

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/119639 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 16/27 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/124031
- (22) 国际申请日: 2019 年 12 月 9 日 (09.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811536783.X 2018 年 12 月 14 日 (14.12.2018) CN
- (71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 王星永 (WANG, Xingyong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 王陶 (WANG, Tao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong

518055 (CN)。 黄磊 (HUANG, Lei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 李星星 (LI, Xingxing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701 室, Guangdong 518055 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: COMPOSITE DIAMOND COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR, MICROFLUIDIC CHANNEL AND MICROFLUIDIC DEVICE

(54) 发明名称: 复合金刚石涂层及其制备方法、微流体通道和微流体器件

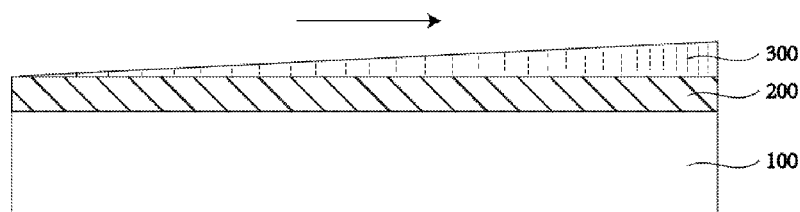


图1

(57) Abstract: Disclosed are a composite diamond coating and a preparation method therefor, a microfluidic channel and a microfluidic device, relating to the technical field of coatings. The composite diamond coating comprises an intermediate layer and diamond coatings formed on the surfaces of the intermediate layer, wherein the nucleation density of the diamond coating changes in gradient, and at least part of the surface of the composite diamond coating is hydrophilic and part of the surface is hydrophobic. By compositing the intermediate layer and the diamond coating, the gradient changes in the structure and the chemical ingredients of the composite diamond coating can be achieved, and under the combined action of the two gradient changes and the surface hydrophilicity and hydrophobicity, the surface wettability of the composite diamond coating can be effectively controlled, so as to achieve the purpose of effectively driving and controlling the microfluids in contact with same. In addition, the composite diamond coating can be surface functionalized and also has a good chemical stability and repeatability. Also provided is a method for preparing the composite diamond coating. The method has a simple process and convenient operation.

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种复合金刚石涂层及其制备方法、微流体通道和微流体器件, 涉及涂层技术领域。该复合金刚石涂层包括中间层和形成在中间层表面的金刚石涂层, 金刚石涂层的形核密度呈梯度变化, 且复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性, 一部分表面具有疏水性; 通过上述中间层和金刚石涂层的复合, 可实现复合金刚石涂层具有结构及化学成分的梯度变化, 在两种梯度变化以及表面亲疏水性的共同作用下, 可有效控制复合金刚石涂层的表面湿润性, 从而达到对与其接触的微流体进行有效驱动与控制的目的; 另外, 该复合金刚石涂层可表面功能化, 还具有良好的化学稳定性和可重复性。还提供了复合金刚石涂层的制备方法, 该方法工艺简单, 操作便利。

复合金刚石涂层及其制备方法、微流体通道和微流体器件

技术领域

本发明涉及涂层技术领域，具体而言，涉及一种复合金刚石涂层及其制备方法、微流体通道和微流体器件。

背景技术

近年来，新型驱动方式根据微尺度下流体特性设计，表现为表面张力驱动、热能驱动、电能驱动、光能驱动等驱动方式。由于表面效应在微流动中具有举足轻重的作用，通过表面润湿性梯度变化而产生的表面张力驱动技术具有诱人的应用潜力，因为它不需要外加能源，可通过材料表面的特性对微流体进行驱动与控制。梯度涂层就是表面张力驱动技术的典型代表之一。

目前，绝大多数的研究集中在均匀涂层领域，很少有关于梯度涂层的报道，这主要由于梯度涂层制备工艺复杂，且多数需要作用掩模；另外，现有的梯度涂层对于微流体的驱动与控制效果不佳，梯度涂层的化学稳定性、可表面功能化以及可重复性能较差，不能满足实际使用需求。

有鉴于此，特提出本发明，以解决上述问题中的至少一个。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种复合金刚石涂层，其表面存在结构梯度分布以及化学成分的梯度分布，通过改变复合金刚石涂层表面润湿性能，从而达到对与其接触的微流体进行有效驱动与控制的目的。

本发明的目的之二在于提供一种上述复合金刚石涂层的制备方法，采用热丝气相沉积法制备复合金刚石涂层，该制备方法不需要掩模，且可操作性强、可控性好，工艺稳定、易于实施，便于大规模连续化工业生产。

本发明的目的之三在于提供一种微流体通道，包含基体和上述复合金刚石涂层。

本发明的目的之四在于提供一种微流体器件，包含上述复合金刚石涂层或采用上述复合金刚石涂层的制备方法制备得到的复合金刚石涂层或微流体通道。

为了实现本发明的上述目的，特采用以下技术方案：

第一方面，提供了一种复合金刚石涂层，包括：

中间层；和，

金刚石涂层，形成于所述中间层表面；

其中，所述中间层为非金刚石涂层；

所述金刚石涂层的形核密度呈梯度变化；

所述复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性。

进一步的，在本发明技术方案的基础上，所述金刚石涂层的形核密度自所述中间层的一侧至另一侧的趋势逐渐增大，复合金刚石涂层上液滴的静态接触角以式1所示的趋势发生相应的变化：

式1： $Q = -AX + B$ ，其中， Q 为静态接触角， X 为液滴沿复合金刚石涂层流动的距离， A 为每毫米减少的接触角， B 为最大接触角；

优选地，式1中 A 为 $0.1-15^\circ/\text{mm}$ ， B 为 $100^\circ-150^\circ$ ；

优选地，所述复合金刚石涂层沿所述金刚石涂层形核密度相对大的表面具有疏水性，所述复合金刚石涂层沿所述金刚石涂层形核密度相对小的表面具有亲水性；

优选地，所述复合金刚石涂层表面修饰有疏水基团和亲水基团，所述疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基，所述亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种；

优选地，所述中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种，优选为碳化硅涂层。

本发明还提供了一种复合金刚石涂层，包括：

中间层；

所述中间层的部分表面形成有金刚石涂层，且所述金刚石涂层的形核密度呈梯度变化；

所述金刚石涂层表面具有疏水性；

所述中间层未形成有所述金刚石涂层的表面具有亲水性。

进一步的，在本发明技术方案的基础上，所述金刚石涂层表面修饰有疏水

基团，所述疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基；

优选地，所述中间层未形成有所述金刚层涂层的表面修饰有亲水基团，所述亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种；

优选地，所述中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种，优选为碳化硅涂层。

第二方面，提供了上述复合金刚石涂层的制备方法，包括以下步骤：

将表面形成有中间层的基体植晶处理后，梯度沉积金刚石涂层，然后将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行功能化处理，使所述金刚石涂层表面具有亲水性，未形成有所述金刚层涂层的中间层表面具有疏水性；

优选地，所述功能化处理包括氧化处理和还原处理。

进一步的，在本发明技术方案的基础上，梯度沉积金刚石涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷和氢气；和/或，真空室气压为 1.5-2.0kPa；和/或，甲烷的流量为 16-32sccm；和/或，氢气的流量为 600-800sccm；和/或，灯丝功率为 6800-7000W；和/或，丝底距为 7-10mm；和/或，沉积时间为 0.5-1.5h；

优选地，所述氧化处理包括以下步骤：将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行酸处理，然后进行洗涤和干燥；

优选地，所述酸处理采用的酸溶液包括以下原料：硫酸、硝酸钾和水，硫酸、硝酸钾和水的质量比为 (5-15) : (0.5-2) : (0.5-2)，优选为 (8-12) : (1-1.5) : (1-1.5)，进一步优选为 10 : 1 : 1；

优选地，所述酸处理的温度为 200-300℃，优选为 220-260℃；

优选地，所述酸处理的时间为 0.5-1h，优选为 0.5-0.8h；

优选地，所述还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的产品采用热丝化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理；

优选地，所述还原处理的氢气流量为 60-100sccm；

优选地，所述还原处理的真空室压力为 15-30Pa；

优选地，所述还原处理的时间为 10-30min。

进一步的，在本发明技术方案的基础上，植晶处理包括将表面形成有中间层的基体置于植晶溶液中进行超声处理然后干燥的步骤；

优选地，植晶溶液为纳米金刚石悬浮液，纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.005-0.01%，纳米金刚石悬浮液的 pH 为 5-8；

优选地，中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、

铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种；

优选地，中间层为碳化硅涂层，形成碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和硅烷；和/或，真空室气压为 1.5-2.0kPa；和/或，甲烷的流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，硅烷的流量为 32-80sccm；和/或，灯丝功率为 6000-7000W；和/或，丝底距为 7-15mm；和/或，沉积时间为 0.5-2h；

优选地，所述基体为硅基体。

进一步的，在本发明技术方案的基础上，采用热丝化学气相沉积装置梯度沉积金刚石涂层；

所述热丝化学气相沉积装置包括沉积室，所述沉积室内部设置有所述基片台和发热装置，所述发热装置设置在所述基片台的上方；

所述发热装置包括热丝；

所述基片台包括用于承载基体的承载面，所述承载面为斜面且所述承载面与热丝之间的距离呈梯度变化；

优选地，相对于所述热丝所在平面，所述承载面的倾斜角度为 1-89°；

优选地，所述基片台为水冷基片台；

优选地，所述承载面的边缘处设置有凸起，所述凸起将所述承载面围设成一凹槽。

第三方面，提供了一种微流体通道，包括：

基体和形成于所述基体表面的上述复合金刚石涂层或采用上述复合金刚石涂层的制备方法制得的复合金刚石涂层；

其中，所述中间层设置于所述金刚石涂层与所述基体之间。

第四方面，提供了一种微流体器件，包含上述复合金刚石涂层或上述复合金刚石涂层的制备方法制得的复合金刚石涂层或包含上述微流体通道。

与已有技术相比，本发明提供的复合金刚石涂层及其制备方法和微流体器件具有如下有益效果：

(1) 本发明提供的复合金刚石涂层，包括中间层和形成在中间层表面的金刚石涂层，其中，金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，且复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性；通过上述中间层和金刚石涂层的复合，可实现复合金刚石涂层表面结构的梯度变化以及化学成分的梯度变化，在两种梯度变化以及表面亲疏水性的共同作用下，可有效控制复合金刚石涂层的表面湿润性，从而达到对与其接触的微流体进行有效驱动与控制的目的。

