



飞秒激光制备仿生疏水微柱阵列应用于液滴操控

吴思竹^{1,2,3}, 李大宇^{1,2}, 黄玖辉^{1,2}, 项乐^{1,2}, 卢嘉伟^{1,2}, 王悦^{1,2}, 李建权^{1,2,3*}, 李传宗^{1,2*}

1. 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 合肥 230009;
2. 合肥工业大学智能互联系统安徽省实验室, 合肥 230009;
3. 合肥工业大学测量理论与精密仪器安徽省重点实验室, 合肥 230009

* 联系人, E-mail: lijq@hfut.edu.cn; lichuanzong@mail.hfut.edu.cn

2021-11-24 收稿, 2022-03-02 修回, 2022-03-03 接受, 2022-03-04 网络版发表

国家自然科学基金(51875160, 52177137)和中央高校基本科研业务费专项资金(PA2020GDKC0010)资助

摘要 仿生功能表面的制备是目前研究的热点, 尤其是仿生疏水表面的制备. 常用的制备方法包括等离子刻蚀、光刻等, 制备过程较为复杂. 本文基于飞秒激光微纳加工和模板转印技术, 提出了一种制备疏水微柱阵列的简单策略, 系统地研究了结构参数、表面化学修饰和润湿性之间的关系. 研究发现, 直径、间距和高度等结构参数对微柱阵列表面的润湿性影响较大. 当微柱间距由400 μm 增加到600 μm 时, 液滴滑动角从31°增加至76°. 当微柱直径从100 μm 增加到300 μm 时, 液滴滑动角也会相应地从40°增加到80°. 微柱阵列的表面黏附性随着结构参数(直径、间距、高度)的改变而发生变化. 基于这种特性, 我们设计了一种具有不同间距的微柱阵列, 用来实现液滴滑动行为的控制, 同时还可以实现液滴微反应等应用. 这种制备方式不仅操作简便, 而且适用性广, 在微流体芯片、生物医学和化学微反应等领域具有潜在的应用价值.

关键词 飞秒激光, 微纳加工, 微柱阵列, 液滴操控, 微反应

大自然是人类灵感的源泉. 自然界中的生物为了适应严酷的生存环境, 逐渐进化出具有独特功能的表面结构. 众所周知, 荷叶表面具有蜡质层的乳突结构, 可以使水滴轻易地滑落, 从而实现“自清洁”的功能^[1]; 蚊子复眼表面的乳头结构赋予其疏水和防雾功能^[2]; 猪笼草表面特殊的纹理结构具有疏水性和各向异性, 以便捕捉昆虫^[3-5]; 蜘蛛丝上粗糙的纺锤结具有水雾收集和液滴定向运输的能力^[6]. 这些奇特的自然现象激发了科研人员的研究兴趣.

目前, 仿生功能表面在自清洁^[7,8]、微流体操控^[9,10]、防水防雾^[11,12]等领域发挥着重要作用. 为了制备具有特殊功能的仿生润湿性表面, 研究人员开发了一系列新颖的加工策略. Yun等人^[13]通过反应离子刻蚀技术, 在聚苯乙烯表面制备出具有仿跳虫皮肤的超双

疏T型微结构. Sun等人^[14]采用电化学刻蚀和氟化处理的方法, 在铝板表面得到具有超疏水性能的矩形微柱阵列. Han等人^[15]利用紫外光刻技术制备具有超疏水和防雾性能的微柱阵列. 然而, 这些微纳结构主要通过光刻或化学刻蚀的方法制备, 存在加工过程复杂、容易造成环境污染等缺点^[16]. 因此, 如何利用简单的方法制备仿生功能表面仍然是一种挑战.

为了解决上述问题, 弹性材料以其优越的性能受到科研人员的青睐. Wang等人^[17]采用激光直写技术, 在弹性基体上制备单层和多层结构实现疏水性能. Li等人^[18]在聚二甲基硅氧烷薄膜上制备三角形微柱阵列, 实现各向同性/异性液滴黏附和滑动之间的原位切换. 上述工作主要通过机械拉伸的方式实现表面润湿性的调控, 可以有效避免操作过程对环境的污染. 但

引用格式: 吴思竹, 李大宇, 黄玖辉, 等. 飞秒激光制备仿生疏水微柱阵列应用于液滴操控. 科学通报, 2022, 67: 1958–1965

Wu S Z, Li D Y, Huang J H, et al. Fabrication of bionic hydrophobic micropillar arrays by femtosecond lasers for droplet manipulation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1958–1965, doi: [10.1360/TB-2021-1225](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1225)

是, 拉伸过程相对复杂且不容易操控. 通过简单的方式实现表面润湿性的调控仍然是迫切需要研究的.

