydrophobic Surface with Normal-Alcohol-Modified Hydrophobic SiO₂ Nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 858–867, Jan. 2017.

- [27] P. Zhang, L. Yang, Q. Li, S. Wu, S. Jia, Z. Li, Z. Zhang, and L. Shi, “Ellipsoidal Colloids with a Controlled Surface Roughness via Bioinspired Surface Engineering : Building Blocks for Liquid Marbles and Superhydrophobic Surfaces,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Feb. 2017.
- [28] J. Zhang, B. Yu, Z. Gao, B. Li, and X. Zhao, “Durable, Transparent, and Hot Liquid Repelling Superamphiphobic Coatings from Polysiloxane-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes,” *Langmuir*, Dec. 2016.
- [29] M. Qu, X. Ma, J. He, J. Feng, S. Liu, Y. Yao, L. Hou, and X. Liu, “Facile Selective and Diverse Fabrication of Superhydrophobic, Superoleophobic-Superhydrophilic and Superamphiphobic Materials from Kaolin,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 1011–1020, Jan. 2017.
- [30] A. M. Brzozowska, S. Maassen, R. Goh Zhi Rong, P. I. Benke, C.-S. Lim, E. M. Marzinelli, D. Jańczewski, S. L.-M. Teo, and G. J. Vancso, “Effect of Variations in Micropatterns and Surface Modulus on Marine Fouling of Engineering Polymers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 17508–17516, May 2017.
- [31] A. R. Bielinski, M. Boban, Y. He, E. Kazyak, D. H. Lee, C. Wang, A. Tuteja, and N. P. Dasgupta, “Rational Design of Hyperbranched Nanowire Systems for Tunable Superomniphobic Surfaces Enabled by Atomic Layer Deposition,” *ACS Nano*, Nov. 2016.
- [32] J. Choi, W. Jo, S. Y. Lee, Y. S. Jung, S.-H. Kim, and H.-T. Kim, “Flexible and Robust Superomniphobic Surfaces Created by Localized Photofluidization of Azopolymer Pillars,” *ACS Nano*, July 2017.
- [33] A. Fernández, A. Francone, L. H. Thamdrup, A. Johansson, B. Bilenberg, T. Nielsen, M. Guttman, C. M. Sotomayor Torres, and N. Kehagias, “Design of Hierarchical Surfaces for Tuning Wetting Characteristics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 7701–7709, Mar. 2017.
- [34] N. R. Bernardino, V. Blickle, and S. Dietrich, “Wetting of Surfaces Covered by Elastic Hairs,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 7233–7241, May 2010.
- [35] T. Young, “III. An essay on the cohesion of fluids,” *Philosophical transactions of the royal society of London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [36] R. N. Wenzel, “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 988–994, Aug. 1936.
- [37] A. Cassie and S. Baxter, “Wettability of porous surfaces.pdf,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, pp. 546–551, Jan. 1944.
- [38] A. B. D. Cassie, “Contact angles,” *Discussions of the Faraday Society*, vol. 3, p. 11, 1948.
- [39] J. F. Joanny and P. G. de Gennes, “A model for contact angle hysteresis,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 552–562, July 1984.
- [40] D. Quéré, M.-J. Azzopardi, and L. Delattre, “Drops at rest on a tilted plane,” *Langmuir*, vol. 14, no. 8, pp. 2213–2216, 1998.
- [41] C. Furmidge, “Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention,” *Journal of Colloid Science*, vol. 17, pp. 309–324, Apr. 1962.
- [42] S. Chen, B. Zhang, X. Gao, Z. Liu, and X. Zhang, “Direction Dependence of Adhesion Force for Droplets on Rough Substrates,” *Langmuir*, Feb. 2017.

BIBLIOGRAPHIE

- [43] K. Kawasaki, "Study of wettability of polymers by sliding of water drop," *Journal of Colloid Science*, vol. 15, no. 5, pp. 402–407, 1960.
- [44] E. B. Dussan V. and R. T.-P. Chow, "On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 137, p. 1, Dec. 1983.
- [45] D. Quéré, M.-J. Azzopardi, and L. Delattre, "Drops at rest on a tilted plane," *Langmuir*, vol. 14, no. 8, pp. 2213–2216, 1998.
- [46] N. A. Patankar, "On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 4, pp. 1249–1253, 2003.
- [47] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré, "Rough wetting," *Europhysics Letters*, vol. 55, no. 2, pp. 214–220, 2001.
- [48] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, "Wetting of textured surfaces," *Colloids and Surfaces A*, vol. 206, pp. 41–46, 2002.
- [49] D. Quere, A. l. Lafuma, and J. Bico, "Slippy and sticky microtextured solids," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 1109–1112, Oct. 2003.
- [50] A. Lafuma and D. Quéré, "Superhydrophobic states," *Nature Materials*, vol. 2, pp. 457–460, July 2003.
- [51] D. Quéré, "Wetting and Roughness," *Annual Review of Materials Research*, vol. 38, pp. 71–99, Aug. 2008.
- [52] D. Quéré, "Rough ideas on wetting," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 313, no. 1, pp. 32–46, 2002.
- [53] S. Brandon, A. Wachs, and A. Marmur, "Simulated Contact Angle Hysteresis of a Three-Dimensional Drop on a Chemically Heterogeneous Surface : A Numerical Example," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 191, pp. 110–116, July 1997.
- [54] E. L. Decker and S. Garoff, "Contact Line Structure and Dynamics on Surfaces with Contact Angle Hysteresis," *Langmuir*, vol. 13, pp. 6321–6332, Nov. 1997.
- [55] E. Rolley, C. Guthmann, R. Gombrowicz, and V. Repain, "Roughness of the Contact Line on a Disordered Substrate," *Physical Review Letters*, vol. 80, pp. 2865–2868, Mar. 1998.
- [56] G. McHale, "Cassie and Wenzel : were they really so wrong?," *Langmuir*, vol. 23, pp. 8200–8205, July 2007.
- [57] H. Y. Erbil and C. E. Cansoy, "Range of Applicability of the Wenzel and Cassie-Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 25, pp. 14135–14145, Dec. 2009.
- [58] X. Zhang, B. Kong, O. K. C. Tsui, X. Yang, Y. Mi, C. M. Chan, and B. Xu, "Effect of pattern topology on the self-cleaning properties of textured surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, p. 014703, July 2007.
- [59] N. J. Shirtcliffe, S. Aqil, C. Evans, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, and P. Roach, "The use of high aspect ratio photoresist (SU-8) for super-hydrophobic pattern prototyping," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 10, p. 1384, 2004.
- [60] C. Dorrer and J. Rühe, "Advancing and Receding Motion of Droplets on Ultrahydrophobic Post Surfaces," *Langmuir*, vol. 22, pp. 7652–7657, Aug. 2006.