的；

另外，该复合金刚石涂层可表面功能化，例如表面蛋白质吸附，同时该复合金刚石涂层还具有良好的化学稳定性和可重复性，为其在生物医学领域或微机电领域中的应用奠定了基础。

(2) 本发明提供的复合金刚石涂层的制备方法，通过将表面沉积有中间层的基体植晶处理后，梯度沉积金刚石涂层，然后将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行功能化处理，得到复合金刚石涂层；其中，将表面沉积有中间层的基体进行植晶处理，有利于后期金刚石涂层的沉积；采用梯度沉积金刚石涂层，从而使得金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，从而使金刚石涂层在中间层表面实现非均匀分布，再经过功能化处理后，使复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性；通过上述各步骤的协同配合，使得复合金刚石涂层表面的化学成分和微观结构均呈梯度变化，且通过控制复合金刚石涂层表面的润湿性，使得表面润湿性梯度变化而产生表面张力进而实现对微流体的驱动与控制。

另外，该制备方法工艺简单，操作便利，适合工业化生产和大规模工业化使用。

(3) 鉴于上述复合金刚石涂层或采用复合金刚石涂层的制备方法得到的复合金刚石涂层所具有的优势，使其包含其的微流体通道或微流体器件也具有同样的优势。该微流体通道或微流体器件在微流体驱动与控制领域，例如微机电系统或生物医学领域，具有良好的应用。

附图说明

图 1 为本发明一种实施方式的复合金刚石涂层在基体表面的结构示意图；

图 2 为本发明一种实施方式的基片台的结构示意图；

图 3 为本发明一种实施方式的基片台与发热装置的结构示意图；

图 4 为本发明另一种实施方式的基片台与发热装置的结构示意图；

图 5 为图 4 的俯视图；

图 6 为本发明再一种实施方式的基片台与发热装置的结构示意图；

图 7 为本发明实施例 1 所得到的复合金刚石涂层的结构示意图；

图 8 为图 7 复合金刚石涂层位置 A 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b);
图 9 为图 7 复合金刚石涂层位置 B 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b);
图 10 为图 7 复合金刚石涂层位置 C 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b);
图 11 为图 7 复合金刚石涂层位置 D 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b);
图 12 为图 7 复合金刚石涂层位置 E 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b);
图 13 为图 7 复合金刚石涂层位置 F 对应的 SEM 图 (a) 和接触角图 (b)。

图标: 10-基片台; 11-承载面; 12-凸起; 13-标识部; 20-发热装置; 100-基体; 200-中间层; 300-金刚石涂层。

具体实施方式

下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

根据本发明的第一个方面,提供了一种复合金刚石涂层,具体如图 1 所示。该复合金刚石涂层包括中间层 200 和金刚石涂层 300,金刚石涂层 300 形成于中间层 200 表面;

其中,中间层 200 为非金刚石涂层;

金刚石涂层 300 的形核密度呈梯度变化;

复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性,一部分表面具有疏水性。

相对于常规的成分以及结构均匀的涂层不同,本发明提供的复合金刚石涂层其涂层存在化学成分和结构上的梯度分布,也就是在沉积过程中金刚石涂层的形核密度呈梯度变化,使得金刚石涂层在中间层表面呈非均匀分布,从而使得该复合金刚石涂层实现结构上的梯度变化。

由于中间层为非金刚石涂层,且金刚石涂层在中间层表面呈非均匀分布,故其与金刚石涂层复合后可使得复合金刚石涂层的化学成分呈现梯度变化,也就是复合金刚石涂层远离基体 100 的表面其化学成分不是唯一的,即复合金刚石涂层部分表面的化学成分为金刚石,部分表面的化学成分表现为中间层的材质,复合金刚石涂层表面金刚石层和中间层化学成分的相对含量呈梯度变化。

同时,复合金刚石涂层表面不同位置处的湿润性能也不尽相同,即至少一部分表面具有亲水性,一部分表面具有疏水性。

亲水性是指容易与水成氢键而结合的性质。水分子与不同固体材料表面之间的相互作用情况是各不相同的。在水(液相)、材料(固相)与空气(气相)三相的交点处,沿水滴表面的切线与水与材料接触面所形成的夹角 θ 称为接触角, θ 角在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 之间,由 θ 角的大小可估计润湿程度, $\theta < 90^{\circ}$ (如玻璃、混凝土及许多矿物表面),则为亲水性的; $\theta > 90^{\circ}$ (如水滴在石蜡、沥青表面)为疏水性的。

在上述化学成分和结构两种梯度变化的共同作用下以及复合金刚石涂层表面亲水性与疏水性的不同,使得复合金刚石涂层的表面湿润性可得到有效控制,通过表面润湿性梯度变化产生的表面张力可达到对与其接触的微流体进行有效驱动与控制的目的;另外,该复合金刚石涂层可表面功能化,例如表面蛋白质吸附,同时还具有良好的化学稳定性和可重复性,为其在生物医学领域或微机电领域中的应用奠定了基础。

金刚石涂层的形核密度直接影响到液滴在复合金刚石涂层表面的流动行为。作为本发明的一种可选实施方式,金刚石涂层的形核密度自所述中间层的一侧至另一侧的趋势逐渐增大,复合金刚石涂层上液滴的静态接触角以式1所示的趋势发生相应的变化:

式1: $Q = -AX + B$, 其中, Q 为静态接触角, X 为液滴沿复合金刚石涂层流动的距离, A 为每毫米减少的接触角, B 为最大接触角。

需要说明的是, X 为液滴沿复合金刚石涂层流动的距离为一相对值,可以以中间层的一侧为起点进行计算。

优选地,式1中 A 为 $0.1^{\circ}/\text{mm}$ 、 $0.5^{\circ}/\text{mm}$ 、 $1^{\circ}/\text{mm}$ 、 $2^{\circ}/\text{mm}$ 、 $3^{\circ}/\text{mm}$ 、 $4^{\circ}/\text{mm}$ 、 $5^{\circ}/\text{mm}$ 、 $6^{\circ}/\text{mm}$ 、 $8^{\circ}/\text{mm}$ 、 $10^{\circ}/\text{mm}$ 、 $11^{\circ}/\text{mm}$ 、 $12^{\circ}/\text{mm}$ 、 $13^{\circ}/\text{mm}$ 、 $14^{\circ}/\text{mm}$ 或 $15^{\circ}/\text{mm}$; 典型但非限制性的 B 为 100° 、 102° 、 105° 、 108° 、 112° 、 115° 、 120° 、 125° 、 130° 、 135° 、 140° 、 145° 或 150° 。

通过上述公式,可模拟出复合金刚石涂层不同位置处对应液滴的静态接触角的变化。

复合金刚石涂层表面亲水性以及疏水性的区域分布,可根据金刚石涂层的形核密度进行判断。作为本发明的一种可选实施方式,复合金刚石涂层沿金刚

石涂层形核密度相对大的表面具有疏水性，复合金刚石涂层沿金刚石涂层形核密度相对小的表面具有亲水性。

需要说明的是，“相对大”和“相对小”为相对概念，在本发明中，“形核密度相对大的表面”是指金刚石涂层将中间层覆盖住的区域，即复合金刚石涂层表面只呈现金刚石涂层的区域，“形核密度相对小的表面”是指金刚石涂层将中间层部分覆盖或者未覆盖的区域，即复合金刚石涂层表面呈现金刚石涂层与中间层共存或者只呈现中间层的区域。

复合金刚石涂层表面所呈现出的亲水性和疏水性主要是因为其表面修饰有相应的亲水基团和疏水基团。作为本发明的一种可选实施方式，疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基，亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种，优选为羟基；

复合金刚石涂层表面存在的化学成分和结构梯度变化以及亲疏水性的不同，使得复合金刚石涂层表面的湿润性也具有梯度变化，从而使得表面液滴在不受外力的作用的情况下发生移动，一般是沿复合金刚石涂层表面的疏水端向亲水端移动。

中间层的材质可有多种。作为本发明的一种可选实施方式，中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种。

在本发明中，中间层可以为单层，例如碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层，也可以是多层的复合，例如碳化硅涂层/碳化钛涂层、碳化硅涂层/石墨烯层、碳化硅涂层/铝涂层、石墨烯层/铝涂层、碳化钛涂层/铝涂层、碳化硅涂层/碳化钛涂层/石墨烯层、碳化硅涂层/铝涂层/石墨烯层或碳化硅涂层/碳化钛涂层/铝涂层等，其中，“/”代表和的意思。

作为本发明的一种可选实施方式，中间层为碳化硅涂层。

碳化硅的晶体结构与金刚石非常相似，其热膨胀系数接近基体材料，将其与金刚石涂层复合后，可有效降低复合金刚石涂层的内应力，提高复合金刚石涂层与基体的结合强度，从而提高复合金刚石涂层的稳定性。

同时，碳化硅还具有优良的物理和化学性能，如高硬度、热导率及化学钝性，另外，其良好的生物相容性使碳化硅在生物领域成为倍受关注的材料。由于金刚石和碳化硅两者的表面化学不相同，可以通过制备包含金刚石涂层和碳化硅涂层的复合金刚石涂层改变涂层表面的化学状态和结构状态，利用涂层表

面化学成分以及结构的梯度分布控制涂层表面的润湿性。具有上述特性的复合金刚石涂层可应用于生物医学或者微机电系统中微流体器件，例如，将复合金刚石涂层设置在生物器件或植入支架表面上，可实现对流经其表面的微流体实现驱动和控制，从而控制并引导细胞生长及快速愈合。

另外，本发明提供的复合金刚石涂层，包括中间层；

中间层的部分表面形成有金刚石涂层，且金刚石涂层的形核密度呈梯度变化；

金刚石涂层表面具有疏水性；

中间层未形成有金刚石涂层的表面具有亲水性。

由于金刚石涂层形核密度的梯度变化，使得所得到的金刚石涂层在中间层表面非均匀分布，即复合金刚石涂层表面部分呈现金刚石涂层，部分呈现中间层，并通过使复合金刚石涂层表面的部分金刚石涂层与部分中间层呈现截然相反的疏水性和亲水性，从而使得复合金刚石涂层表面的不同位置呈现不同的润湿性能，从而对与其接触的微流体进行有效的驱动与控制。

复合金刚石涂层表面所呈现出的亲水性和疏水性主要是因为其表面修饰有相应的亲水基团和疏水基团。作为本发明的一种可选实施方式，疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基，亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种，优选为羟基。

