



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103753983 B

(45)授权公告日 2016. 11. 30

(21)申请号 201410031532.1

(22)申请日 2014.01.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103753983 A

(43)申请公布日 2014.04.30

(73)专利权人 深圳清华大学研究院  
地址 518057 广东省深圳市南山区高新技术产业园南区深圳清华大学研究院大楼A302室

(72)发明人 张靓 陆志峰 唐旭东 莫妙华  
栾琳 吴天准

(74)专利代理机构 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 44311  
代理人 孔丽霞

(51)Int.Cl.

B41K 1/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1665684 A, 2005.09.07,  
CN 101509851 A, 2009.08.19,  
CN 2103438 U, 1992.05.06,  
CN 1397432 A, 2003.02.19,  
US 5669303 A, 1997.09.23,

审查员 蔡田甜

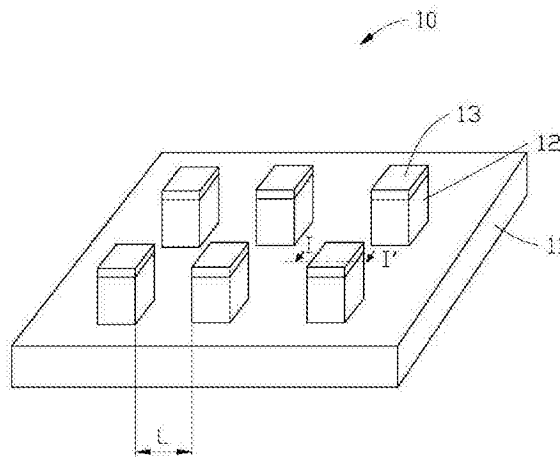
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

软印章、软印章的制备方法以及液滴阵列的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种液滴阵列的制备方法,其包括以下步骤:形成一基底以及设置于所述基底一第一表面的微柱阵列,所述微柱阵列包括多个微柱设置成多行多列,每个微柱包括一与所述第一表面相对的第二表面;以及,在所述亲水层的表面附着一液滴,并将所述液滴转移至一目标基板。本发明还涉及一种软印章及其制备方法。



1. 一种软印章,其包括一基底和设置于基底的表面的多个微柱,所述基底与所述微柱一体成型,所述基底及所述微柱的材料为疏水的柔性材料,其特征在于,进一步包括设置于所述多个微柱远离基底的顶部的亲水层,所述亲水层的表面用于附着一液滴。

2. 如权利要求1所述的软印章,其特征在于,所述亲水层的材料为亲水材料,所述亲水层直接覆盖所述微柱的顶部。

3. 如权利要求1所述的软印章,其特征在于,定义相邻的两个微柱的最短距离为相邻的两个微柱之间的边缘间距L,所述边缘间距L大于所述微柱的顶部表面的最大尺寸。

4. 如权利要求1所述的软印章,其特征在于,所述亲水层的厚度T与所述微柱的高度H满足以下条件: $T:H \leq 1:10$ 。

5. 如权利要求1所述的软印章,其特征在于,进一步包括一覆盖所述微柱的疏水层,所述疏水层设置于所述亲水层与所述微柱的顶部之间。

6. 如权利要求5所述的软印章,其特征在于,所述疏水层的材料为聚四氟乙烯或全氟环状聚合物。

7. 一种软印章的制备方法,其包括以下步骤:

形成一基底以及设置于所述基底一第一表面的多个微柱,所述多个微柱包括一与所述第一表面相对的第二表面,所述基底与所述微柱一体成型,所述基底及所述微柱的材料为疏水材料;以及

在所述微柱的第二表面形成一亲水层,所述亲水层的表面用于附着一液滴。

8. 如权利要求7所述的软印章的制备方法,其特征在于,所述形成亲水层的方法包括:在一基板上形成一亲水预制层;将该所述微柱的第二表面靠近并接触所述亲水预制层;将所述微柱远离所述亲水预制层,并固化,使得在第二表面形成所述亲水层。

9. 如权利要求7所述的软印章的制备方法,其特征在于,在形成所述亲水层之前进一步包括形成一疏水层覆盖所述微柱的步骤。

10. 一种液滴阵列的制备方法,其包括以下步骤:

形成一基底以及设置于所述基底一第一表面的微柱阵列,所述微柱阵列包括多个微柱设置成多行多列,每个微柱包括一与所述第一表面相对的第二表面,所述基底与所述微柱一体成型,所述基底及所述微柱的材料为疏水材料;

形成一亲水层覆盖所述微柱的第二表面;以及

在所述亲水层的表面附着一液滴,并将所述液滴转移至一目标基板,以在所述目标基板上形成微液滴阵列。

## 软印章、软印章的制备方法以及液滴阵列的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种软印章,尤其涉及一种可用于转印液滴阵列的软印章。

### 背景技术

[0002] 基于微电子机械系统(MicroElectroMechanical System, MEMS)技术研究而发展起来的微全分析系统(Micro Total Analysis Systems,  $\mu$ TAS)是近十年迅速发展起来的一种崭新的微生化分析系统,又称其为芯片实验室(Lab-on-a-Chip)或微流控芯片(Microfluidic Chip)。微液滴芯片系统作为微全分析系统的一种类型,已经被用于研究微尺度条件下众多的反应及其过程,并在化学和生命科学等领域拓展出重要应用。

[0003] 一般的,生成单分散微液滴的技术原理是在微流控器件中利用外界作用力以扰动连续相与分散相之间存在的界面张力使之达到失稳。通常,当待分散相某处施加的力大于其界面张力时,该处微量液体会突破界面张力进入连续相中形成液滴。目前通常采取的生成液滴的技术途径有:T型通道法、流动聚焦法、共聚焦法、气动法、电动法和光控法。

[0004] 然而,现有的微流控方法在液滴生成及被操控的过程中需要加工通道,且需要注射泵、阀门等的设备的辅助,使得现有技术难以微型化,而且受流速影响大,实际操作比较困难。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种软印章,以及简便的液滴阵列的制备方法。

[0006] 一种软印章,其包括一基底和设置于基底的表面的多个微柱,所述微柱的材料为柔性材料,其中,进一步包括设置于所述多个微柱远离基底的顶部的亲水层。

[0007] 一种软印章的制备方法,其包括以下步骤:形成一基底以及设置于所述基底一第一表面的多个微柱,所述多个微柱包括一与所述第一表面相对的第二表面;以及,在所述微柱的第二表面形成一亲水层。

[0008] 一种液滴阵列的制备方法,其包括以下步骤:形成一基底以及设置于所述基底一第一表面的多个微柱,每个微柱包括一与所述第一表面相对的第二表面;形成一亲水层覆盖所述微柱的第二表面;以及,在所述亲水层的表面附着一液滴,并将所述液滴转移至一目标基板。

[0009] 与现有技术相比较,本发明所述软印章具有以下优点:由于所述软印章的微柱的表面被亲水层包覆,因而微量的液滴可附着在亲水层,并转印到所述目标基板的表面形成微液滴阵列,该方法简单易行,无需在目标基板加工微结构或化学图形,对目标基板要求低,可多次重复转印,并降低了成本。该液滴阵列的制备方法可用于微流体、微机电系统等液滴操控相关领域。

### 附图说明

[0010] 图1是本发明实施例所述软印章的结构示意图。

[0011] 图2是本发明实施例所述软印章的结构分解示意图。

[0012] 图3是图1所述微柱沿I-I'线的剖视图。

[0013] 图4是本发明实施例所述软印章的制备方法。

[0014] 图5是本发明实施例所述微液滴阵列的制备方法。

[0015] 主要元件符号说明

[0016]

软印章	10
基底	11
微柱	12
亲水层	13
第一表面	110
第二表面	120
第三表面	130
疏水层	14
液滴	15
微柱阵列	16
目标基板	17

[0017] 如下具体实施例将结合上述附图进一步说明本发明。

### 具体实施方式

[0018] 以下将结合附图对本发明实施例提供的软印章、软印章的制备方法及其微液滴阵列的制备方法作进一步的说明。

[0019] 请参阅图1及图2,为本发明第一实施例提供的软印章10,该软印章10包括一基底11,设置于基底11的表面的多个微柱12,和设置于所述多个微柱12远离基底11的顶部的亲水层13。