- [61] L. Zhu, Y. Feng, X. Ye, and Z. Zhou, "Tuning wettability and getting superhydrophobic surface by controlling surface roughness with well-designed microstructures," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 130-131, pp. 595–600, Aug. 2006.
- [62] K.-Y. Yeh, L.-J. Chen, and J.-Y. Chang, "Contact Angle Hysteresis on Regular Pillar-like Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 24, pp. 245–251, Jan. 2008.
- [63] L. Barbieri, E. Wagner, and P. Hoffmann, "Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles," *Langmuir*, vol. 23, pp. 1723–1734, Feb. 2007.
- [64] B. Bhushan and Y. Chae Jung, "Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity," *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 1033–1041, Oct. 2007.
- [65] S. Suzuki and K. Ueno, "Apparent Contact Angle Calculated from a Water Repellent Model with Pinning Effect," *Langmuir*, Dec. 2016.
- [66] L. Gao and T. J. McCarthy, "How Wenzel and Cassie Were Wrong," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3762–3765, Mar. 2007.
- [67] A. Marmur, "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces : To Be Heterogeneous or Not To Be?," *Langmuir*, vol. 19, pp. 8343–8348, Sept. 2003.
- [68] A. Marmur, "The Lotus Effect : Superhydrophobicity and Metastability," *Langmuir*, vol. 20, pp. 3517–3519, Apr. 2004.
- [69] A. Marmur, "Soft contact : measurement and interpretation of contact angles," *Soft Matter*, vol. 2, no. 1, pp. 12–17, 2006.
- [70] T. S. Meiron, A. Marmur, and I. S. Saguy, "Contact angle measurement on rough surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, pp. 637–644, 2004.
- [71] J. W. Gibbs, *The scientific papers of J. Willard Gibbs*. No. 2 v., New York : Dover Publications, 1961.
- [72] A. Marmur and E. Bittoun, "When Wenzel and Cassie Are Right : Reconciling Local and Global Considerations," *Langmuir*, vol. 25, pp. 1277–1281, Feb. 2009.
- [73] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quere, "Pearl drops," *Europhysics Letters*, vol. 47, no. 2, pp. 220–226, 1999.
- [74] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, "Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19512–19517, 1996.
- [75] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, "Super-water-repellent fractal surfaces," *Langmuir*, vol. 12, no. 9, pp. 2125–2127, 1996.
- [76] P. Wang, J. Su, M. Shen, M. Ruths, and H. Sun, "Detection of Liquid Penetration of a Micropillar Surface Using the Quartz Crystal Microbalance," *Langmuir*, Dec. 2016.
- [77] Y. He, Q. Zhou, S. Wang, R. Yang, C. Jiang, and W. Yuan, "In Situ Observation of Dynamic Wetting Transition in Re-Entrant Microstructures," *Langmuir*, Apr. 2017.
- [78] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, "Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces : is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2d or 1d affair?," *Langmuir*, vol. 23, pp. 6501–6503, June 2007.
- [79] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, "Resonance Cassie-Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface," *Langmuir*, vol. 23, pp. 12217–12221, Nov. 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [80] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, R. Pogreb, and Z. Barkay, “Environmental Scanning Electron Microscopy Study of the Fine Structure of the Triple Line and Cassie-Wenzel Wetting Transition for Sessile Drops Deposited on Rough Polymer Substrates,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 4378–4382, Apr. 2007.
- [81] C. Dorrer and J. Rühe, “Condensation and Wetting Transitions on Microstructured Ultrahydrophobic Surfaces,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 3820–3824, Mar. 2007.
- [82] Y. Li, D. Quéré, C. Lv, and Q. Zheng, “Monostable superrepellent materials,” *PNAS*, vol. 114, pp. 3387–3392, Mar. 2017.
- [83] J. Y. Quek, C. L. Magee, and H. Y. Low, “Physical Texturing for Superhydrophobic Polymeric Surfaces : A Design Perspective,” *Langmuir*, June 2017.
- [84] S. Kojevnikova and A. Marmur, “Multi-scale roughness and the Lotus effect : Discontinuous liquid-air interfaces,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 521, pp. 78–85, May 2017.
- [85] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, “Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19512–19517, 1996.
- [86] A. T. Mulrone and M. C. Gupta, “Optically transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane by periodic surface microtexture,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 325, pp. 308–317, Sept. 2017.
- [87] V. Hisler, L. Vonna, V. Le Houverou, S. Knopf, C. Gauthier, M. Nardin, and H. Haidara, “Model Experimental Study of Scale Invariant Wetting Behaviors in Cassie-Baxter and Wenzel Regimes,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 9378–9383, Aug. 2014.
- [88] S. Qiao, S. Li, Q. Li, B. Li, K. Liu, and X.-Q. Feng, “Friction of Droplets Sliding on Microstructured Superhydrophobic Surfaces,” *Langmuir*, vol. 33, pp. 13480–13489, Nov. 2017.
- [89] M. Reyssat and D. Quéré, “Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 3906–3909, Mar. 2009.
- [90] A. L. Dubov, J. Teisseire, and E. Barthel, “Elastic instability and contact angles on hydrophobic surfaces with periodic textures,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 97, p. 26003, Jan. 2012.
- [91] K. M. Jansons, “Moving contact lines on a two-dimensional rough surface,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 154, pp. 1–28, 1985.
- [92] M. Rivetti, J. Teisseire, and E. Barthel, “Surface Fraction Dependence of Contact Angles Induced by Kinks in the Triple Line,” *Physical Review Letters*, vol. 115, June 2015.
- [93] A. Gauthier, M. Rivetti, J. Teisseire, and E. Barthel, “Role of Kinks in the Dynamics of Contact Lines Receding on Superhydrophobic Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 046101, Jan. 2013.
- [94] S. V. Lishchuk and R. Ettelaie, “Detachment Force of Particles with Pinning of Contact Line from Fluid Bubbles/Droplets,” *Langmuir*, vol. 32, pp. 13040–13045, Dec. 2016.
- [95] M. Reyssat and D. Quéré, “Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 3906–3909, Mar. 2009.