中间层的材质可有多种。作为本发明的一种可选实施方式，中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种，优选为碳化硅涂层。

根据本发明的第二方面，提供了上述复合金刚石涂层的制备方法，包括以下步骤：

将表面形成有中间层的基体植晶处理后，梯度沉积金刚石涂层，然后将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行功能化处理，使金刚石涂层表面具有亲水性，未形成有金刚石涂层的中间层表面具有疏水性。

在基体表面沉积中间层的方法不作具体限定，可采用本领域常规方法，例如热丝化学气相沉积法。

将表面沉积有中间层的基体进行植晶处理，有利于后续金刚石涂层的沉积。

金刚石涂层的制备方法不作具体限定，可采用本领域常用的制备方法，例如采用热丝化学气相沉积方法并利用掩模对金刚石涂层进行梯度沉积。由于与

常规厚度均匀的金金刚石涂层不同，本发明中的金金刚石涂层在沉积过程中其形核密度呈梯度变化，故使得金金刚石涂层在中间层表面存在结构梯度分布，而金金刚石涂层在中间层表面的非均匀分布使得金金刚石与中间层化学成分也呈梯度分布。

功能化处理使得该复合金金刚石涂层表面不同位置具有不同的润湿性，即部分表面呈现亲水性，部分表面呈现疏水性。

通过上述各步骤的协同配合，使得复合金金刚石涂层表面的化学成分和微观结构均呈梯度变化，并通过控制复合金金刚石涂层表面的润湿性，使得表面润湿性梯度变化而产生表面张力进而实现对微流体的驱动与控制。

另外，该制备方法工艺简单，操作便利，适合工业化生产和大规模工业化使用。

具体的，在基体表面沉积中间层之前，为了除去基体表面的物质，提高基体与中间层的结合能力，需要对基体进行处理。优选地，对基体进行预处理和清洗干燥处理。

上述预处理为腐蚀处理。作为本发明的一种可选实施方式，当基体为硅片时，腐蚀处理具体包括：将清洗好的硅片置于碱溶液中超声清洗后再采用去离子水进行清洗。该腐蚀处理可使得硅片形成氧化硅，使其表面带负电，有利于后续中间层的沉积。

优选地，碱溶液主要采用氨水、过氧化氢和水制成，其中氨水、过氧化氢和水的质量比为 $(0.5-2) : (0.5-2) : (3-8)$ ，典型但非限制性的质量比为 $0.5 : 0.5 : 3$ 、 $0.5 : 0.5 : 5$ 、 $0.5 : 0.5 : 8$ 、 $1 : 0.5 : 2$ 、 $1 : 1 : 4$ 、 $1 : 1 : 5$ 、 $2 : 1 : 6$ 、 $2 : 2 : 7$ 、 $2 : 0.5 : 8$ 或 $2 : 0.5 : 3$ 。

在将硅片经过碱溶液腐蚀处理后，进行清洗干燥处理。清洗干燥处理包括：采用去离子水将硅片上残留的碱溶液清洗干净，然后再采用酒精进行清洗，最后用氮气吹干。去离子水和酒精的洗涤次数、洗涤时间以及氮气吹干时间均不作具体限定，可根据实际需要进行设定。

在对基体进行预处理和清洗干燥处理后，即可在基体表面沉积中间层。中间层的沉积可根据其具体材质选用本领域适宜的沉积方法。中间层的材质包括但不限于碳化硅、碳化钛、二氧化硅、石墨烯、铝或铜，故对应得到的中间层分别为碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层。需要说明的是，中间层可为上述涂层中的任意一种，也可以为至少两种涂层的

复合。

作为本发明的一种可选实施方式，中间层优选为碳化硅涂层，相应的沉积碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和硅烷；和/或，真空室气压为 1.5-2.0kPa；和/或，甲烷的流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，硅烷的流量为 32-80sccm；和/或，灯丝功率为 6000-7000W；和/或，丝底距为 7-15mm；和/或，沉积时间为 0.5-2h。

沉积过程中需要通入甲烷、氢气和硅烷作为反应气源。

真空室气压包括但不限于 1.5kPa、1.6kPa、1.7kPa、1.8kPa、1.9kPa 或 2.0kPa。

甲烷流量包括但不限于 16sccm、18sccm、20sccm、22sccm、24sccm、25sccm、26sccm、28sccm、30sccm 或 32sccm。

氢气流量包括但不限于 600sccm、620sccm、640sccm、650sccm、660sccm、680sccm、700sccm、720sccm、740sccm、750sccm、760sccm、780sccm 或 800sccm。

硅烷流量包括但不限于 32sccm、35sccm、40sccm、45sccm、50sccm、55sccm、60sccm、65sccm、70sccm、75sccm 或 80sccm。

灯丝功率包括但不限于 6000W、6200W、6400W、6500W、6800W、6900W 或 7000W。

丝底距是指热丝到基片台之间的距离，典型但非限制性的丝底距为 7mm、8mm、9mm、10mm、12mm、14mm 或 15mm。

沉积时间包括但不限于 0.5h、0.75h、1.0h、1.5h 或 2.0h。

通过对沉积过程中各沉积参数的限定，可有效控制碳化硅涂层的形核和生长，从而有效控制最终生长的碳化硅晶粒大小和涂层厚度，以提高涂层与基体的结合力。

在基体表面沉积完中间层之后，将表面沉积有中间层的基体进行植晶处理，这一处理有利于后续金刚石涂层的沉积。作为本发明的一种可选实施方式，植晶处理包括将表面沉积有中间层的基体置于植晶溶液中进行超声处理然后干燥的步骤。

优选地，植晶溶液为纳米金刚石悬浮液；

优选地，纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.005-0.01%，典型但非限制性的质量分数为 0.005%、0.006%、0.007%、0.008%、0.009%或 0.01%；

优选地，纳米金刚石悬浮液的 pH 为 5-8，典型但非限制性的 pH 值为 5、5.5、6、6.5、7、7.5 或 8；

优选地，超声处理时间为 10-20min，典型但非限制性的超声处理时间为 10min、12min、14min、15min、16min、18min 或 20min；

优选地，干燥采用氮气吹干。

通过对植晶溶液种类以及植晶处理参数的限定，更有利于后续金刚石涂层的沉积。

在对基体表面沉积完中间层之后，再进行金刚石涂层的沉积。所采用的沉积方法以及沉积装置不作具体限定，只要能够实现金刚石涂层的沉积即可。作为本发明的一种可选实施方式，将表面沉积有中间层的基体植晶处理后，置于特制的热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层。

在本发明中，特制的热丝化学气相沉积装置包括沉积室，沉积室内部设置有基片台 10 和发热装置 20，发热装置 20 设置在基片台 10 的上方；

发热装置 20 包括热丝；

基片台 10 上设置有用以承载基体的承载面 11，承载面 11 为斜面且承载面 11 距发热装置 20 之间的距离呈梯度变化，具体结构如图 2-6 所示。

与常规热丝化学气相沉积装置中具有均匀厚度的基片台不同，本发明提供的热丝化学气相沉积装置中的基片台 10 并不是具有同等厚度的，即基片台 10 表面不同位置距离发热装置 20 的距离可能并不相同，且基片台 10 上还设有一具有倾斜角度的承载面 11。将表面沉积有中间层的基体放置于基片台 10 具有一定倾斜角度的承载面 11 上，使得基体距发热装置 20（主要是指热丝）之间的距离存在相应的梯度变化，从而使基体处于非均匀温度场（其中，该温度场可经有限元计算得到），故在沉积过程中金刚石涂层的形核密度随着基体位置的不同也产生梯度分布，进而实现金刚石涂层在中间层表面上的结构梯度变化。

该热丝化学气相沉积装置结构简单，操作便利，不需要掩模，可直接得到形核密度呈梯度变化的金刚石涂层，适合于各种梯度涂层的沉积。

作为本发明的一种可选实施方式，相对于热丝所在平面，承载面的倾斜角度为 1-89°。典型但非限制性的倾斜角度为 1°、10°、20°、30°、40°、50°、60°、70°、80° 或 89°。通过对上述倾斜角度的限定，使得承载面具有较为适宜的梯度变化，从而有利于涂层的梯度沉积。

作为本发明的一种可选实施方式，基片台 10 为水冷基片台，采用水冷基片台，可使得基片台 10 上的温度更均匀，有利于提高热丝化学气相沉积中涂层沉积的均匀性。

对于基片台 10 的结构不作具体限定，只要基片台 10 存在至少一具有倾斜角度的承载面 11 即可。作为本发明的一种可选实施方式，基片台 10 的纵向截面形状为三角形或梯形，具体如图 1-5 所示。

对于基片台 10 的大小也不作限定，可根据实际沉积室体积大小以及待沉积基体的数量进行确定。基片台 10 可小于发热装置 20 的有效沉积区域（此时发热装置的热丝下方可放置一个或者多个基片台），也可大于发热装置 20 的有效沉积区域。

基片台 10 的高度不作具体限定，只要其放置高度小于发热装置 20（热丝）的高度即可。为灵活调节基片台 10 的承载面 11 距发热装置 20 之间的距离，作为本发明的一种可选实施方式，基片台 10 的高度可调节。

基片台 10 承载面 11 的倾斜角度可根据实际需要进行设定。为灵活调节金刚石涂层结构梯度分布，作为本发明的一种可选实施方式，承载面 11 的倾斜角度可调节。

另外，鉴于基体的质量较轻，为防止基体在沉积过程中受反应气体的影响其位置发生偏移，故承载面 11 的边缘处设置有凸起 12。

凸起 12 的高度不作具体限定，只要大于基体厚度即可。作为本发明的一种可选实施方式，凸起 12 的高度为 0.2-3mm。典型但非限制性的凸起 12 的高度为 0.2mm、0.4mm、0.5mm、0.6mm、0.8mm、1.0mm、1.2mm、1.6mm、2.0mm、2.4mm、2.5mm、2.8mm 或 3.0 mm。

作为本发明的一种可选实施方式，凸起 12 上设置有若干个用于指示基体放置位置的标识部 13。

将基体根据实际沉积需要放置于承载面 11 上，丝底距（样品距离热丝的距离）无需再进行测量，可通过标识部 13 直接进行读取，大大简化操作流程。

作为本发明的一种可选实施方式，标识部 13 为豁口，两个相邻的豁口高度差为 1-10mm。典型但非限制性豁口高度差为 1mm、2mm、4mm、5mm、6mm、8mm 或 10mm。