本文利用飞秒激光微纳加工和模板转印技术实现不同参数微柱阵列的制备, 系统地研究了微柱直径、间距、高度、表面化学修饰和润湿性之间的关系. 通过改变结构参数, 可以实现表面黏附力的调控. 在此基础上, 将不同参数的微柱整合到同一结构中, 在不需要外力参与的情况下可以实现液滴滑动行为的控制. 同时, 这种结构还可以实现液滴的微反应, 为液滴操纵、微流控等研究提供了新思路.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)基材购买于东莞市长安润广塑胶材料经营部. 硅胶预聚物和固化剂购买于浦江辉凡电子商务有限公司. 测量液滴接触角和滑动角使用的是实验室自制的去离子水. 商用超疏水喷雾(Glaco Mirror Coat “Zero”, 以下简称Glaco)购买于日本速特九九有限公司, 用于表面化学修饰. 无水乙醇购买于国药控股化学试剂有限公司.

1.2 加工系统及表征设备

飞秒激光加工系统由美国Coherent公司的Chameleon Vision-S种子激光和Legend Elite F HE-1K钛蓝宝石啁啾脉冲放大系统组成, 其中激光波长、脉冲宽度和频率分别为800 nm、104 fs和1 kHz. 加工过程中激光功率与扫描速度分别设置为300 mW和2 mm/s. 微柱的表面形貌使用德国Zeiss公司的EVO18扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行表征. 使用中国盈诺公司的CA100C接触角测量系统对液滴接触角和滑动角进行测量. 在室温条件下, 将5 μ L去离子水滴在样品表面的3处不同位置, 取接触角的平均值作为静态接触角. 同理, 取3次滑动角测量结果的平均值作为动态滑动角. 使用录屏软件Bandicam记录液滴在样品上的运动过程.

1.3 微柱阵列的制备

利用飞秒激光钻孔技术制备PTFE微通孔阵列模板. 硅胶的预聚物和固化剂按1:1的质量比进行混合, 充分搅拌10 min以确保混合均匀. 将制备的硅胶均匀涂抹到PTFE模板上表面, 抽真空5 min以确保硅胶完全进入

微孔内部. 之后, 将样品放置在60°C的加热板上加热2 h. 待硅胶完全固化后, 将其从PTFE模板上剥离下来, 最终得到完整的微柱阵列.

2 结果与讨论

利用飞秒激光微钻孔技术和模板转印法相结合的方式制备微柱阵列的具体流程如图1(a)所示. 首先, 飞秒激光在PTFE表面加工出微通孔阵列. 接着, 将PTFE模板在乙醇溶液中超声清洗5 min, 以去除表面杂质. 为防止转印过程中胶体外溢, 在模板下表面粘贴一层双面胶. 随后, 将配制好的硅胶涂覆在模板上表面, 抽真空5 min, 以确保硅胶进入微结构内部. 接着, 将其放到加热板上固化. 最后, 经过脱模即可得到结构整齐的微柱阵列. 图1(b), (c)分别从俯视角度和45°视角展示了微柱阵列的形貌, 证实了微柱阵列的完整性. 由图1(d)中单根微柱的SEM放大图可以看出, 微柱表面比较光滑.

表面形貌和化学成分对表面润湿性有着重要影响^[19]. 因此, 我们通过液滴接触角和滑动角对微柱阵列的润湿性进行系统表征. 影响微柱阵列表面润湿性的主要因素是微柱的间距、直径、高度和表面化学成分. 首先讨论微柱间距对润湿性的影响, 并固定微柱直径与高度为200和500 μ m. 当间距由400 μ m增加至600 μ m时, 原始的微柱阵列依然可以保持疏水性, 液滴的接触角维持在120°~150°(图2(a)). 然而, 液滴的滑动角全部为90°, 说明即使微柱阵列倾斜90°, 液滴还是钉扎在表面.