- [96] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré, “Antifogging abilities of model nanotextures,” *Nat Mater*, vol. advance online publication, Feb. 2017.
- [97] M. Kanungo, S. Mettu, K.-Y. Law, and S. Daniel, “Effect of Roughness Geometry on Wetting and Dewetting of Rough PDMS Surfaces,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 7358–7368, July 2014.
- [98] A. Al-Azawi, M. Latikka, V. Jokinen, S. Franssila, and R. H. A. Ras, “Friction and Wetting Transitions of Magnetic Droplets on Micropillared Superhydrophobic Surfaces,” *Small*, p. 1700860, Aug. 2017.
- [99] T. Kamegawa, K. Irikawa, and H. Yamashita, “Multifunctional surface designed by nanocomposite coating of polytetrafluoroethylene and TiO₂ photocatalyst : self-cleaning and superhydrophobicity,” *Scientific Reports*, vol. 7, Dec. 2017.
- [100] J. Park and S. Kumar, “Droplet Sliding on an Inclined Substrate with a Topographical Defect,” *Langmuir*, July 2017.
- [101] H. Gelderblom, I. G. Marín, H. Nair, A. van Houselt, L. Lefferts, J. H. Snoeijer, and D. Lohse, “How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate,” *Physical Review E*, vol. 83, Feb. 2011.
- [102] A. Gauthier, M. Rivetti, J. Teisseire, and E. Barthel, “Finite Size Effects on Textured Surfaces : Recovering Contact Angles from Vagarious Drop Edges,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 1544–1549, Feb. 2014.
- [103] X. Chen, R. Ma, J. Li, C. Hao, W. Guo, B. L. Luk, S. C. Li, S. Yao, and Z. Wang, “Evaporation of Droplets on Superhydrophobic Surfaces : Surface Roughness and Small Droplet Size Effects,” *Physical Review Letters*, vol. 109, Sept. 2012.
- [104] M. R. Gunjan and R. Raj, “Dynamic Roughness Ratio-Based Framework for Modeling Mixed Mode of Droplet Evaporation,” *Langmuir*, July 2017.
- [105] S. Moulinet and D. Bartolo, “Life and death of a fakir droplet : Impalement transitions on superhydrophobic surfaces,” *The European Physical Journal E*, vol. 24, pp. 251–260, Nov. 2007.
- [106] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, “Impalement of fakir drops,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 81, p. 26006, Jan. 2008.
- [107] A. L. Dubov, K. Perez-Toralla, A. Letailleur, E. Barthel, and J. Teisseire, “Superhydrophobic silica surfaces : fabrication and stability,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, p. 125013, Dec. 2013.
- [108] M. Sbragaglia, A. M. Peters, C. Pirat, B. M. Borkent, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, and D. Lohse, “Spontaneous Breakdown of Superhydrophobicity,” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 156001, 2007.
- [109] G. McHale, S. Aqil, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, and H. Y. Erbil, “Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface,” *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11053–11060, 2005.
- [110] K. Khare, J. Zhou, and S. Yang, “Tunable Open-Channel Microfluidics on Soft Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Substrates with Sinusoidal Grooves,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 12794–12799, Nov. 2009.
- [111] E. Lee, M. Zhang, Y. Cho, Y. Cui, J. Van der Spiegel, N. Engheta, and S. Yang, “Tilted Pillars on Wrinkled Elastomers as a Reversibly Tunable Optical Window,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 4127–4133, June 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [112] H. Jang, H. S. Lee, K.-S. Lee, and D. R. Kim, “Facile Fabrication of Superomniphobic Polymer Hierarchical Structures for Directional Droplet Movement,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 9213–9220, Mar. 2017.
- [113] D. Öner and T. J. McCarthy, “Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability,” *Langmuir*, vol. 16, pp. 7777–7782, Oct. 2000.
- [114] L. Tie, Z. Guo, and W. Liu, “Anisotropic wetting properties on various shape of parallel grooved microstructure,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 453, pp. 142–150, Sept. 2015.
- [115] T. Dong and T. J. McCarthy, “Superhydrophobic, Low-Hysteresis Patterning Chemistry for Water-Drop Manipulation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 41126–41130, Nov. 2017.
- [116] E. Gogolides, K. Ellinas, and A. Tserepi, “Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lab on chip microsystems,” *Microelectronic Engineering*, vol. 132, pp. 135–155, Jan. 2015.
- [117] Y. Li, L. He, X. Zhang, N. Zhang, and D. Tian, “External-Field-Induced Gradient Wetting for Controllable Liquid Transport : From Movement on the Surface to Penetration into the Surface,” *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1703802, Dec. 2017.
- [118] M. Tenjimabayashi, M. Higashi, T. Yamazaki, I. Takenaka, T. Matsubayashi, T. Moriya, M. Komine, R. Yoshikawa, K. Manabe, and S. Shiratori, “Droplet Motion Control on Dynamically Hydrophobic Patterned Surfaces as Multifunctional Liquid Manipulators,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 10371–10377, Mar. 2017.
- [119] J. E. Longley, E. Dooley, D. M. Givler, W. J. Napier, M. K. Chaudhury, and S. Daniel, “Drop Motion Induced by Repeated Stretching and Relaxation on a Gradient Surface with Hysteresis,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 13912–13918, Oct. 2012.
- [120] X. Yang, S. Huang, X. Liu, W. Xu, J. Song, and J. Li, “Directional transport of water droplets on superhydrophobic aluminium alloy surface,” *Micro & Nano Letters*, vol. 10, pp. 343–346, July 2015.
- [121] A. Shastry, M. J. Case, and K. F. Böhringer, “Directing Droplets Using Microstructured Surfaces,” *Langmuir*, vol. 22, pp. 6161–6167, July 2006.
- [122] Y. Hirai, H. Mayama, Y. Matsuo, and M. Shimomura, “Uphill Water Transport on a Wettability-Patterned Surface : Experimental and Theoretical Results,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, May 2017.
- [123] M. K. Chaudhury, A. Chakrabarti, and S. Daniel, “Generation of Motion of Drops with Interfacial Contact,” *Langmuir*, vol. 31, pp. 9266–9281, Sept. 2015.
- [124] P. Ge, S. Wang, W. Liu, T. Wang, N. Yu, S. Ye, H. Shen, Y. Wu, J. Zhang, and B. Yang, “Unidirectional Wetting of Liquids on “Janus” Nanostructure Arrays under Various Media,” *Langmuir*, Feb. 2017.
- [125] C. Q. Lai, C. V. Thompson, and W. K. Choi, “Uni-, Bi-, and Tri-Directional Wetting Caused by Nanostructures with Anisotropic Surface Energies,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 11048–11055, July 2012.
- [126] K.-H. Chu, R. Xiao, and E. N. Wang, “Uni-directional liquid spreading on asymmetric nanostructured surfaces,” *Nature Materials*, vol. 9, pp. 413–417, May 2010.
- [127] M. K. Kwak, H.-E. Jeong, T.-i. Kim, H. Yoon, and K. Y. Suh, “Bio-inspired slanted polymer nanohairs for anisotropic wetting and directional dry adhesion,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 9, pp. 1849–1857, 2010.