标识部 13 的数量不作具体限定，可根据实际沉积需要进行限定。

金刚石涂层的沉积过程中，除了热丝化学气相沉积装置之外，各沉积参数对金刚石涂层的形核和生长均产生不同程度的影响。作为本发明的一种可选实施方式，沉积金刚石涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷和氢气；和/或，真空室气压为 1.5-2.0kPa；和/或，甲烷流量为 16-32sccm；和/或，氢气流量为 600-

800sccm；和/或，灯丝功率为 6800-7000W；和/或，丝底距为 7-10mm；和/或，沉积时间为 0.5-1.5h。

沉积过程中需要通入甲烷和氢气作为反应气源。

真空室气压包括但不限于 1.5kPa、1.6kPa、1.7kPa、1.8kPa、1.9kPa 或 2.0kPa。

甲烷流量包括但不限于 16sccm、18sccm、20sccm、22sccm、24sccm、25sccm、26sccm、28sccm、30sccm 或 32sccm。

氢气流量包括但不限于 600sccm、620sccm、640sccm、650sccm、660sccm、680sccm、700sccm、720sccm、740sccm、750sccm、760sccm、780sccm 或 800sccm。

灯丝功率包括但不限于 6800W、6900W 或 7000W。

丝底距是指热丝到基片台样品（基体）之间的距离，典型但非限制性的丝底距为 7mm、8mm、9mm 或 10mm。

沉积时间包括但不限于 0.5h、0.75h、1.0h 或 1.5h。

通过对沉积过程中各沉积参数的限定，可有效控制金刚石涂层的形核和生长，从而控制金刚石涂层在中间层表面的分布。

在基体表面依次沉积中间层和金刚石涂层之后，为使其涂层表面的亲疏水性满足使用需求，故对沉积中间层和金刚石涂层的基体进行功能化处理。

作为本发明的一种可选实施方式，功能化处理包括氧化处理和还原处理。

氧化处理和还原处理可使得复合金刚石涂层表面上修饰不同的亲水或者疏水基团，从而使得其具有不同的润湿性。

作为本发明的一种可选实施方式，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物中加热，然后进行洗涤和干燥。

浓酸混合物可氧化表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体。作为本发明一种可选实施方式，浓酸混合物包括以下原料：硫酸、硝酸钾和水。该浓酸混合物可对复合涂层表面进行充分氧化，从而调控复合涂层表面的亲疏水性。

硫酸、硝酸钾和水典型但非限制性的质量比为 (5-15):(0.5-2):(0.5-2)，优选为 (8-12):(1-1.5):(1-1.5)，质量比包括但不限于 5:0.5:0.5、5:1:0.5、5:0.5:2、8:0.5:1、10:1:1、12:1:1、15:2:2、12:2:2 或 15:2:0.5。

作为本发明一种可选实施方式，氧化处理过程中，加热温度为 200-300℃，优选为 220-260℃，加热温度包括但不限于 200℃、220℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃或 300℃。

和/或，氧化处理过程中的加热时间为 0.5-1h，优选为 0.5-0.8h；典型但非限制性的加热时间为 0.5h、0.75h 或 1.0h。

和/或，氧化处理过程中洗涤采用去离子水。采用去离子水可有效洗去基体和复合涂层表面的浓酸。

和/或，氧化处理过程中干燥采用氮气吹干。

为了进一步对氧化后基体表面进行亲疏水性调控，还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基体采用热丝化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理。

还原处理过程的工艺参数包括：氢气流速为 60-100sccm；和/或，真空室压力为 15-30Pa；和/或，还原时间为 10-30min。

氢气流量包括但不限于 60sccm、65sccm、70sccm、75sccm、80sccm、85sccm、90 sccm、95sccm 或 100 sccm。

真空室压力包括但不限于 15Pa、20Pa、25Pa 或 30Pa。

通过对上述氧化处理和还原处理过程中各工艺参数的限定，使得复合金刚石涂层表面的亲疏水性满足使用需求。

作为本发明的一种可选实施方式，当基体为硅片、中间层为碳化硅涂层时，复合金刚石涂层的制备方法包括以下步骤：

(a) 将清洗好的硅片进行腐蚀处理和清洗干燥处理；其中，腐蚀处理中采用的碱溶液的原料包括氨水、过氧化氢和水，且氨水、过氧化氢和水的质量比为 1 : 1 : 5；

(b) 采用热丝化学气相沉积法在清洗干燥处理后的硅片沉积碳化硅涂层；其中，沉积碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和硅烷；真空室气压为 1.5-2.0kPa，甲烷的流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，硅烷的流量为 32-80sccm，灯丝功率为 6000-7000W，丝底距为 7-15mm，沉积时间为 0.5-2h；

(c) 采用热丝化学气相沉积法在清洗干燥处理后的硅片沉积碳化硅涂层；其中，沉积碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和硅烷；真空室气压为 1.5-2.0kPa，甲烷的流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，硅烷的流量为 32-80sccm，灯丝功率为 6000-7000W，丝底距为 7-15mm，沉积时间为 0.5-2h；

(d) 将表面沉积有碳化硅涂层的硅片清洗后进行植晶处理，然后置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层，其中，金刚石涂层的沉积参数包括：

气源包括甲烷和氢气，真空室气压为 1.5-2.0kPa，甲烷流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，灯丝功率为 6800-7000W，丝底距为 7-10mm，沉积时间为 0.5-1.5h；

(e) 然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理，得到复合金刚石涂层；

其中，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物中加热，然后进行洗涤和干燥；浓酸混合物包括以下原料：硫酸、硝酸钾和去离子水，三者的质量比为 (8-12) : (1-1.5) : (1-1.5)，加热温度为 200-300℃，热时间为 0.5-1h；

还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基体采用热丝化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理，氢气流量为 60-100sccm，真空室压力为 15-30Pa，还原时间为 10-30min。

采用上述制备方法制得的复合金刚石涂层主要是由碳化硅涂层和金刚石涂层复合而成。

需要说明的是，采用本发明提供的热丝化学气相沉积装置形成的金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，可能会出现基体靠近热丝的一端（近丝端）金刚石涂层的形核密度较大，远离热丝的一端（远丝端）金刚石涂层的形核密度较小，部分区域甚至会出现无金刚石涂层沉积的现象，从而使得金刚石涂层在碳化硅涂层表面分布不均匀，即复合金刚石涂层的表面化学成分存在梯度变化，主要出现以下几种情形：（1）基体近丝端所制得的复合金刚石涂层表面为金刚石涂层，远丝端所制得的复合金刚石涂层表面为金刚石涂层和碳化硅涂层，或，碳化硅涂层；（2）基体近丝端所制得的复合金刚石涂层表面为金刚石涂层和碳化硅涂层，远丝端所制得的复合金刚石涂层表面为金刚石涂层和碳化硅涂层，或，碳化硅涂层。

还需要说明的是，经步骤（c）处理得到的表面沉积有金刚石涂层和碳化硅涂层，经过步骤（d）氧化处理后，金刚石涂层以及碳化硅涂层均呈现亲水性；而经过还原处理后，金刚石涂层表面接-H 终端，呈疏水性，碳化硅表面连接-OH 终端，呈亲水性。也就是说，复合金刚石涂层表面呈现疏水性与亲水性的转变，从而实现润湿性的变化，当液滴边缘的前和后两方向的润湿性不同时，表面能的差异会在液滴的边缘产生非平衡力以驱动液体运输，从而实现液滴从疏水性一端向亲水性一端移动，进而实现了对液体的驱动和控制。

通过对上述复合金刚石涂层的制备方法的限定,使得所制备得到的复合金刚石涂层在化学成分以及结构上均具有梯度分布,从而控制复合金刚石涂层表面的润湿性,通过表面润湿性梯度变化而产生的表面张力达到对微流体进行驱动与控制的目的。

第三方面,提供了一种微流体通道,基体和形成于基体表面的复合金刚石涂层;

其中,中间层设置于金刚石涂层与基体之间。

本发明中,基体表面依次形成有中间层和金刚石涂层,中间层和金刚石涂层进行复合得到复合金刚石涂层。其中,对于基体类型和材质不作限定,可采用本领域常规的基体,典型但非限制的基体材质为硅、玻璃碳或金。作为基体的材料有多种,例如硅、玻璃碳或金。作为本发明的一种可选实施方式,基体为硅基体。硅基体与中间层之间可形成良好的界面结合力。

中间层设置于金刚石涂层与基体之间,其可增强复合涂层与基体界面的结合强度。对于中间层的制备方法不作具体限定,例如,中间层可采用热丝化学气相沉积方法制得。对于中间层的材质不作具体限定,只要中间层的材质不同于金刚石涂层的材质即可。

第四方面,提供了一种微流体器件,包含上述复合金刚石涂层或上述复合金刚石涂层的制备方法制得的复合金刚石涂层或上述微流体通道。

鉴于上述复合金刚石涂层或采用复合金刚石涂层的制备方法得到的复合金刚石涂层所具有的优势,使包含其的微流体通道或微流体器件也具有同样的优势。该微流体道或微流体器件在微流体驱动与控制领域,例如微机电系统或生物医学领域,具有良好的应用。

下面通过具体的实施例和对比例进一步说明本发明,但是,应当理解为,这些实施例仅是用于更详细地说明之用,而不应理解为用于以任何形式限制本发明。本发明涉及的各原料均可通过商购获取。

实施例 1

本实施例提供了一种复合金刚石涂层,包括中间层和形成在中间层表面的金刚石涂层;

中间层为碳化硅涂层,金刚石涂层的形核密度呈梯度变化,复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性,一部分表面具有疏水性。

本实施例提供的复合金刚石涂层的制备方法,包括以下步骤:

(a) 将硅片表面进行清洗，首先使用去离子水超声清洗 2 次，每次 5 分钟，最后用酒精超声清洗 5 分钟，用氮气吹干；

将清洗好的硅片进行腐蚀处理，具体为在碱溶液中超声清洗 8 分钟，然后在去离子水中清洗 2 分钟，其中，碱溶液的原料包括氨水、过氧化氢和水，且氨水、过氧化氢和水的质量比为 1 : 1 : 5；

将腐蚀处理后的硅片进行清洗干燥处理，即使用去离子水超声清洗 2 次，每次 5 分钟，最后用酒精超声清洗 5 分钟，用氮气吹干；

(b) 采用热丝化学气相沉积法在清洗干燥处理后的硅片沉积碳化硅涂层；其中，沉积碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和四甲基硅烷；真空室气压为 1.5kPa，氢气的流量为 800sccm，四甲基硅烷的流量为 64sccm，灯丝功率为 6800W，丝底距为 7mm，沉积时间为 1h；