[0020] 所述多个微柱12与所述基底11接触设置。所述亲水层13与所述多个微柱12接触设置。具体的,所述基底11包括一第一表面110。所述多个微柱12设置于所述基底11的第一表面110。定义所述微柱12远离所述基底11的表面为一第二表面120。所述第二表面120平行于所述第一表面110。所述亲水层13设置于所述微柱12的第二表面120。定义所述亲水层13远离所述微柱12的表面为一第三表面130。所述第三表面130与所述第二表面120相对设置。所述亲水层13的第三表面130为一粗糙的表面。从微观上看,该第三表面130不平整且非光滑,因而该第三表面130的表面积相对较大,从而有利于吸附液滴。所述多个微柱12间隔设置。该微柱12的形状为棱台或柱形。所述柱形可以为圆柱或棱柱。所述多个微柱12可呈规则排布,也可为不规则的随机排布。具体的,相邻的两个微柱12之间的距离可以相同,也可以不同。所述多个微柱12的排布方式可根据具体需要设置,只要保证在转印液滴时相邻的两个液滴不接触即可。具体的,定义相邻的两个微柱12的第二表面120内的两个点之间的最短距离为相邻的两个微柱12之间的间距,用L表示。具体的,相邻的两个第二表面120的边缘之间的距离为边缘间距L。所述微柱12的第二表面120的任意两点的最大距离或者直径定义为所述第二表面120的最大尺寸。所述边缘间距L的值大于所述微柱12的第二表面120的最大尺

寸。

[0021] 定义所述微柱12的第二表面120与所述基底11的第一表面110之间的间距为所述微柱12的高度,用H表示。所述微柱12的高度H可根据具体需要设置,只要现有的工艺可实现即可,可为10微米、20微米、50微米、80微米等。

[0022] 本实施例中,所述微柱12为圆柱,所述圆柱的直径为100微米,所述圆柱的高度为50微米,所述圆柱排列成多行和多列的二维阵列结构,沿着所述二维阵列的行的方向上相邻的两个圆柱之间的边缘间距L相等,沿着所述二维阵列的列的方向上相邻的两个圆柱之间的边缘间距L相等,所述边缘间距L为300微米。

[0023] 所述微柱12的材料为柔性材料,具有可弯折的特性。该微柱12的材料为疏水材料,所谓疏水性是指所述微柱12与水互相排斥的性质。因而当将所述软印章10蘸取液滴时,亲水性液滴不会停留于所述微柱12的表面。所谓亲水性液滴是指表面能比较高的液滴,如水滴。具体的,所述微柱12的材料为聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二乙基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、甲基辛基聚硅氧烷、3-氯丙基甲基-二甲基聚硅氧烷、二甲基-甲基辛基聚硅氧烷、聚烷氧基硅氧烷、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶、甲基双苯基室温硫化硅橡胶、聚二甲基硅氧烷与聚氨酯共混材料、或由稀土改性的聚硅氧烷材料中的至少一种。本实施例中,所述微柱12的材料为PDMS。

[0024] 所述亲水层13为一层状结构。所述亲水层13覆盖所述微柱12的第二表面120。所述亲水层13与所述微柱12紧密接触设置。该亲水层13的材料为亲水材料,所谓亲水材料是带有极性基团的分子,表面能较高,对水有较强的亲和能力。当水附着于该亲水层13,形成的接触角大于0度且小于90度。具体的,所述亲水层13的材料可为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇、聚乙二醇等高分子材料中的至少一种。该亲水层13的材料为亲水材料,从而使得所述亲水层13可有效吸附亲水性液滴。而且,所述第三表面130粗糙不平,具有较大的表面积,从而使得所述亲水层13可更好的吸附亲水性液滴。本实施例中,所述亲水层13的材料为PMMA。

[0025] 定义所述亲水层13的第三表面130与第二表面120的距离为所述亲水层13的厚度,用T表示,厚度T的范围为0.1微米~100微米,优选的,1微米~10微米。优选的,所述亲水层13的厚度T与所述微柱12的高度H满足以下条件: $T:H \leq 1:10$ ,从而使得所述软印章10在制备过程中,所述亲水层13仅覆盖所述微柱12的顶面,而不会覆盖所述基底11的第一表面110,同时,使得所述软印章10在使用过程中,亲水性液滴仅附着于所述亲水层13的第三表面130。