- [128] M. Cao, X. Jin, Y. Peng, C. Yu, K. Li, K. Liu, and L. Jiang, “Unidirectional Wetting Properties on Multi-Bioinspired Magnetocontrollable Slippery Microcilia,” *Adv. Mater.*, p. 1606869, Apr. 2017.
- [129] D. Li, S. Feng, Y. Xing, S. Deng, H. Zhou, and Y. Zheng, “Directional bouncing of droplets on oblique two-tier conical structures,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 57, pp. 35771–35775, 2017.
- [130] C.-Y. Huang, M.-F. Lai, W.-L. Liu, and Z.-H. Wei, “Anisotropic Wettability of Biomimetic Micro/Nano Dual-Scale Inclined Cones Fabricated by Ferrofluid-Molding Method,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 2670–2676, May 2015.
- [131] K. Kubiak and T. Mathia, “Anisotropic Wetting of Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces—Modelling by Lattice Boltzmann Method,” *Procedia Engineering*, vol. 79, pp. 45–48, 2014.
- [132] L. Courbin, E. Denieul, E. Dressaire, M. Roper, A. Ajdari, and H. A. Stone, “Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 661–664, Sept. 2007.
- [133] Z. Jahed, H. Shahsavan, M. S. Verma, J. L. Rogowski, B. B. Seo, B. Zhao, T. Y. Tsui, F. X. Gu, and M. R. K. Mofrad, “Bacterial Networks on Hydrophobic Micropillars,” *ACS Nano*, Jan. 2017.
- [134] E. Verneuil, B. Ladoux, A. Buguin, and P. Silberzan, “Adhesion on microstructured surfaces,” *The Journal of Adhesion*, vol. 83, pp. 449–472, May 2007.
- [135] N. Biais, D. Higashi, M. So, and B. Ladoux, “Techniques to Measure Pilus Retraction Forces,” in *Methods in Molecular Biology* (M. Christodoulides, ed.), vol. 799, pp. 197–216, Totowa, NJ : Humana Press, 2012.
- [136] A. Saez, M. Ghibaudo, B. Ladoux, A. Buguin, and P. Silberzan, “Les cellules vivantes répondent à la rigidité de leur substrat,” *Publications du CNRS, Images de la Physique*, vol. 2, pp. 94–100, 2007.
- [137] J. le Digabel, M. Ghibaudo, L. Trichet, A. Richert, and B. Ladoux, “Microfabricated substrates as a tool to study cell mechanotransduction,” *Medical & Biological Engineering & Computing*, vol. 48, pp. 965–976, Oct. 2010.
- [138] S. C. L. Fischer, E. Arzt, and R. Hensel, “Composite Pillars with a Tunable Interface for Adhesion to Rough Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 1036–1044, Jan. 2017.
- [139] P. Wang, R. Bian, Q. Meng, H. Liu, and L. Jiang, “Bioinspired Dynamic Wetting on Multiple Fibers,” *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1703042, Dec. 2017.
- [140] B. Pokroy, S. H. Kang, L. Mahadevan, and J. Aizenberg, “Self-Organization of a Mesoscale Bristle into Ordered, Hierarchical Helical Assemblies,” *Science*, vol. 323, pp. 237–240, Jan. 2009.
- [141] I. Schoen, W. Hu, E. Klotzsch, and V. Vogel, “Probing Cellular Traction Forces by Micropillar Arrays : Contribution of Substrate Warping to Pillar Deflection,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1823–1830, May 2010.
- [142] Y. Wang, K. Ma, and J. H. Xin, “Stimuli-Responsive Bioinspired Materials for Controllable Liquid Manipulation : Principles, Fabrication, and Applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, p. 1705128, Feb. 2018.
- [143] M. Luo, R. Gupta, and J. Frechette, “Modulating Contact Angle Hysteresis To Direct Fluid Droplets along a Homogenous Surface,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, pp. 890–896, Feb. 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [144] S. Mettu and M. K. Chaudhury, “Motion of Drops on a Surface Induced by Thermal Gradient and Vibration,” *Langmuir*, vol. 24, pp. 10833–10837, Oct. 2008.
- [145] X. Noblin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, “Vibrated sessile drops : Transition between pinned and mobile contact line oscillations,” *The European Physical Journal E*, vol. 14, pp. 395–404, Aug. 2004.
- [146] J. K. Park, Z. Yang, and S. Kim, “Black Silicon/Elastomer Composite Surface with Switchable Wettability and Adhesion between Lotus and Rose Petal Effects by Mechanical Strain,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 33333–33340, Sept. 2017.
- [147] M. Coux, C. Clanet, and D. Quéré, “Soft, elastic, water-repellent materials,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 251605, June 2017.
- [148] J. Ju, X. Yao, X. Hou, Q. Liu, Y. S. Zhang, and A. Khademhosseini, “A highly stretchable and robust non-fluorinated superhydrophobic surface,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 31, pp. 16273–16280, 2017.
- [149] G. Lin, P. Chandrasekaran, C. Lv, Q. Zhang, Y. Tang, L. Han, and J. Yin, “Self-similar Hierarchical Wrinkles as a Potential Multifunctional Smart Window with Simultaneously Tunable Transparency, Structural Color, and Droplet Transport,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 26510–26517, Aug. 2017.
- [150] N. Yu, S. Wang, Y. Liu, P. Xue, P. Ge, J. Nan, S. Ye, W. Liu, J. Zhang, and B. Yang, “Thermal-Responsive Anisotropic Wetting Microstructures for Manipulation of Fluids in Microfluidics,” *Langmuir*, Dec. 2016.
- [151] M. A. Frysali and S. H. Anastasiadis, “Temperature- and/or pH-Responsive Surfaces with Controllable Wettability : From Parahydrophobicity to Superhydrophilicity,” *Langmuir*, Aug. 2017.
- [152] T. N. Banuprasad, T. V. Vinay, C. K. Subash, S. Varghese, S. D. George, and S. N. Varanakkottu, “Fast Transport of Water Droplets over a Thermo-Switchable Surface Using Rewritable Wettability Gradient.pdf,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 33, pp. 28046–28054, 2017.
- [153] Z. Cheng, D. Zhang, T. Lv, H. Lai, E. Zhang, H. Kang, Y. Wang, P. Liu, Y. Liu, Y. Du, S. Dou, and L. Jiang, “Superhydrophobic Shape Memory Polymer Arrays with Switchable Isotropic/Anisotropic Wetting,” *Advanced Functional Materials*, p. 1705002, Dec. 2017.
- [154] J. K. Park and S. Kim, “Droplet manipulation on a structured shape memory polymer surface,” *Lab Chip*, 2017.
- [155] S. Nagappan and C.-S. Ha, “Emerging trends in superhydrophobic surface based magnetic materials : fabrications and their potential applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3224–3251, 2015.
- [156] G. Huang, M. Li, Q. Yang, Y. Li, H. Liu, H. Yang, and F. Xu, “Magnetically Actuated Droplet Manipulation and Its Potential Biomedical Applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Dec. 2016.
- [157] A. Egatz-Gómez, J. Schneider, P. Aella, D. Yang, P. Domínguez-García, S. Lindsay, S. Picraux, M. A. Rubio, S. Melle, M. Marquez, and A. A. García, “Silicon nanowire and polyethylene superhydrophobic surfaces for discrete magnetic microfluidics,” *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 330–334, Oct. 2007.

- [158] Z. Cheng, L. Feng, and L. Jiang, "Tunable Adhesive Superhydrophobic Surfaces for Superparamagnetic Microdroplets," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, pp. 3219–3225, Oct. 2008.
- [159] A. Egatz-Gómez, S. Melle, A. A. García, S. A. Lindsay, M. Márquez, P. Domínguez-García, M. A. Rubio, S. T. Picraux, J. L. Taraci, T. Clement, D. Yang, M. A. Hayes, and D. Gust, "Discrete magnetic microfluidics," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 034106, July 2006.
- [160] X. Hong, X. Gao, and L. Jiang, "Application of Superhydrophobic Surface with High Adhesive Force in No Lost Transport of Superparamagnetic Microdroplet," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 1478–1479, Feb. 2007.
- [161] J. V. I. Timonen, M. Latikka, L. Leibler, R. H. A. Ras, and O. Ikkala, "Switchable Static and Dynamic Self-Assembly of Magnetic Droplets on Superhydrophobic Surfaces," *Science*, vol. 341, pp. 253–257, July 2013.
- [162] S. Damodara and A. K. Sen, "Magnetic field assisted droplet manipulation on a soot-wax coated superhydrophobic surface of a PDMS-iron particle composite substrate," *Sens. Actuator B-Chem*, vol. 239, pp. 816–823, Feb. 2017.
- [163] K. S. Seo, R. Wi, S. G. Im, and D. H. Kim, "A superhydrophobic magnetic elastomer actuator for droplet motion control," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 24, pp. 1075–1080, Dec. 2013.
- [164] R. H. Pritchard, P. Lava, D. Debruyne, and E. M. Terentjev, "Precise determination of the Poisson ratio in soft materials with 2d digital image correlation," *Soft Matter*, vol. 9, no. 26, p. 6037, 2013.
- [165] T. Chudoba, "High resolution lateral force-displacement measurements as a tool for the determination of lateral contact stiffness and Poisson's ratio," *Surface and Coatings Technology*, vol. 330, pp. 17–25, Dec. 2017.
- [166] O. du Roure, C. Dequidt, A. Richert, R. H. Austin, A. Buguin, P. Chavrier, P. Silberzan, and B. Ladoux, "Microfabricated arrays of elastomeric posts to study cellular mechanics," p. 26, Jan. 2004.
- [167] M. Gupta, L. Kocgozlu, B. R. Sarangi, F. Margadant, M. Ashraf, and B. Ladoux, "Micropillar substrates : A tool for studying cell mechanobiology," in *Methods in Cell Biology*, vol. 125, pp. 289–308, Elsevier, 2015.
- [168] E. Guth, "Theory of Filler Reinforcement," *Journal of Applied Physics*, vol. 16, pp. 20–25, Jan. 1945.
- [169] H. M. Smallwood, "Limiting Law of the Reinforcement of Rubber," *Journal of Applied Physics*, vol. 15, pp. 758–766, Nov. 1944.
- [170] H. Denver, T. Heiman, E. Martin, A. Gupta, and D.-A. Borca-Tasciuc, "Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 6, p. 064909, 2009.
- [171] C. Sötebier, A. Michel, and J. Fresnais, "Polydimethylsiloxane (PDMS) Coating onto Magnetic Nanoparticles Induced by Attractive Electrostatic Interaction," *Applied Sciences*, vol. 2, pp. 485–495, May 2012.
- [172] P. Soledad Antonel, G. Jorge, O. E. Perez, A. Butera, A. Gabriela Leyva, and R. Martín Negri, "Magnetic and elastic properties of CoFe₂O₄- polydimethylsiloxane magnetically oriented elastomer nanocomposites," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 4, p. 043920, 2011.