(c) 将表面沉积有碳化硅涂层的硅片清洗后进行植晶处理；其中，植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液，爆轰纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.005%，植晶方式为将试样放入植晶溶液中超声 15 分钟，取出，用氮气吹干；

然后将植晶处理的硅片置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层；其中，金刚石涂层的沉积参数包括：气源包括甲烷和氢气，真空室气压为 1.5kPa，甲烷流量为 32sccm，氢气的流量为 800sccm，灯丝功率为 6800 W，丝底距为 5-10mm，沉积时间为 1.0h；

(d) 然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理，复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性，得到复合金刚石涂层；

其中，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物（硫酸、硝酸钾和去离子水，质量比为 10 : 1: 1）加热温度为 250℃，加热时间为 0.5h，然后进行洗涤，并用氮气吹干；

还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基体采用化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理，氢气流量为 80 sccm，真空室压力为 20Pa，还原时间为 20min。

实施例 2

本实施例提供了一种复合金刚石涂层，包括中间层和中间层表面的金刚石涂层；

中间层为碳化钛（TiC）涂层，金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性。

本实施例提供的复合金刚石涂层的制备方法，包括以下步骤：

（a）将硅片表面进行清洗：首先使用去离子水超声清洗 2 次，每次 5 分钟，最后用酒精超声清洗 5 分钟，用氮气吹干；

（b）采用PLD设备将碳化钛涂层沉积在硅片上，热压TiC盘（Cerac，WI，USA）用作靶，在沉积过程中，硅片保持恒温（20-600℃）。沉积在 1.5×10^{-4} Pa 的动态真空中进行，使用倍频Nd:Yag激光（ $\lambda=532\text{nm}$ ， $t=10\text{ns}$ ，重复频率 10Hz），沉积时间为1h；

（c）将表面沉积有碳化钛涂层的硅片清洗后进行植晶处理；其中，植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液，爆轰纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.0075%，植晶方式为将试样放入植晶溶液中超声 15min，取出，用氮气吹干；

然后将植晶处理的硅片置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层；其中，金刚石涂层的沉积参数包括：气源包括甲烷和氢气，真空室气压为 1.5kPa，甲烷流量为 32sccm，氢气的流量为 800sccm，灯丝功率为 6800 W，丝底距为 7mm，沉积时间为 1.0h；

（d）然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理，得到复合金刚石涂层；

其中，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物（硫酸、硝酸钾和去离子水，质量比为 8:0.5:2）中加热，加热温度为 250℃，加热时间为 0.5h，然后进行洗涤，并用氮气吹干；

还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基片采用化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理，氢气流量为 80 sccm，真空室压力为 20Pa，还原时间为 20min。

实施例 3

本实施例提供了一种复合金刚石涂层，包括中间层和中间层表面的金刚石涂层；

中间层为石墨烯涂层，金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性。

本实施例提供的复合金刚石涂层的制备方法，包括以下步骤：

(a)将硅片表面进行清洗:首先使用去离子水超声清洗2次,每次5min,最后用酒精超声清洗5min,用氮气吹干;

(b)用热丝化学气相沉积法在硅片表面生长一层石墨烯,使用甲烷($H_2=65\text{sccm}$)存在下退火30分钟,通过以相同的流速连续 H_2 ,在 1200°C 的热丝温度下持续5min以从基板上除去痕量的有机材料和氧化物层来进行进一步的退火;最后,甲烷($CH_4=50\text{sccm}$)引入反应器中5min以在基底上产生薄的GO层,并通氩气($Ar=200\text{sccm}$)经90min使系统在室温下冷却,得到石墨烯涂层;

(c)将表面沉积有石墨烯涂层的硅片清洗后进行植晶处理;其中,植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液,爆轰纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为0.01%,植晶方式为将试样放入植晶溶液中超声30min,取出,用氮气吹干;

然后将植晶处理的硅片置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层;其中,金刚石涂层的沉积参数包括:气源包括甲烷和氢气,真空室气压为 2.0kPa ,甲烷流量为 32sccm ,氢气的流量为 800sccm ,灯丝功率为 7000W ,丝底距为 $5\text{-}10\text{mm}$,沉积时间为 1.0h ;

(d)然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理,得到复合金刚石涂层;

其中,氧化处理包括以下步骤:将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物(硫酸、硝酸钾和去离子水,质量比为 $5:1:0.5$)中加热,加热温度为 250°C ,加热时间为 0.5h ,然后进行洗涤,并用氮气吹干;

还原处理包括以下步骤:将经过氧化处理的基片采用化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理,氢气流量为 80sccm ,真空室压力为 20Pa ,还原时间为 20min 。

实施例4

本实施例提供了一种复合金刚石涂层,包括中间层和形成在中间层表面的金刚石涂层;

中间层为铝涂层,金刚石涂层的形核密度呈梯度变化,复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性,一部分表面具有疏水性。

本实施例提供的复合金刚石涂层的制备方法,包括以下步骤:

(a)将硅片表面进行清洗:首先使用去离子水超声清洗2次,每次5min,

最后用酒精超声清洗 5min，用氮气吹干；

(b) 采用PVD法在硅片上生长一层铝涂层，使用靶材为铝，功率=30W，压强为0.56Pa，沉积时间为1h；

(c) 将表面沉积有石墨烯涂层的硅片清洗后进行植晶处理；其中，植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液，爆轰纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.006%，植晶方式为将试样放入植晶溶液中超声 15min，取出，用氮气吹干；

然后将植晶处理的硅片置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层；其中，金刚石涂层的沉积参数包括：气源包括甲烷和氢气，真空室气压为 1.8kPa，甲烷流量为 16sccm，氢气的流量为 600sccm，灯丝功率为 7000 W，丝底距为 5-10mm，沉积时间为 1.5h；

(d) 然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理，得到复合金刚石涂层；

其中，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物（硫酸、硝酸钾和去离子水，质量比为 2:2:0.5）中加热，加热温度为 220℃，加热时间为 0.8h，然后进行洗涤，并用氮气吹干；

还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基片采用化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理，氢气流量为 800sccm，真空室压力为 30Pa，还原时间为 30min。

实施例 5

本实施例提供了一种复合金刚石涂层，包括中间层和形成在中间层表面的金刚石涂层；

中间层为铜涂层，金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性。

本实施例提供的复合金刚石涂层的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将硅片表面进行清洗：首先使用去离子水超声清洗 2 次，每次 5min，最后用酒精超声清洗 5min，用氮气吹干；

(b) 采用PVD法在硅片上生长一层铜涂层，使用靶材为铜，功率=30W，压强为0.56Pa，沉积时间为1h；

(c) 将表面沉积有石墨烯涂层的硅片清洗后进行植晶处理；其中，植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液，爆轰纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分

数为 0.008%，植晶方式为将试样放入植晶溶液中超声 15min，取出，用氮气吹干；

然后将植晶处理的硅片置于热丝化学气相沉积装置中沉积金刚石涂层；其中，金刚石涂层的沉积参数包括：气源包括甲烷和氢气，真空室气压为 1.8kPa，甲烷流量为 20sccm，氢气的流量为 700sccm，灯丝功率为 7000 W，丝底距为 5-10mm，沉积时间为 0.5h；

(d) 然后将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体依次进行氧化处理和还原处理，得到复合金金刚石涂层；

其中，氧化处理包括以下步骤：将表面沉积有中间层和金刚石涂层的基体置于浓酸混合物（硫酸、硝酸钾和去离子水，质量比为 10:1:1）中加热，加热温度为 300℃，加热时间为 0.5h，然后进行洗涤，并用氮气吹干；

还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的基片采用化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理，氢气流量为 60sccm，真空室压力为 30Pa，还原时间为 20min。

实施例 1-5 步骤 (c) 在沉积金刚石涂层时，所采用的热丝化学气相沉积装置包括沉积室，沉积室内部设置有基片台和发热装置，发热装置设置在基片台的上方；

发热装置包括热丝；

基片台上设置用于承载基体的承载面，承载面为斜面且承载面距发热装置之间的距离呈梯度变化；

其中，基片台为石墨基片台，并采用水对基片台温度进行控制，基片台的纵向截面形状为三角形；承载面上设置有凸起，凸起沿承载面的四周边缘设置且将承载面围合形成一凹槽，基体（硅片）放置于承载面上。

试验例

为了考察本发明实施例的效果，以实施例 1 为例进行试验，测定复合金金刚石涂层不同位置处的 SEM 电镜图和液滴接触角图，具体如图 7-13 所示。

其中，图 7 为实施例 1 所得到的复合金金刚石涂层的结构示意图，由图 7 可以看出，金刚石涂层的形核密度呈梯度变化，且金刚石涂层在基体靠近热丝的一端（近丝端）金刚石涂层的形核密度较大，远离热丝的一端（远丝端）金刚石涂层的形核密度较小，故金刚石涂层在碳化硅涂层表面结构上存在梯度分布；另外，由于金刚石涂层和碳化硅涂层材质的不同，使得该复合金金刚石涂层同时

也存在着化学成分梯度分布。

图 8-13 分别为图 7 复合金刚石涂层上位置 A、B、C、D、E 和 F 处对应的电镜图和接触角图。由图 8-13 中的图 (a) 和 (b) 可以看出, 复合金刚石涂层各位置处对应的 SEM 电镜图明显不同, 复合金刚石涂层中颗粒的分布密度由近丝端 (位置 A 一端) 向远丝端 (位置 F 一端) 逐渐降低; 由于金刚石涂层由近丝端向远丝端的形核密度逐渐减小, 复合金刚石涂层表面裸露出来的碳化硅涂层逐渐增多, 复合金刚石涂层表面则相应呈现出更多的亲水性。从图 8-13 中接触角的变化可以明显看出复合金刚石涂层由疏水性向亲水性的转变。

尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明, 然而应意识到, 在不背离本发明的精神和范围的情况下可作出许多其它的更改和修改。因此, 这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

权 利 要 求

1、一种复合金刚石涂层，其特征在于，包括：

中间层；和，

金刚石涂层，形成于所述中间层表面；

其中，所述中间层为非金刚石涂层；

所述金刚石涂层的形核密度呈梯度变化；

所述复合金刚石涂层至少一部分表面具有亲水性，一部分表面具有疏水性。

2、根据权利要求1所述的复合金刚石涂层，其特征在于，所述金刚石涂层的形核密度沿所述中间层的一侧至另一侧逐渐增大，复合金刚石涂层上液滴的静态接触角以式1所示的趋势发生相应的变化：