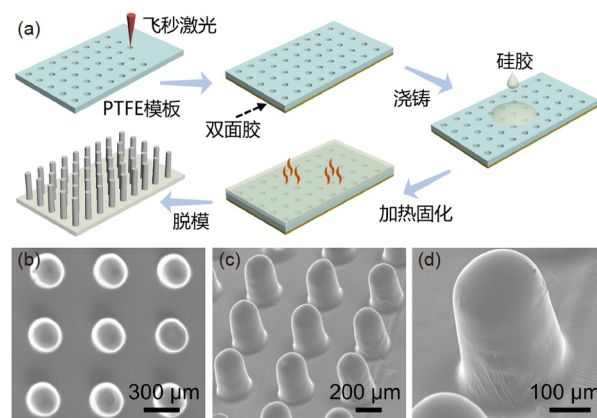


图1 (网络版彩色)微柱阵列的制备过程及形貌表征. (a) 微柱阵列的制备流程. SEM图分别从俯视视角(b)和45°视角(c)展示了微柱阵列的完整性. (d) 单根微柱的SEM放大图

Figure 1 (Color online) Preparation process and morphology characterization of micropillar arrays. (a) The preparation process of micropillar arrays. The SEM images show the integrity of the micropillar array from a top view (b) and a 45° view (c), respectively. (d) SEM magnification of a single micropillar

此时,微柱阵列的黏附力较大,类似于“玫瑰花效应”^[20].

Glaco作为商业化超疏水喷雾,广泛应用于科学研究中的表面处理^[21~23].它是在异丙醇中用烷基官能团疏水改性的二氧化硅纳米颗粒形成的悬浮液,其中纳米颗粒的粒径为30~50 μm ^[24].喷涂Glaco后的结构表面会形成一层具有烷基官能团的超疏水膜.如图2(b)所示,Glaco修饰后,液滴在不同间距微柱阵列上的接触角会稳定在140°左右.与修饰前相比,Glaco修饰对接触角的影响不太明显,而对滑动角的影响较为明显.当间距为400 μm 时,液滴的滑动角为31°;当间距增加到600 μm 时,液滴的滑动角增加到76°.液滴在Glaco修饰表面上的滑动角总小于原始表面上的滑动角.由此可以看出,Glaco修饰后微柱阵列表面的黏附力相比于原始表面有所减小,并且表面黏附力可由微柱间距进行调控.

接下来研究微柱直径对表面润湿性的影响.实验中,微柱的直径分别为100、200和300 μm ,微柱阵列的间隔固定为500 μm .从图2(c)可以看出,Glaco修饰前后,微柱直径对液滴的接触角影响不大,均保持在140°左右.但是,液滴的滑动角变化较为明显. Glaco修饰前,微柱阵列表面的黏附力较大,即使样品倾斜90°,液滴依然钉扎在微柱阵列表面. Glaco修饰后,液滴可以在微柱阵列表面滑动.随着微柱直径从100 μm 增加到200 μm ,液滴滑动角也相应地从40°增加到80°.这是因为微柱直径增加后,与液滴之间的黏附力也会相应增加.所以,滑动角随着微柱直径的增加而变大.

最后探究Glaco修饰后微柱高度对润湿性的影响(图2(d)).微柱高度由100 μm 增加至500 μm 时,液滴的接触角均大于150°,而滑动角由最初的90°(钉扎状态)逐步减小为50°左右.实验结果表明,高度增加到一定