BIBLIOGRAPHIE

- [173] B. A. Evans, B. L. Fiser, W. J. Prins, D. J. Rapp, A. R. Shields, D. R. Glass, and R. Superfine, "A highly tunable silicone-based magnetic elastomer with nanoscale homogeneity," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 501–507, Feb. 2012.
- [174] A.-L. Deman, S. Mekkaoui, D. Dhungana, J.-F. Chateaux, A. Tamion, J. Degouttes, V. Dupuis, and D. Le Roy, "Anisotropic composite polymer for high magnetic force in microfluidic systems," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 21, Nov. 2017.
- [175] G. Y. Zhou, "Shear properties of a magnetorheological elastomer," *Smart materials and structures*, vol. 12, no. 1, p. 139, 2003.
- [176] J. l. Digabel, N. Biais, J. Fresnais, J.-F. Berret, P. Hersen, and B. Ladoux, "Magnetic micropillars as a tool to govern substrate deformations," *Lab Chip*, vol. 11, pp. 2630–2636, July 2011.
- [177] M. Riahi and E. Alizadeh, "Fabrication of a 3d active mixer based on deformable Fe-doped PDMS cones with magnetic actuation," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, p. 115001, Nov. 2012.
- [178] Z. Yang, J. K. Park, and S. Kim, "Magnetically Responsive Elastomer-Silicon Hybrid Surfaces for Fluid and Light Manipulation," *Small*, vol. 14, p. 1702839, Jan. 2018.
- [179] B. A. Evans, A. R. Shields, R. L. Carroll, S. Washburn, M. R. Falvo, and R. Superfine, "Magnetically Actuated Nanorod Arrays as Biomimetic Cilia," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1428–1434, May 2007.
- [180] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory Of Elasticity*, vol. 7. J. R. Arrowsmith Ltd., Bristol, 2nd edition ed., 1970.
- [181] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 240, pp. 599–642, May 1948.
- [182] A. Alfadhel and J. Kosel, "Magnetic micropillar sensors for force sensing," in *Sensors Applications Symposium (SAS), 2015 IEEE*, pp. 1–4, IEEE, 2015.
- [183] S. Lee, C. Yim, W. Kim, and S. Jeon, "Magnetorheological Elastomer Films with Tunable Wetting and Adhesion Properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 19853–19856, Sept. 2015.
- [184] Y. Zhu, D. S. Antao, R. Xiao, and E. N. Wang, "Real-Time Manipulation with Magnetically Tunable Structures," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 6442–6446, Oct. 2014.
- [185] D.-M. Drotlef, P. Blümmler, and A. del Campo, "Magnetically Actuated Patterns for Bioinspired Reversible Adhesion (Dry and Wet)," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 775–779, Feb. 2014.
- [186] D.-M. Drotlef, P. Blümmler, P. Papadopoulos, and A. del Campo, "Magnetically Actuated Micropatterns for Switchable Wettability," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 8702–8707, June 2014.
- [187] L. Wang, C. Gao, Y. Hou, Y. Zheng, and L. Jiang, "Magnetic field-guided directional rebound of a droplet on a superhydrophobic flexible needle surface," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 47, pp. 18289–18293, 2016.
- [188] Y. Huang, B. B. Stogin, N. Sun, J. Wang, S. Yang, and T.-S. Wong, "A Switchable Cross-Species Liquid Repellent Surface," *Adv. Mater.*, p. 1604641, Dec. 2016.

- [189] A. L. Dubov, J. Teisseire, and E. Barthel, “Elastic instability and contact angles on hydrophobic surfaces with periodic textures,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 97, p. 26003, Jan. 2012.
- [190] Y. Choi, R. Powers, V. Vernekar, A. B. Frazier, M. C. LaPlaca, and M. G. Allen, “High aspect ratio SU-8 structures for 3-D culturing of neurons,” in *ASME 2003 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pp. 651–654, American Society of Mechanical Engineers, 2003.
- [191] E. Koukharenko, M. Kraft, G. J. Ensell, and N. Hollinshead, “A comparative study of different thick photoresists for MEMS applications,” *Mater Sci : Mater Electron*, vol. 16, no. 11-12, pp. 741–747, 2005.
- [192] B. Bilenberg, T. Nielsen, B. Clausen, and A. Kristensen, “PMMA to SU-8 bonding for polymer based lab-on-a-chip systems with integrated optics,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, pp. 814–818, June 2004.
- [193] K. Y. Lee, “Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 13, p. 3012, Nov. 1995.
- [194] V. Seidemann, J. Rabe, M. Feldmann, and S. Büttgenbach, “SU8-micromechanical structures with in situ fabricated movable parts,” *Microsystem Technologies*, vol. 8, pp. 348–350, Aug. 2002.
- [195] J.-Q. Liu, H.-W. Sun, L.-H. Li, and D. Chen, “A novel method to fabricate complex three-dimensional microstructures - Springer,” *Microsystem Technologies*, vol. 12, pp. 786–789, 2006.
- [196] E. F. Reznikova, J. Mohr, and H. Hein, “Deep photo-lithography characterization of SU-8 resist layers,” *Microsystem Technologies*, vol. 11, pp. 282–291, 2005.
- [197] G. Liu, Y. Tian, and Y. Kan, “Fabrication of high-aspect-ratio microstructures using SU8 photoresist,” *Microsystem Technologies*, vol. 11, pp. 343–346, Apr. 2005.
- [198] A. d. Campo and C. Greiner, “SU-8 : a photoresist for high-aspect-ratio and 3d submicron lithography,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. R81–R95, June 2007.
- [199] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, and P. Renaud, “High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 64, pp. 33–39, Jan. 1998.
- [200] J. Liu, B. Cai, J. Zhu, G. Ding, X. Zhao, C. Yang, and D. Chen, “Process research of HAR microstructure using SU-8 resist,” *Microsystem Technologies*, vol. 10, pp. 265–268, 2004.
- [201] P. K. Dey, B. Pramanick, A. RaviShankar, P. Ganguly, and S. Das, “Microstructuring of SU-8 resist for MEMS and bio-applications,” *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst*, vol. 3, pp. 118–129, 2010.
- [202] J. B. Lee, H. R. Gwon, S. H. Lee, and M. Cho, “Wetting transition characteristics on microstructured hydrophobic surfaces,” *Materials transactions*, vol. 51, no. 9, pp. 1709–1711, 2010.
- [203] A. Gauthier, M. Rivetti, J. Teisseire, and E. Barthel, “Finite Size Effects on Textured Surfaces : Recovering Contact Angles from Vagarious Drop Edges,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 1544–1549, Feb. 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [204] J. Gu, R. Gupta, C.-F. Chou, Q. Wei, and F. Zenhausern, “A simple polysilsesquioxane sealing of nanofluidic channels below 10 nm at room temperature,” *Lab on a Chip*, vol. 7, no. 9, p. 1198, 2007.
- [205] S. M. Rowan, M. I. Newton, and G. McHale, “Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 13268–13271, Aug. 1995.
- [206] D. Vella and L. Mahadevan, “The “Cheerios effect”,” *American Journal of Physics*, vol. 73, pp. 817–825, Sept. 2005.