式1： $Q=-AX+B$ ，其中， Q 为静态接触角， X 为液滴沿复合金刚石涂层流动的距离， A 为每毫米减少的接触角， B 为最大接触角；

式1中 A 为 $0.1-15^\circ/\text{mm}$ ， B 为 $100^\circ-150^\circ$ ；

所述复合金刚石涂层沿所述金刚石涂层形核密度相对大的表面具有疏水性，所述复合金刚石涂层沿所述金刚石涂层形核密度相对小的表面具有亲水性；

所述复合金刚石涂层表面修饰有疏水基团和亲水基团，所述疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基，所述亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种；

所述中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种。

3、根据权利要求2所述的复合金刚石涂层，其特征在于，所述中间层为碳化硅涂层。

4、一种复合金刚石涂层，其特征在于，包括：

中间层；

所述中间层的部分表面形成有金刚石涂层，且所述金刚石涂层的形核密度呈梯度变化；

所述金刚石涂层表面具有疏水性；

所述中间层未形成有所述金刚石涂层的表面具有亲水性。

5、根据权利要求4所述的复合金刚石涂层，其特征在于，所述金刚石涂层表面修饰有疏水基团，所述疏水基团包括氢基和/或氟硅烷基；

所述中间层未形成有所述金刚层涂层的表面修饰有亲水基团，所述亲水基团包括羟基、羧基、氨基或磺酸基中的任意一种或几种；

所述中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种。

6、根据权利要求5所述的复合金刚石涂层，其特征在于，所述中间层为碳化硅涂层。

7、权利要求1-3或权利要求4-6任意一项所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将表面形成有中间层的基体植晶处理后，梯度沉积金刚石涂层，然后将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行功能化处理，使所述金刚石涂层表面具有亲水性，未形成有所述金刚层涂层的中间层表面具有疏水性；

所述功能化处理包括氧化处理和还原处理。

8、根据权利要求7所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，梯度沉积金刚石涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷和氢气；和/或，真空室气压为1.5-2.0kPa；和/或，甲烷的流量为16-32sccm；和/或，氢气的流量为600-800sccm；和/或，灯丝功率为6800-7000W；和/或，丝底距为7-10mm；和/或，沉积时间为0.5-1.5h。

9、根据权利要求8所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，所述氧化处理包括以下步骤：将梯度沉积金刚石涂层后的产品进行酸处理，然后进行洗涤和干燥；

所述酸处理采用的酸溶液包括以下原料：硫酸、硝酸钾和水，硫酸、硝酸钾和水的质量比为(5-15):(0.5-2):(0.5-2)；所述酸处理的温度为200-300℃；所述酸处理的时间为0.5-1h。

10、根据权利要求9所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，硫酸、硝酸钾和水，硫酸、硝酸钾和水的质量比为(8-12):(1-1.5):(1-1.5)；所述酸处理的温度为220-260℃；所述酸处理的时间为0.5-0.8h。

11、根据权利要求10所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，硫酸、硝酸钾和水，硫酸、硝酸钾和水的质量比为10:1:1。

12、根据权利要求11所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，所述还原处理包括以下步骤：将经过氧化处理的产品采用热丝化学气相沉积法在氢气条件下进行还原处理；所述还原处理的氢气流量为60-100sccm；所述还原

处理的真空室压力为 15-30Pa；所述还原处理的时间为 10-30min。

13、根据权利要求 7 或 8 所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，植晶处理包括将表面形成有中间层的基体置于植晶溶液中进行超声处理然后干燥的步骤；

植晶溶液为纳米金刚石悬浮液，纳米金刚石悬浮液中纳米金刚石的质量分数为 0.005-0.01%，纳米金刚石悬浮液的 pH 为 5-8；

中间层包括碳化硅涂层、碳化钛涂层、二氧化硅涂层、石墨烯层、铝涂层或铜涂层中的任意一种或几种。

14、根据权利要求 13 所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，中间层为碳化硅涂层，形成碳化硅涂层的工艺条件包括：气源包括甲烷、氢气和硅烷；和/或，真空室气压为 1.5-2.0kPa；和/或，甲烷的流量为 16-32sccm，氢气的流量为 600-800sccm，硅烷的流量为 32-80sccm；和/或，灯丝功率为 6000-7000W；和/或，丝底距为 7-15mm；和/或，沉积时间为 0.5-2h；所述基体为硅基体。

15、根据权利要求 7 或 8 所述的复合金刚石涂层的制备方法，其特征在于，采用热丝化学气相沉积装置梯度沉积金刚石涂层；

所述热丝化学气相沉积装置包括沉积室，所述沉积室内部设置有所述基片台和发热装置，所述发热装置设置在所述基片台的上方；

所述发热装置包括热丝；

所述基片台包括用于承载基体的承载面，所述承载面为斜面且所述承载面与热丝之间的距离呈梯度变化；

相对于所述热丝所在平面，所述承载面的倾斜角度为 1-89°；

所述基片台为水冷基片台；

所述承载面的边缘处设置有凸起，所述凸起将所述承载面围设成一凹槽。

16、一种微流体通道，其特征在于，包括：

基体和形成于所述基体表面的权利要求 1-6 任意一项所述的复合金刚石涂层或采用权利要求 7-15 任意一项所述的复合金刚石涂层的制备方法制得的复合金刚石涂层；

其中，所述中间层设置于所述金刚石涂层与所述基体之间。

17、一种微流体器件，其特征在于，包含权利要求 1-6 任意一项所述的复合金刚石涂层或采用权利要求 7-15 任意一项所述的复合金刚石涂层的制备方法制得的复合金刚石涂层或包含权利要求 16 所述的微流体通道。