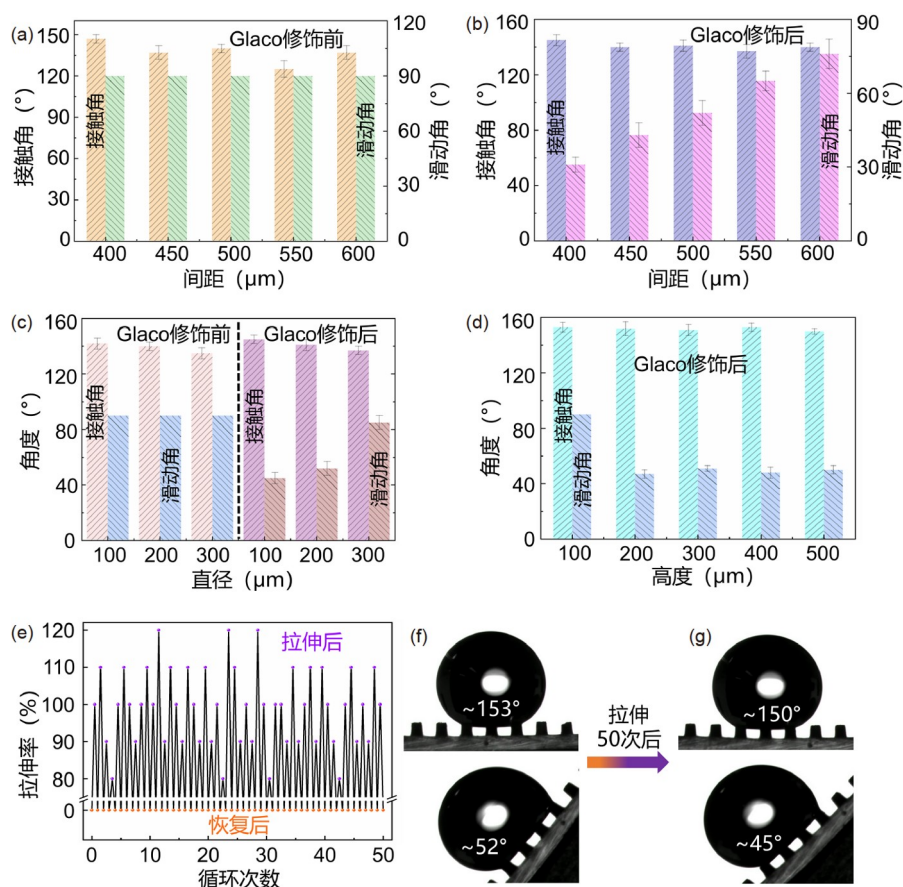


图2 (网络版彩色)微柱阵列的润湿性变化及抗疲劳测试. Glaco处理前后,间距(a, b)和直径(c)对微柱阵列润湿性的影响. (d) 高度对润湿性的影响. (e) 微柱阵列的抗疲劳测试. (f) 原始表面的润湿性. (g) 拉伸恢复后表面的润湿性

Figure 2 (Color online) Wettability change and fatigue resistance test of micropillar arrays. Effect of spacing (a, b) and diameter (c) on the wettability of micropillar arrays before and after Glaco treatment. (d) Effect of height on the wettability. (e) Fatigue resistance testing of micropillar arrays. (f) The wettability of the original surface. (g) The surface wettability after tensile recovery

程度后 $\geq 200\text{ }\mu\text{m}$), 对润湿性的影响减弱。

此外, 抗疲劳特性也是评价样品性能的重要指标。实验中, 通过测试样品在不同拉伸率下恢复后的形貌变化来表征抗疲劳性能(图2(e)). 拉伸率 δ 可由式(1)进行计算:

$$\delta = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, l_0 为样品的原始长度, l_1 为拉伸后的长度^[25]。

经过50次循环拉伸后, 微柱阵列依然可以恢复到原始形貌, 表明其具有良好的抗疲劳特性和稳定的表面润湿性。如图2(f), (g)所示, 拉伸前, 液滴在微柱阵列表面的接触角与滑动角分别为 153° 和 52° ; 拉伸恢复后的接触角与滑动角分别为 150° 和 45° 。拉伸前和恢复后的表面润湿性在误差范围内基本一致。

为了清晰地解释上述现象, 我们建立了相应的理论模型。液滴在微柱阵列上的滑移阻力 F 可由式(2)用三相接触线的长度 L 近似表示:

$$F = \gamma \times L, \quad (2)$$

其中, γ 为液滴的表面张力^[26,27]。

液滴在不同间距微柱阵列上的润湿状态如图3(a)所示。当微柱阵列的间距较小时, 在液滴表面张力的作用下, 微柱可以产生足够大的支撑力使液滴不会浸入到结构内部。此时, 液滴只与微柱顶部的表面接触。为了便于计算, 将两者的接触区域近似为圆形, 三相接触线的总长度 L_s 则等于4个圆的周长, 即 $L_s = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$ 。液滴在小间距微柱阵列上的滑移阻力 F_s 近似为 $\gamma \times (L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ 。随着微柱间距的增加, 微柱产生的支撑力不足以抵抗液滴的重力, 液滴则会逐渐浸入到微柱之