Annexe A

Protocole de photolithographie pour réaliser des micropiliers en SU-8

Préparations antérieures

- Sortir la résine du réfrigérateur la veille.
- Mettre les plaques chauffantes en route (65 et 95°C) 1 h avant.

Spin coating

1. Mettre le wafer à chauffer à 95°C pendant 5 minutes.
2. Pendant ce temps, couvrir le fond et les bords du spin coater avec du papier aluminium (pour récupérer la résine excédente).
3. Placer le wafer sur le spin coater et faire le vide pour le fixer.
4. Pour nettoyer le wafer, recouvrir le wafer d'isopropanol, et lancer un cycle de 30 s à 500 rpm.
5. Une fois que l'isopropanol est totalement évaporé, déposer un peu de résine au centre du wafer, en évitant les bulles.
6. Lancer le cycle de spin coating : 500 rpm pour étaler et une vitesse supérieure pour réduire à l'épaisseur désirée (cf Tableau A.1).

	Etape 1 Spin coating		Etape 2 Spin coating		Etape 1 Prebake		Etape 2 Prebake		Etape 1 Bake		Etape 2 Bake	
	Vitesse (rpm)	Temps (s)	Vitesse (rpm)	Temps (s)	Température (°C)	Temps (min)	Température (°C)	Temps (min)	Température (°C)	Temps (min)	Température (°C)	Temps (min)
Epaisseur désirée (μm)												
40	500	30	4000	30	65	3	95	6	65	1	95	6
50	500	30	3400	30	65	3	95	6	65	1,25	95	6,25
55	500	30	3000	30	65	3	95	6,5	65	1,375	95	6,375
60	500	30	2500	30	65	3	95	7	65	1,5	95	6,5
70	500	30	2100	30	65	3	95	8	65	1,75	95	6,75
76	500	30	2000	30	65	3	95	8,5	65	1,875	95	6,875
80	500	30	1900	30	65	3	95	9	65	2	95	7
90	500	30	1750	30	65	5	95	12	65	3	95	8
100	500	30	1700	30	65	5	95	17	65	4	95	9
120	500	30	1500	30	65	5	95	21	65	5	95	10,5
170	500	30	1000	30	65	7	95	32	65	5	95	12,5

Tableau A.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de la résine SU-8 2050.

Ce que l'on obtient					Paramètres pour l'obtenir			
Rapport d'Aspect	$\Phi_S(\%)$	d (μm)	h (μm)	l (μm)	Vitesse max spin coating (rpm)	Nombre de cycles	Temps ON (s)	Temps OFF (s)
1,5	15,0	21,9	33,0	50	4000	4	30	20
3,5	5,5	13,2	46,3	50	2500	5	30	20
3,6	9,4	17,3	62,8	50	1900	8	30	20
3,1	16,9	23,2	71,7	50	1900	12	30	20
3,4	12,8	20,2	67,9	50	1700	8	30	20
3,1	24,0	16,6	50,6	30	4000	4	30	20
3,0	7,4	15,4	46,4	50	4000	4	30	20
3,3	3,4	14,5	47,1	70	4000	4	30	20
3,4	18,3	24,3	83,64	50	1900	6	30	20
5,3	6,0	19,4	103,0	70	1900	8	30	20
3,7	20,4	25,5	94,7	50	1700	8*	30	20
3,7	17,6	23,7	86,7	50	1700	8	30	20
4,5	6,3	19,8	89,6	70	1700	8	30	20
4,9	25,5	17,1	83,8	30	1700	4	30	20
4,9	22,2	15,9	78,7	30	1900	4	30	20
4,8	11,1	18,8	89,7	50	1500	8	30	20

Tableau A.2 – Paramètres d'insolation pour des micropiliers en résine SU-8 2050 (réseau carré). * : épaisseur du wafer réglée à 1300 μm .

Prebake

1. A la fin du cycle, sortir le wafer avec la pince à wafer et le déposer sur la plaque à 65°C.
2. Le laisser le temps indiqué sur le tableau Tableau A.1, et pendant ce temps, retirer le bourrelet de résine situé sur le bord du wafer avec le plat de la spatule.
3. Déposer ensuite le wafer sur l'autre plaque (95°C) et le laisser chauffer le temps indiqué par le tableau Tableau A.1.

Insolation

1. A la fin de la cuisson, sortir le wafer et le faire refroidir.
2. Le placer dans l'UV KUB sur le disque de PDMS puis placer par-dessus le masque puis la plaque de quartz.
3. Choisir une épaisseur de wafer de 1500 μm et une distance de travail de 0 μm (pour avoir la plaque de quartz et le masque en contact avec la résine).
4. Choisir le cycle d'insolation approprié (cf tableau Tableau A.2) et une puissance à 70 %.

Bake

Retirer la plaque de quartz et le masque puis sortir le wafer et cuire la résine suivant les temps indiqués par le tableau Tableau A.1.

Développement

1. Après cuisson, laisser refroidir le wafer, puis le plonger dans le cristalliseur rempli de SU-8 Développeur (1 cm de hauteur suffit).
2. Le sortir du cristalliseur et le rincer avec de l'isopropanol dans l'autre cristalliseur : si du dépôt blanc apparaît, alors le développement n'est pas terminé.
3. Sinon, sécher à l'azote et observer ma surface au microscope pour vérifier l'état de la texturation.

Postbake

Pour durcir la résine, faire chauffer le wafer à 150°C pendant 15 minutes.

Fin du protocole

Nettoyer les instruments à l'isopropanol ou à l'éthanol.
Jeter le développeur et l'isopropanol dans le bidon CMR (solvants spécifiques) et tout le matériel souillé (gants, papier alu, papier absorbant).