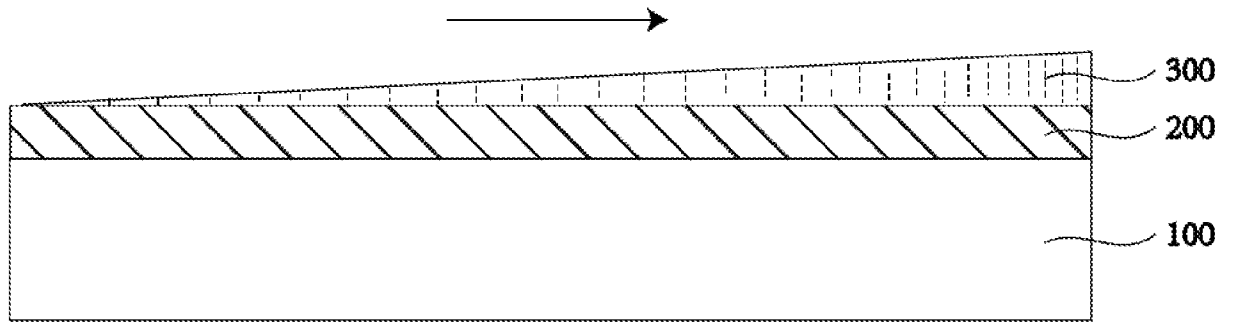


图1

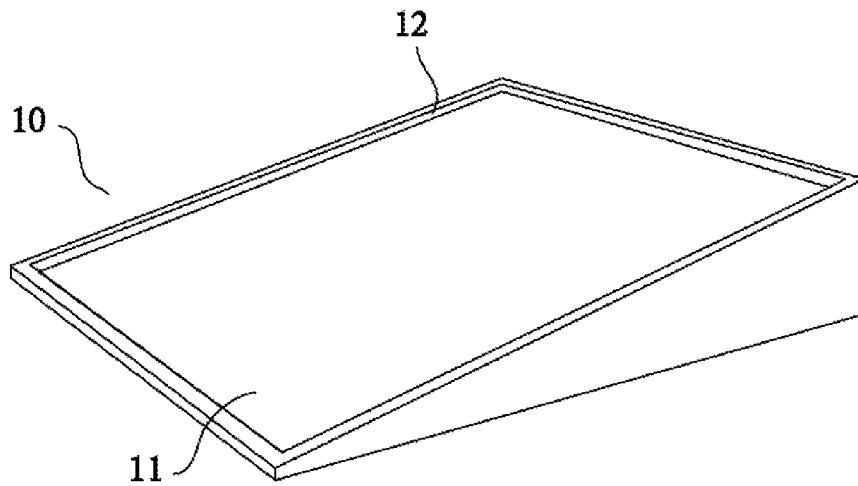


图2

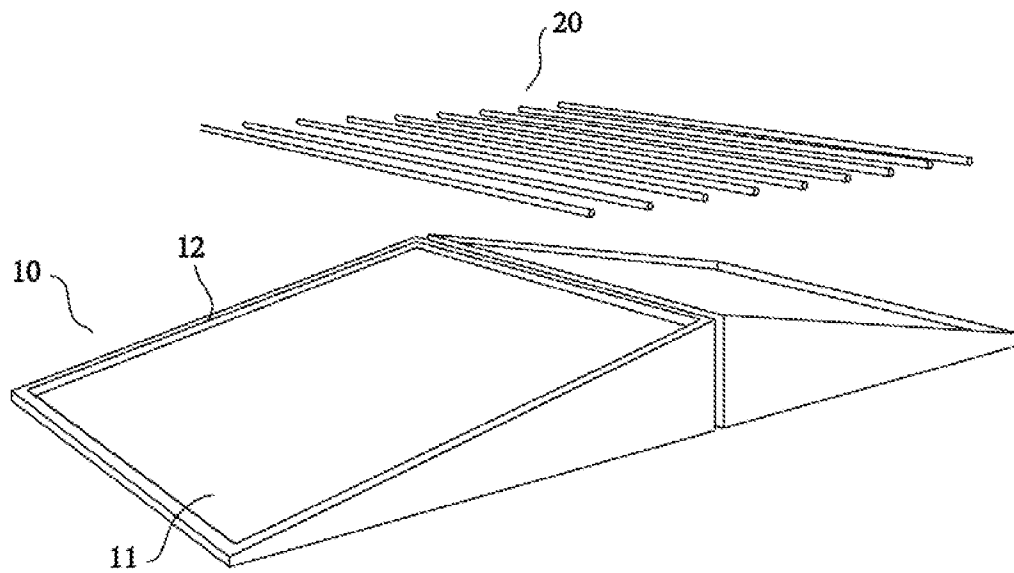


图3

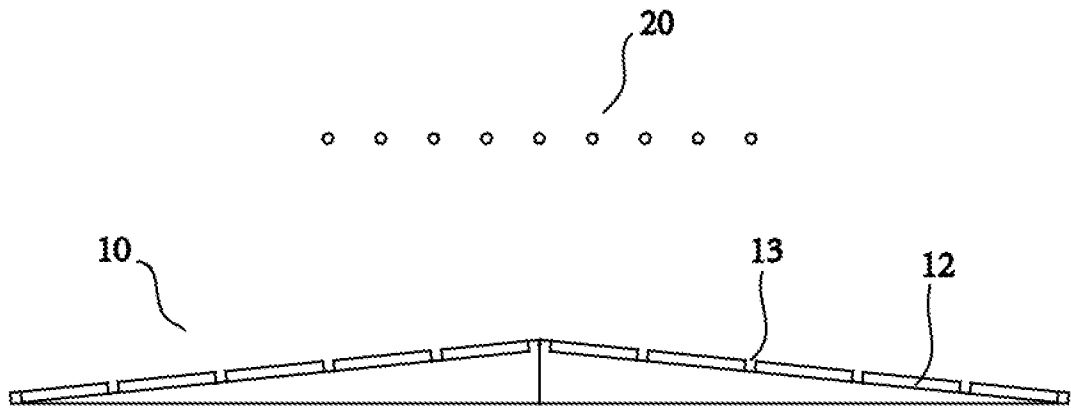


图4

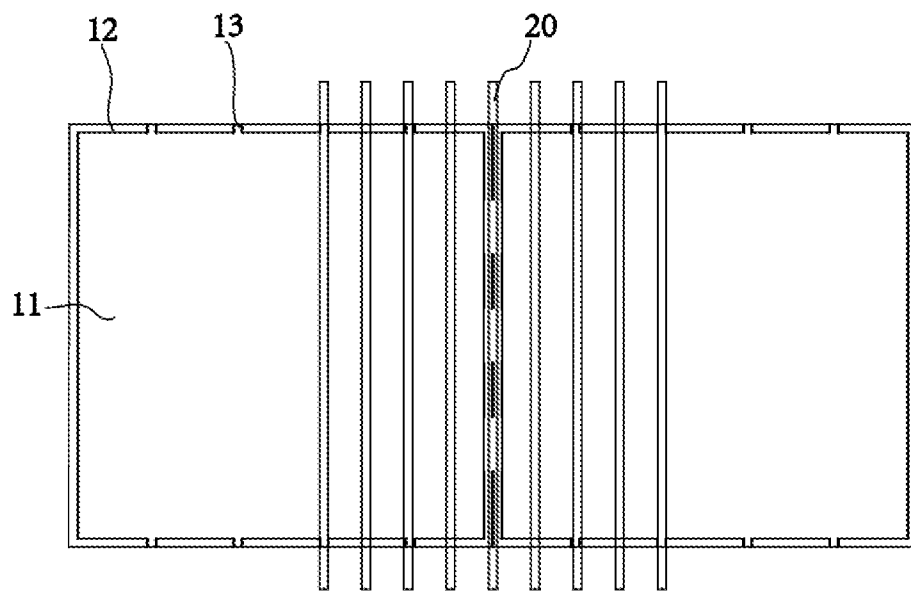


图5

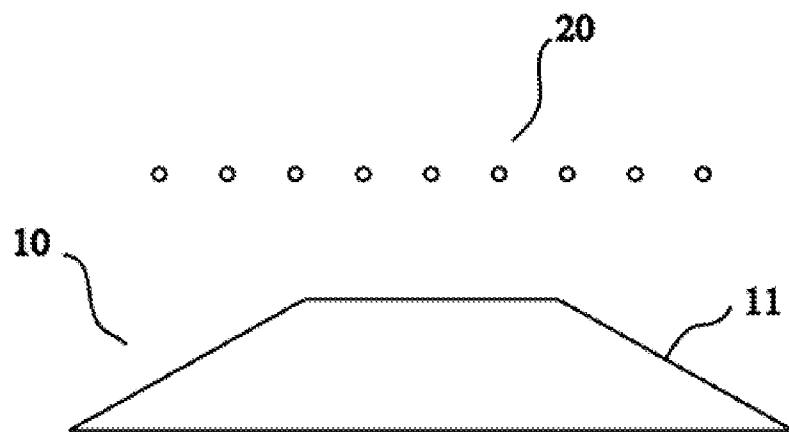


图6

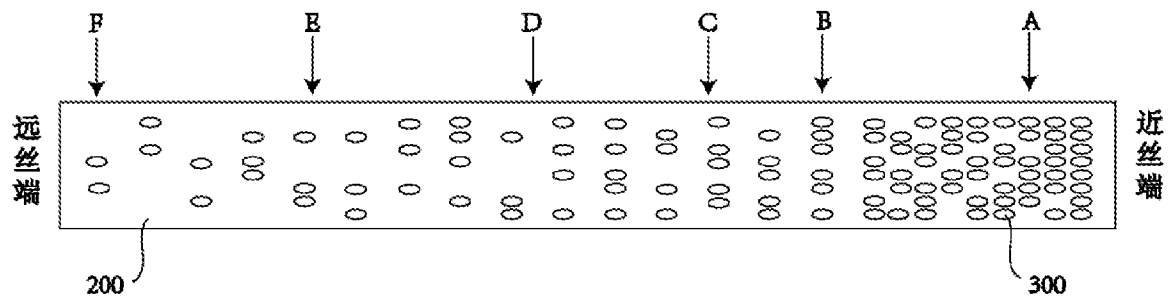
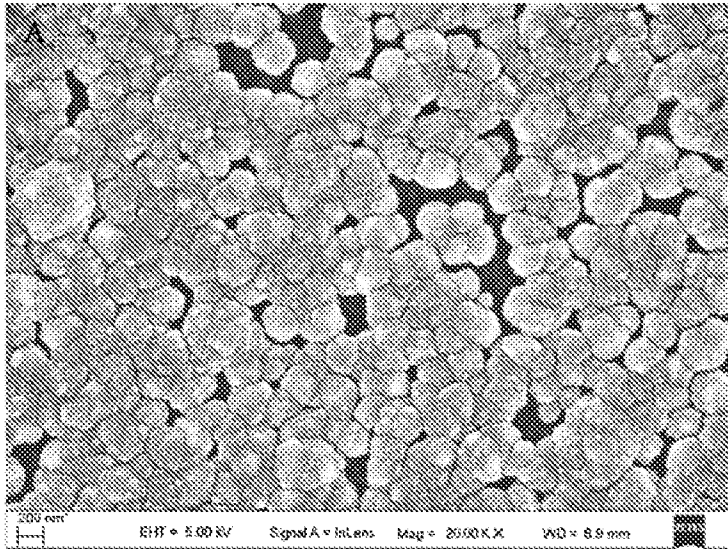
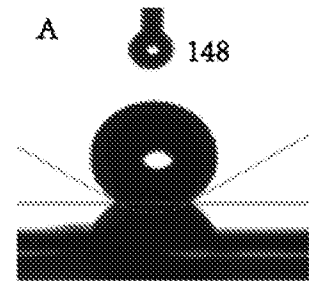


图7

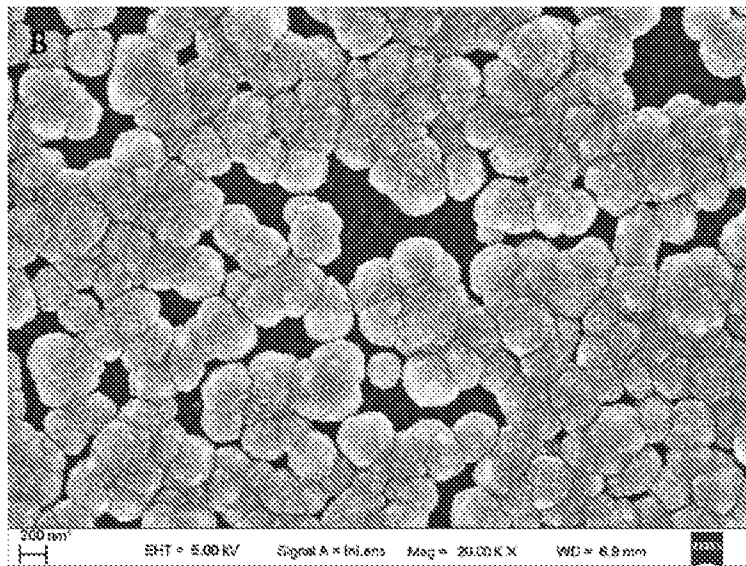


(a)

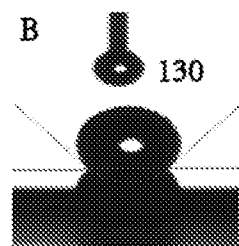


(b)

图8



(a)



(b)