[0026] 请参见图3,在所述多个微柱12的表面可进一步的设置一疏水层14。定义所述微柱12的除第二表面120之外的表面为侧壁,所述疏水层14可仅覆盖所述微柱12的侧壁。可以理解,所述疏水层14也可覆盖所述微柱12,即所述疏水层14设置于所述微柱12的侧壁和第二表面120,此时,所述亲水层13设置于所述疏水层14的远离所述微柱12的表面,即所述疏水层14设置于所述亲水层13与所述微柱12的第二表面120之间。所述疏水层14的材料为低表面能材料,该疏水层14的材料中含有碳氢、碳氟等基团。所述碳氟化合物可为聚四氟乙烯或全氟环状聚合物(CYTOP)。所述疏水层14使得所述微柱12的侧壁不残留亲水性液滴,而使得亲水性液滴仅附着于所述亲水层13,因而当采用所述软印章转移液滴时,可得到微液滴阵列。本实施例中,所述疏水层14的材料为CYTOP,所述疏水层14覆盖所述微柱12。

[0027] 所述基底11为一片状结构。所述基底11起到承载多个微柱12的作用。所述基底11

与所述微柱12为相互可分离的结构。可以理解,所述基底11与所述微柱12也可为一体成型得到一体结构,此时所述基底11的材料与所述微柱12的材料一致。本实施例中,所述基底11为一片状基底,材料为PDMS,所述基底11与所述微柱12一体成型。

[0028] 所述软印章10由于在所述微柱12的第二表面120设置有所述亲水层13,该亲水层13的表面粗糙,且该亲水层13的材料为亲水材料,因而,该软印章10可容易附着亲水性的液滴,从而实现亲水性的液滴的阵列形成。

[0029] 请参阅图4,本发明第二实施例还提供一种软印章10的制备方法,其包括以下步骤:

[0030] 步骤S1,形成一基底11以及设置于所述基底11一第一表面110的多个微柱12,所述多个微柱12包括一与所述第一表面110相对的第二表面120;以及

[0031] 步骤S2,在所述微柱12的第二表面120形成一亲水层13。

[0032] 在步骤S1中,所述基底11与所述多个微柱12可通过浇注法一体成型,也可将所述多个微柱12通过粘结剂、卡扣等方式固定于所述基底11。本实施例中,所述基底11与微柱12一体成型。该制备所述基底11和多个微柱12具体包括以下步骤:

[0033] S11,提供一基板,在所述基板的表面设置一光刻胶层;

[0034] S12,利用一掩模对该光刻胶层进行图案化;

[0035] S13,浇注高分子材料,形成一体的多个微柱12和基底11。

[0036] 在步骤S11中,形成所述光刻胶层的方法为旋涂法,旋涂参数根据光刻胶和旋涂厚度决定。所述光刻胶层的材料可为正性光刻胶或负性光刻胶。形成的光刻胶层的厚度不限,只要所述光刻胶层平整均匀,其厚度满足图案化即可。所述基板材料不限,可为硅、玻璃等。本实施例中,所述基板为硅片,所述光刻胶层的材料为SU-8光刻胶,将所述SU-8光刻胶通过旋涂的方式涂布于所述基板的表面,首先旋涂转速为800转/分钟,旋涂时间为15秒,然后旋涂转速为3000转/分钟,旋涂时间为30秒。

[0037] 通过旋涂形成所述光刻胶层之后,还对所述光刻胶层进行预固化。所述预固化该光刻胶层通过一加温软烘的过程实现。所述加温软烘是指通过缓慢的升温至一预固化温度,然后再缓慢降温,以实现所述光刻胶层预固化的目的。本实施例中,旋涂完成后,对SU-8光刻胶缓慢加热至95摄氏度左右,然后缓慢降至室温。

[0038] 在步骤S12中,所述掩模包括多个通孔,该多个通孔形成一图案化的结构,对应于该多个通孔的光刻胶层暴露出来。通过曝光、显影得到多个凹部,该多个凹部与所述多个通孔的图案化结构相互补或者相同。本实施例中,在通孔对应的位置形成多个凹部,该多个凹部与所述多个通孔的图案互补。