Annexe B

Tableau récapitulatif des formulations de PDMS

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES FORMULATIONS DE PDMS

Nom usuel	Module d'Young (kPa)	Microparticules de fer	Sylgard184 Base	Sylgard184 Agent réticulant	Ecoflex050A	Ecoflex050B	Ecoflex030A	Ecoflex030B	HardSil Base	HardSil Agent réticulant
Eco30 1 : 3	62,7	-	-	-	-	-	25	75	-	-
Eco30 1 : 2	68,8	-	-	-	-	-	33	67	-	-
Eco30 1 : 1	91,3	-	-	-	-	-	50	50	-	-
Eco30 1 : 1 10 %	118,9	50	-	-	-	-	25	25	-	-
Eco50 1 : 1	144,8	-	-	-	50	50	-	-	-	-
Eco30 1 : 3 10 %	152,3	50	-	-	-	-	12,5	37,5	-	-
Eco50 1 : 1 10 %	205,1	50	-	-	25	25	-	-	-	-
Syl-Eco 1 : 3	420,1	-	22,5	2,5	37,5	37,5	-	-	-	-
Syl-Eco 1 : 2	564,7	-	29,7	3,3	33,5	33,5	-	-	-	-
Syl-Eco 1 : 1	677,2	-	45	5	25	25	-	-	-	-
Syl-Eco 1 : 1 10 %	985,7	50	22,5	2,5	12,5	12,5	-	-	-	-
Syl-Eco 2 : 1	1097,3	-	60,3	6,7	16,5	16,5	-	-	-	-
Syl-Eco 3 : 1	1159,7	-	67,5	7,5	12,5	12,5	-	-	-	-
Syl-Eco 3 : 1 10 %	1314,5	50	33,75	3,75	6,25	6,25	-	-	-	-
Syl-Eco30(1 : 3) 4 : 1 15 %	1411,7	74	14,4	1,6	-	-	2,5	7,5	-	-
Syl-Eco 8 : 1	1431,2	-	81	9	5	5	-	-	-	-
Syl-Eco 3 : 1 15 %	1462,4	73	18,225	2,025	3,375	3,375	-	-	-	-
Syl 13 %	1782,3	65	31,5	3,5	-	-	-	-	-	-
Syl 10 %	2085,6	50	45	5	-	-	-	-	-	-
Syl 12 %	2121,5	60	36	4	-	-	-	-	-	-
Syl 4 %	2246,2	20	72	8	-	-	-	-	-	-
Syl 8 %	2255,5	40	54	6	-	-	-	-	-	-
Syl 6 %	2273,4	30	63	7	-	-	-	-	-	-
Syl 14 %	2297,1	70	27	3	-	-	-	-	-	-
Syl 2 %	2307,4	10	81	9	-	-	-	-	-	-
Syl	2379,8	-	90	10	-	-	-	-	-	-
Syl 16 %	2806,4	80	18	2	-	-	-	-	-	-
HardSil	800000	-	-	-	-	-	-	-	99	1

Tableau B.1 – Tableau représentant les différentes formulations de PDMS. Les proportions indiquées sont exprimées en fraction massique.

Annexe C

Techniques de caractérisation du mouillage utilisées

C.1 Tensiométrie

Le tensiomètre permet de mesurer les angles de contact de la goutte d'eau au cours d'un gonflement et d'un dégonflement de la goutte sur la surface étudiée. Le volume de la goutte est augmentée à l'aide d'injection d'eau dans la goutte par l'aiguille : l'angle de contact lors de ce gonflement permet de connaître l'angle d'avancée caractéristique de la surface (Figure C.1).

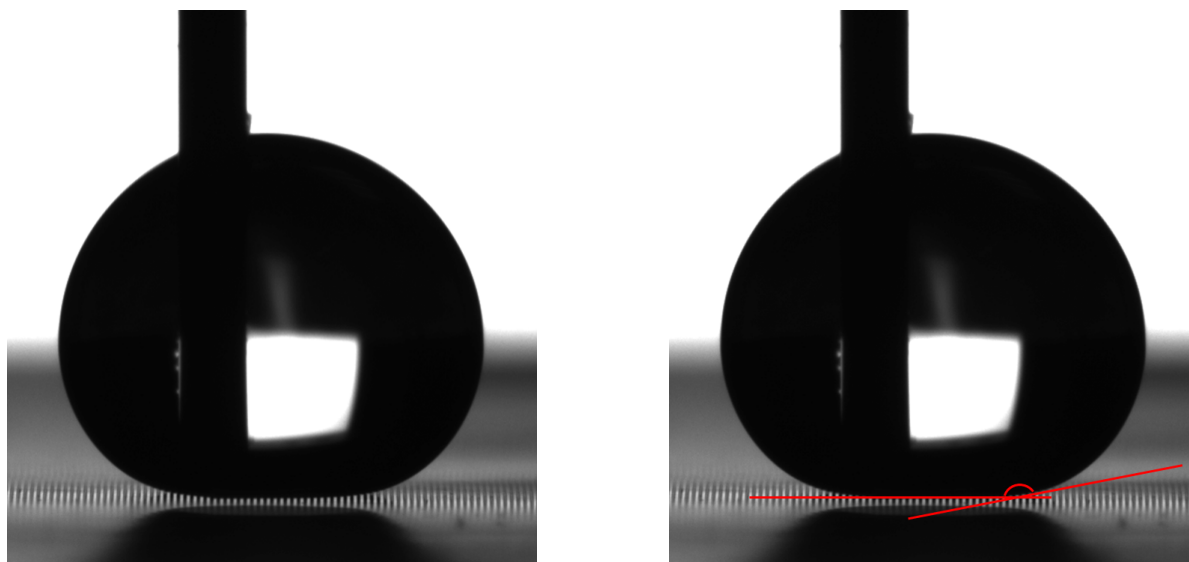


FIGURE C.1 – Gonflement de la goutte d'eau (à gauche) où l'on peut observer l'angle d'avancée de la goutte sur la surface étudiée et le mesurer (à droite).

Lors du dégonflement, la seringue aspire un volume donné de la goutte, et ce dernier, en diminuant, entraîne le saut de pilier de la goutte comme lors d'un démouillage par glissement ou par évaporation : l'angle de reculée peut alors être mesuré juste avant le saut d'un pilier (Figure C.2).