图9

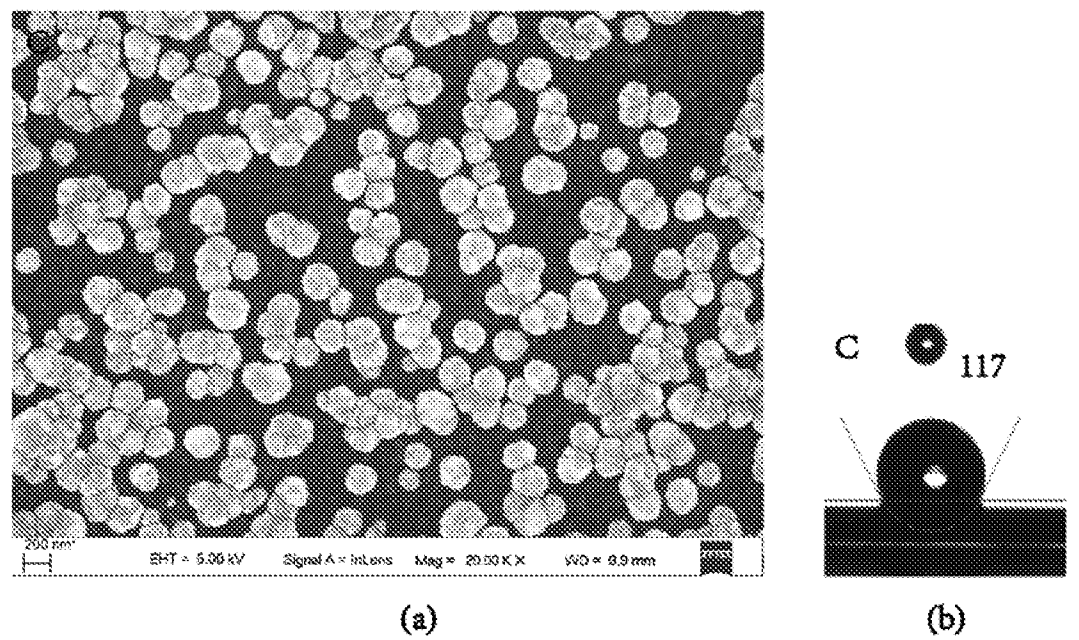


图10

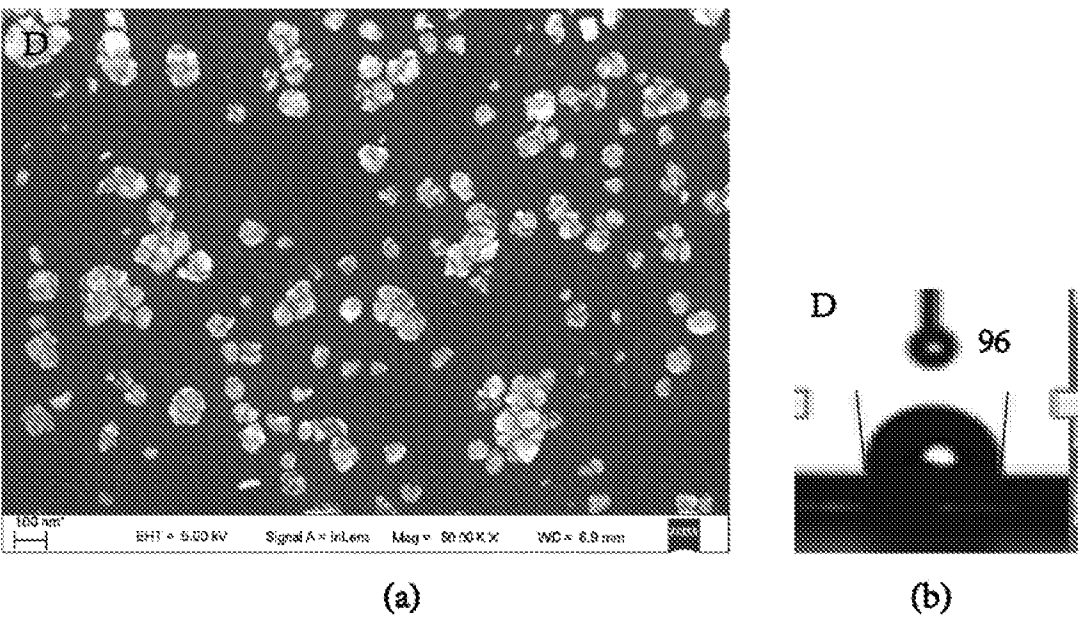


图11

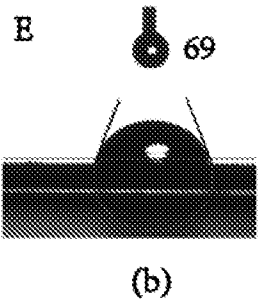
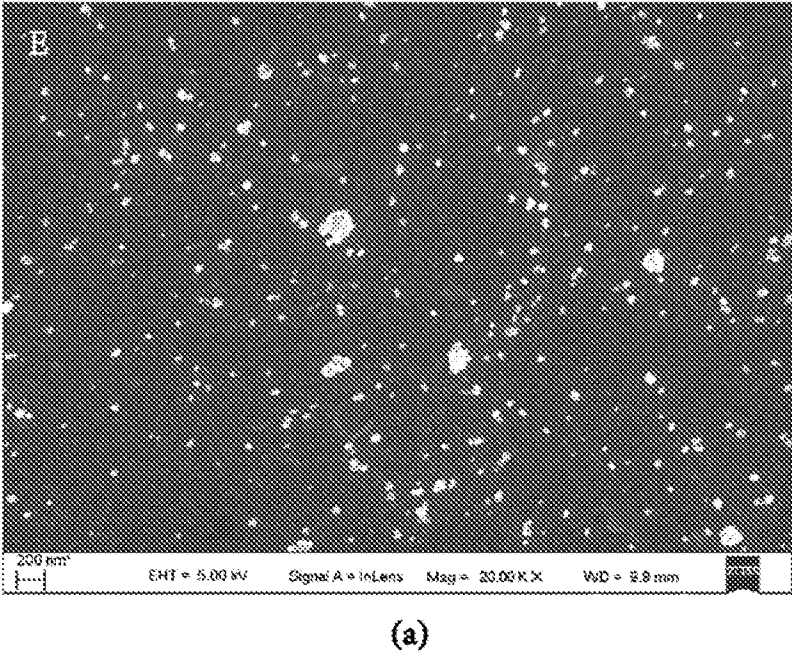


图12

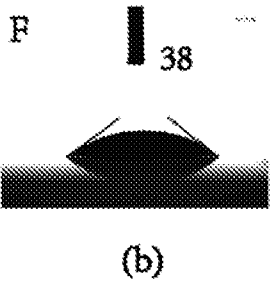
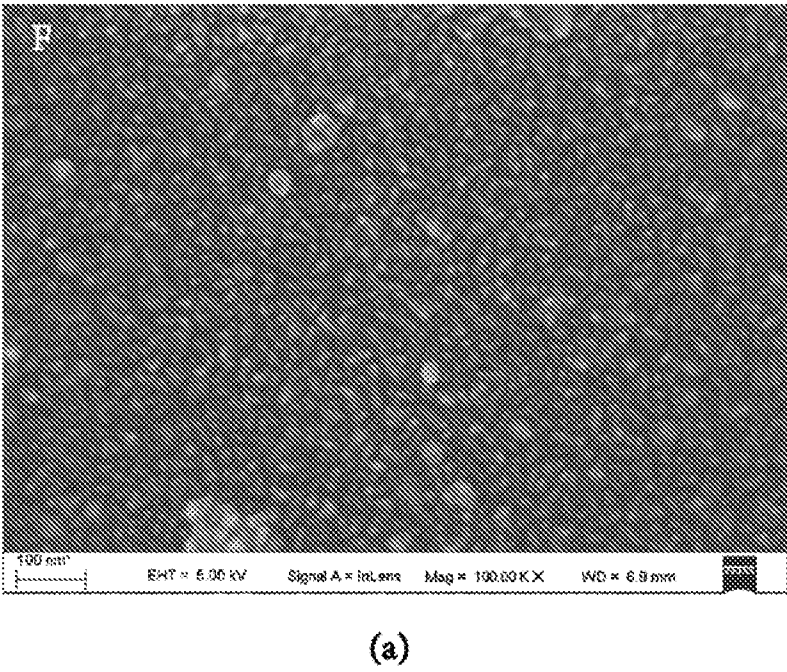


图13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/124031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/27(2006.01)i; C23C 16/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C/-; H01L/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库, CHINA JOURNAL FULL-TEXT DATABASE: 深圳先进技术研究院, 唐永炳, 王星永, 王陶, 黄磊, 李星星, 金刚石, 梯度, 涂层, 微流体, 亲水, 疏水, deposit+, diamond, coat+, layer?, gradient, microfluidic, SiC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, Tao et al. "Controlling Directional Liquid Motion on Micro- and Nanocrystalline Diamond/ β -SiC Composite Gradient Films" <i>Langmuir</i> , Vol. vol. 34, 18 December 2017 (2017-12-18), ISSN: 0743-7463, abstract, page 1420, right-hand column, paragraphs 3-4 and page 1421, left-hand column, paragraph 5 and right-hand column, paragraph 1, and figure 1	1-17
A	CN 106191807 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 07 December 2016 (2016-12-07) entire description	1-17
A	CN 108103468 A (FUNIK ULTRAHARD MATERIAL CO., LTD.) 01 June 2018 (2018-06-01) entire description	1-17
A	CN 107937883 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 20 April 2018 (2018-04-20) entire description	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2020

Date of mailing of the international search report

06 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/124031**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105256278 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 January 2016 (2016-01-20) entire description	1-17
A	US 9484284 B1 (NORTHROP GRUMMAN SYSTEMS CORP. et al.) 01 November 2016 (2016-11-01) entire description	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/124031

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106191807	A	07 December 2016	CN	106191807	B	21 December 2018
CN	108103468	A	01 June 2018	None			
CN	107937883	A	20 April 2018	None			
CN	105256278	A	20 January 2016	CN	105256278	B	05 December 2017
US	9484284	B1	01 November 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/124031

A. 主题的分类 C23C 16/27(2006.01)i; C23C 16/02(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C23C/-; H01L/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库: 深圳先进技术研究院, 唐永炳, 王星永, 王陶, 黄磊, 李星星, 金刚石, 梯度, 涂层, 微流体, 亲水, 疏水, deposit+, diamond, coat+, layer?, gradient, microfluidic, SiC		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	WANG Tao et al. "Controlling Directional Liquid Motion on Micro- and Nanocrystalline Diamond/ β -SiC Composite Gradient Films" Langmuir, 第34卷, 2017年 12月 18日 (2017 - 12 - 18), ISSN: 0743-7463, 摘要, 第1420页右栏第3-4段, 第1421页左栏第5段, 右栏第1段, 图1	1-17
A	CN 106191807 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 说明书全文	1-17
A	CN 108103468 A (富耐克超硬材料股份有限公司) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 说明书全文	1-17
A	CN 107937883 A (深圳先进技术研究院) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书全文	1-17
A	CN 105256278 A (浙江工业大学) 2016年 1月 20日 (2016 - 01 - 20) 说明书全文	1-17
A	US 9484284 B1 (NORTHROP GRUMMAN SYSTEMS CORP. et al.) 2016年 11月 1日 (2016 - 11 - 01) 说明书全文	1-17
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 2月 11日		国际检索报告邮寄日期 2020年 3月 6日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 李璐 电话号码 (86-10)53962715

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/124031

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	106191807	A	2016年 12月 7日	CN 106191807 B	2018年 12月 21日
CN	108103468	A	2018年 6月 1日	无	
CN	107937883	A	2018年 4月 20日	无	
CN	105256278	A	2016年 1月 20日	CN 105256278 B	2017年 12月 5日
US	9484284	B1	2016年 11月 1日	无	