[0039] 在步骤S13中,浇模、灌注一高分子材料,使得在所述多个凹部填满高分子材料,再经由加热固化、脱模,形成一体的基底11以及多个微柱12。所述多个微柱12的图案与所述多个凹部相同。所述高分子材料为柔性材料。本实施例中,所述高分子材料为PDMS,固化PDMS时,加热温度为80摄氏度,加热时间为120分钟。

[0040] 在步骤S2中,形成所述亲水层13的方法不限,只要仅覆盖所述微柱12的第二表面120即可,可为先形成一含有亲水材料的溶液,然后直接蘸取该溶液;或者形成一亲水预制层,然后将所述微柱12蘸取所述亲水预制层。所述亲水层13的材料为亲水材料。本实施例中,先在一基板上形成亲水预制层,然后将该所述微柱12的第二表面120靠近并接触所述亲

水预制层,最后将所述微柱12远离所述亲水预制层,并经由固化,以在第二表面120形成所述亲水层13。其中亲水预制层的厚度远小于所述微柱12的高度。以所述微柱高50微米为例,亲水预制层厚度可为1微米~10微米,优选为5微米。所述亲水预制层为将亲水材料溶解于溶剂中得到的亲水溶液涂覆而成,该亲水溶液具有一定的粘度。由于所述亲水预制层的材料为亲水材料,其本身具有一定的粘度,因而当将第二表面120接触所述亲水预制层时,部分的亲水材料会转移至第二表面120,此时转移至第二表面120的亲水材料固化后会呈一粗糙且不平的表面。并且,该蘸取亲水预制层的方法,可使得所述亲水层13仅覆盖所述第二表面120,从而使得所述软印章10在使用时仅第二表面120附着微量的亲水性的液滴,进而实现微液滴的阵列的形成。所述固化的方法可为加热或者紫外照射。

[0041] 进一步的,在步骤S2形成所述亲水层13之前,可包括一对所述微柱12进行疏水处理的步骤,所述疏水处理的方法包括形成一疏水层14、或者对所述微柱12进行表面修饰,使得所述微柱12的侧壁表面带有疏水性基团。通过该形成疏水层14的步骤使得微柱12的侧壁疏水,因而当所述软印章10浸入亲水性液滴时,在所述微柱12的侧壁不会附着水滴。可以理解,所述疏水层14也可覆盖所述微柱12,即所述微柱12的第二表面120以及侧壁均被所述疏水层14覆盖。本实施例中,形成一疏水层14于所述微柱12的表面,具体的过程如下:首先提供一含有疏水材料的溶液,然后将所述微柱12完全浸入所述含有疏水材料的溶液,最后加热固化即可。通过将微柱12浸入含有疏水材料的溶液从而形成覆盖微柱12的疏水层14。该直接浸入的方法较为简单,易于操作。

[0042] 请参阅图5,本发明第三实施例还提供一种液滴阵列的形成方法,其包括以下步骤:

[0043] 步骤S10,形成一基底11以及设置于所述基底11一第一表面110的微柱阵列16,所述微柱阵列16包括多个微柱12设置成多行多列,每个微柱12包括一与所述第一表面110相对的第二表面120;

[0044] 步骤S20,形成一亲水层13覆盖所述微柱12的第二表面120,得到一软印章10;以及

[0045] 步骤S30,在所述亲水层13的表面附着一液滴15,并将所述液滴15转移至一目标基板17,得到所述液滴阵列。

[0046] 所述步骤S10至S20与第二实施例中的步骤S1至S2基本相同,不同之处在于,在基底11设置所述微柱阵列16,所述微柱阵列16中的多个微柱12排列成一多行多列的二维阵列。相同行或列的相邻两个微柱12的边缘间距L可根据具体需要设置,只要保证在转印液滴时相邻的两个液滴不接触即可。该微柱阵列16中微柱12的排布方式与形成的微液滴阵列中液滴的排布方式相同。本实施例中,相同行或列的相邻两个微柱12的边缘间距L的范围为300微米~600微米。

[0047] 进一步的,在步骤S20形成所述亲水层13之前,可包括一在所述微柱12覆盖一疏水层14的步骤。

[0048] 步骤S30中,将所述软印章10接触一目标溶液,使所述软印章10的所述亲水层13与目标溶液接触,以在所述亲水层13的表面附着液滴15。该液滴15的体积与其自身的密度、表面张力、所述亲水层13的面积、所述亲水层13的材料以及微柱12的材料有关。由于所述亲水层13的材料为亲水材料,而微柱12的材料为疏水材料,因而在蘸取目标溶液的时候,溶液会顺着光滑且疏水的微柱12滑走不残留,而选择性粘附在粗糙亲水的亲水层13的表面,形成