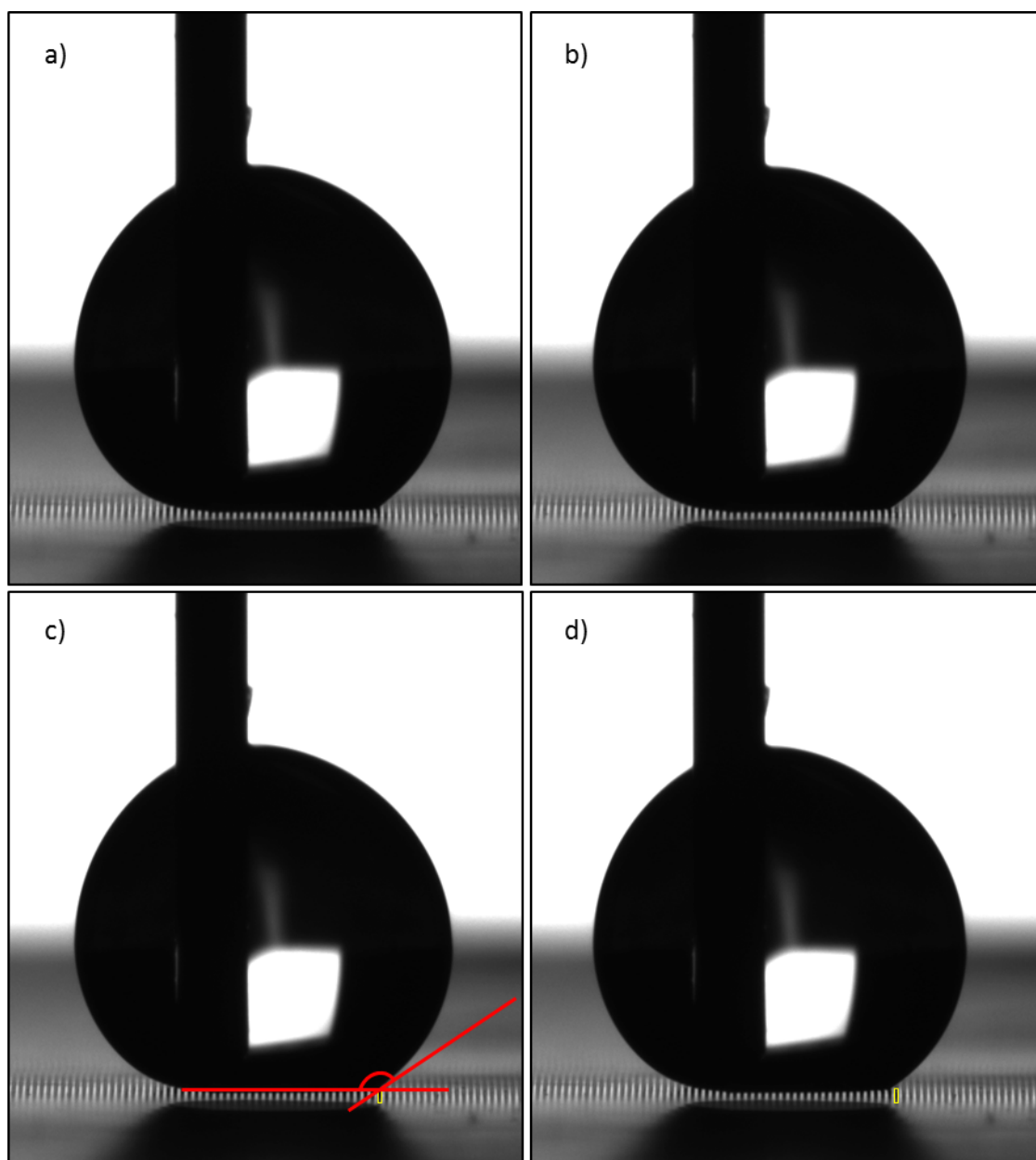


FIGURE C.2 – Dégonflement de la goutte d’eau où l’on peut observer l’angle de reculée de la goutte sur la surface étudiée sur l’image précédant le saut de pilier (a.) et le mesurer (c.).

Pendant la séquence de gonflement-dégonflement (variation du volume de la goutte de 10 à 20 μL sur au moins 5 cycles à chaque vidéo), trois vidéos à différents endroits de la surface sont enregistrées, puis les séquences d’images sont analysées sur le logiciel ImageJ pour mesurer les angles d’avancée et de reculée. Les angles de reculée sont mesurés à chaque saut de pilier lors du démouillage de la goutte (minimum 20 mesures, de même pour l’angle d’avancée).

C.2 Inclinaison de la surface

L’appareil a été fabriqué au laboratoire par José-Carlos Gomes afin de pouvoir incliner à façon la surface et déterminer l’angle de glissement caractéristique de la surface à un

volume de goutte donné (Figure C.4).

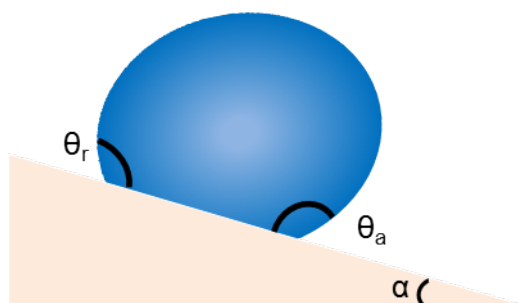


FIGURE C.3 – Appareil d’inclinaison permettant la mesure des angles caractéristiques lors du glissement de la goutte.

La surface est plane lors du dépôt de la goutte, puis elle est inclinée jusqu’à observer le démouillage de la surface par glissement de goutte. La valeur d’angle d’inclinaison de la surface lors du glissement correspond à l’angle de glissement de la surface pour un volume de goutte donné. Comme illustré Figure C.3, il est également possible de mesurer les angles d’avancée et de reculée lors du glissement de la goutte. Nous pouvons alors comparer les valeurs d’angles mesurées avec le tensiomètre et avec le dispositif de glissement.

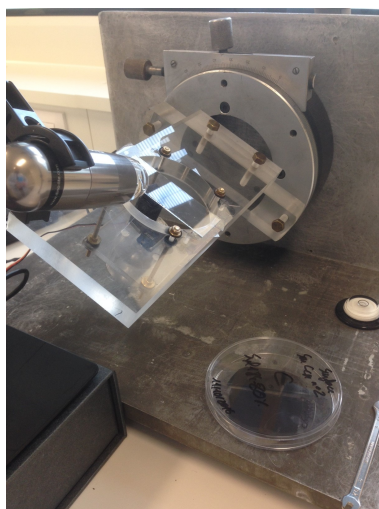


FIGURE C.4 – Photo représentant le dispositif de glissement réalisé au laboratoire.

Annexe D

Vidéos illustrant cette thèse

En complément de la lecture du manuscrit, une liste des vidéos illustrant certaines études de la thèse est présentée ci-après. Les références au manuscrit sont indiquées dans la description de chaque vidéo.

- <https://youtu.be/KMZhdMNziQ0> : Déflexion des piliers induite par le champ magnétique sur la surface C-Syl 14 %.
- <https://youtu.be/RhQgmSjC7Y0> : Déflexion et interaction des piliers induites par le champ magnétique sur la surface E-Syl 16 %.
- <https://youtu.be/ZffmWLvZZYw> : Interactions magnétiques sous forme de chaînage entre des piliers sous l'action d'un aimant sur la surface R-Syl 16 %.
- <https://youtu.be/uPXud4fjzcg> : Déplacement de la ligne triple induite par le mouvement des piliers magnétiques sur la surface E-Syl 16 % (non-inclinée) observée par microscopie optique.
- <https://youtu.be/vKPjg7iXsDA> : Déclenchement du glissement d'une goutte d'eau par l'application d'un champ magnétique sur une surface E-Syl 16 % inclinée à 13°.
- <https://youtu.be/TaxmnIIY9vc> : Déplacement de la goutte sur une surface E-Syl 16 % inclinée à 11°, piloté par l'orientation périodique des piliers sous champ magnétique (vitesse de l'aimant constante).
- <https://youtu.be/7urtR8sIrcg> : Déplacement de la goutte sur une surface E-Syl 16 % inclinée à 11°, piloté par l'orientation périodique des piliers sous champ magnétique (vitesse de l'aimant variable).