所述液滴15。本实施例中,所述液滴15的体积约为 $1 \times 10^{-8}$ 升。

[0049] 所述目标基板17包括一平整的表面。该表面具有一定的亲水性。该亲水性可使得所述液滴15从所述软印章10转移至所述目标基板17。

[0050] 由于所述软印章10的微柱12的表面被亲水层13包覆,因而,微量的液滴15可附着在亲水层13,并转印在到所述目标基板17的表面形成微液滴阵列,该方法可多次重复转印,更易清洁,降低了成本。并且,由于所述软印章10中的基底11及微柱12为柔性材料,因而得到的软印章可应用于平面转印液滴,也可将液滴15转印至曲面上。该方法在化学合成、微萃取、蛋白质结晶、酶合成及其活性分析、单细胞分析等应用领域有着潜在的应用价值。

[0051] 另外,本领域技术人员还可在本发明精神内作其它变化,当然这些依据本发明精神所作的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围内。



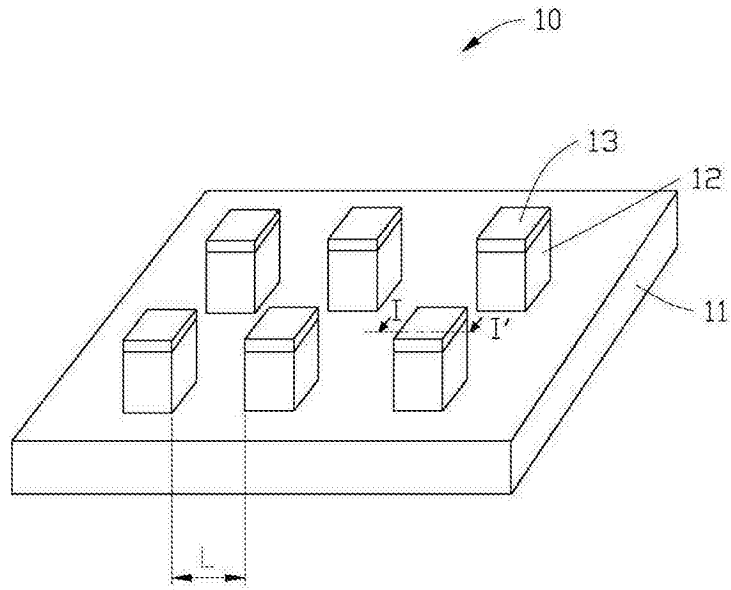


图1

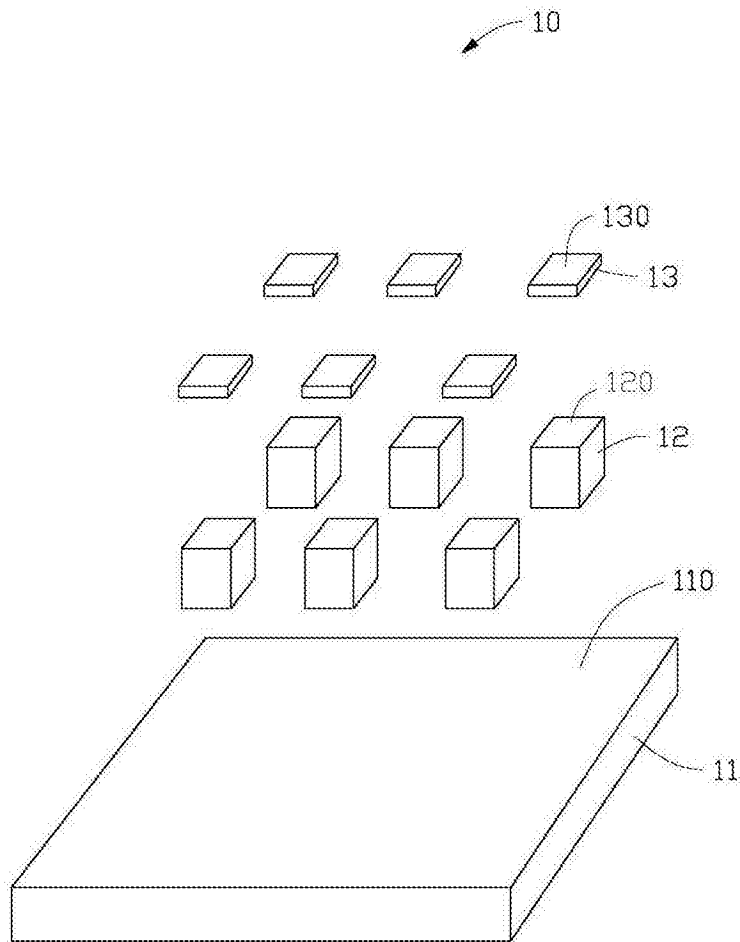


图2

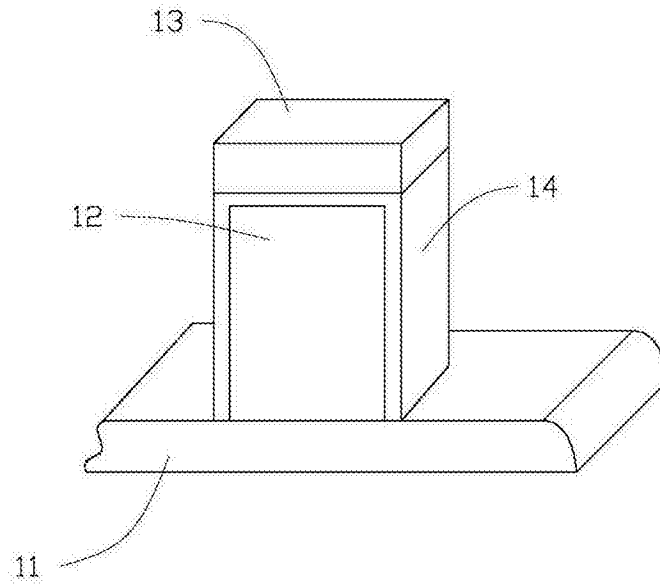


图3

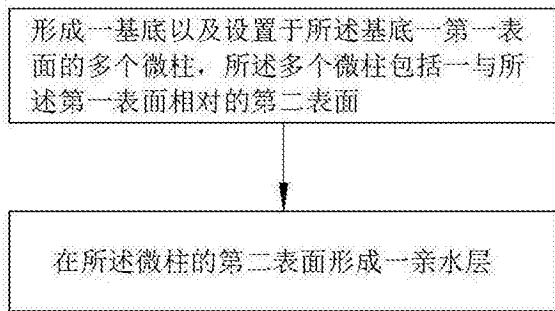


图4

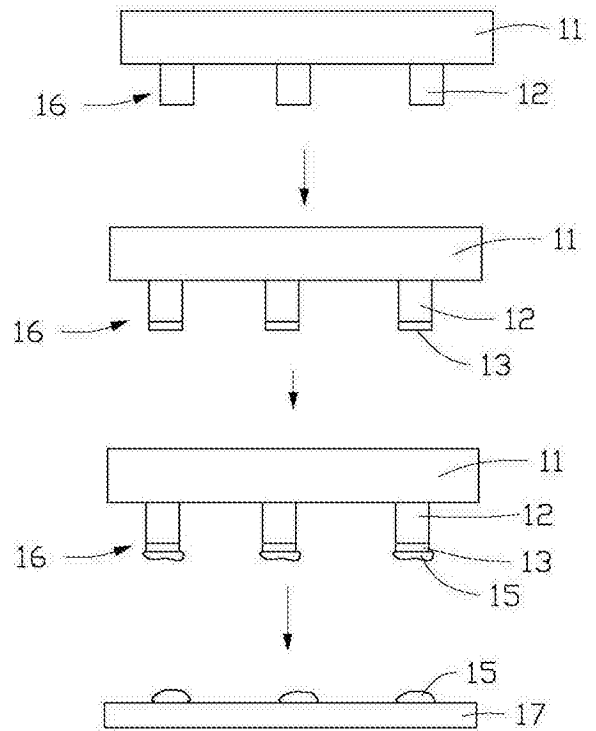


图5