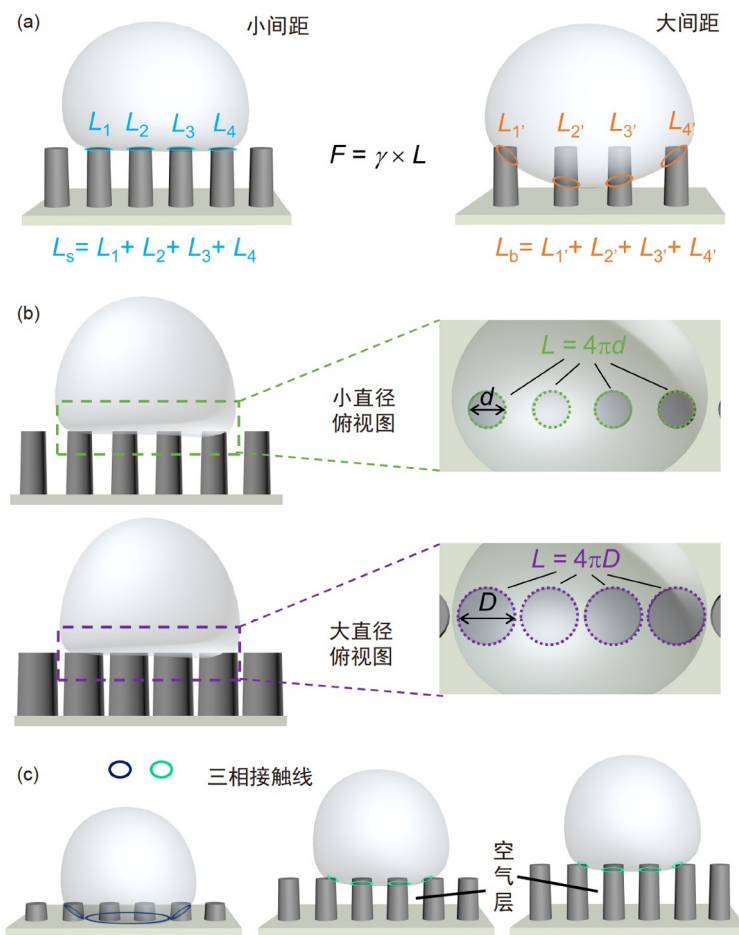


图3 (网络版彩色)微柱结构参数对润湿性影响的示意图。(a) 微柱间距对润湿性的影响。(b) 微柱直径对润湿性的影响。(c) 微柱高度对润湿性的影响

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of the influence of micropillar structure parameters on wettability. (a) The influence of micropillar spacing on wettability. (b) The influence of micropillar diameter on wettability. (c) The influence of micropillar height on wettability

间的空隙,形成较大的接触面积.此时,液滴和微柱之间三相接触线的长度 L_b 近似等于4个椭圆的周长,即 $L_b=L_1+L_2+L_3+L_4$.那么,液滴在大间距微柱阵列上的滑移阻力 F_b 近似为 $\gamma \times (L_1+L_2+L_3+L_4)$.为了简化分析过程,我们认为,圆的周长小于椭圆的周长($L_s < L_b$).因此,液滴在大间距微柱阵列上的滑移阻力大于小间距微柱阵列上的阻力,即 $F_b > F_s$,从而解释了间距对润湿性的影响机制.

微柱直径对润湿性的影响如图3(b)所示.为了方便讨论,我们设定微柱的大直径与小直径分别为 D 和 d ,其中, $D > d$.从俯视图可以看出,液滴与小直径微柱阵列和大直径微柱阵列形成的三相接触线长度 L 分别为 $4\pi d$ 和 $4\pi D$.因为 $D > d$,由式(2)可知,大直径微柱阵列与液滴之间的黏附力大于小直径微柱阵列.所以,液滴在小直径微柱阵列上的滑动角要小于其在大直径微柱阵列上的滑动角.

图3(c)展示了微柱高度对润湿性的影响机制.当高度较低时($100\text{ }\mu\text{m}$),液滴会直接陷入到结构内部,形成“Wenzel”态接触^[28].此时,液滴与微柱阵列形成较大的接触面积和较长的三相接触线,即表面黏附力较大.随着微柱高度的增加($\geq 200\text{ }\mu\text{m}$),液滴与基底之间逐渐有空气层存在,并且越来越明显.液滴在微柱表面的接触状态也由“Wenzel”态转变为“Cassie”态^[29,30],三相接触线长度较之前有所减小.因此,高度增加到一定程度后,液滴和微柱之间的接触状态基本不变,对润湿性的影响作用减小.

3 实验应用

根据上述实验结果,我们设计了一种具有不同间距的组合微柱阵列.利用微柱间距对润湿性的影响,可以实现液滴滑动行为的控制.图4(a)为倾斜放置的微柱阵列实现液滴滑动行为控制的示意图,其中,微柱阵列

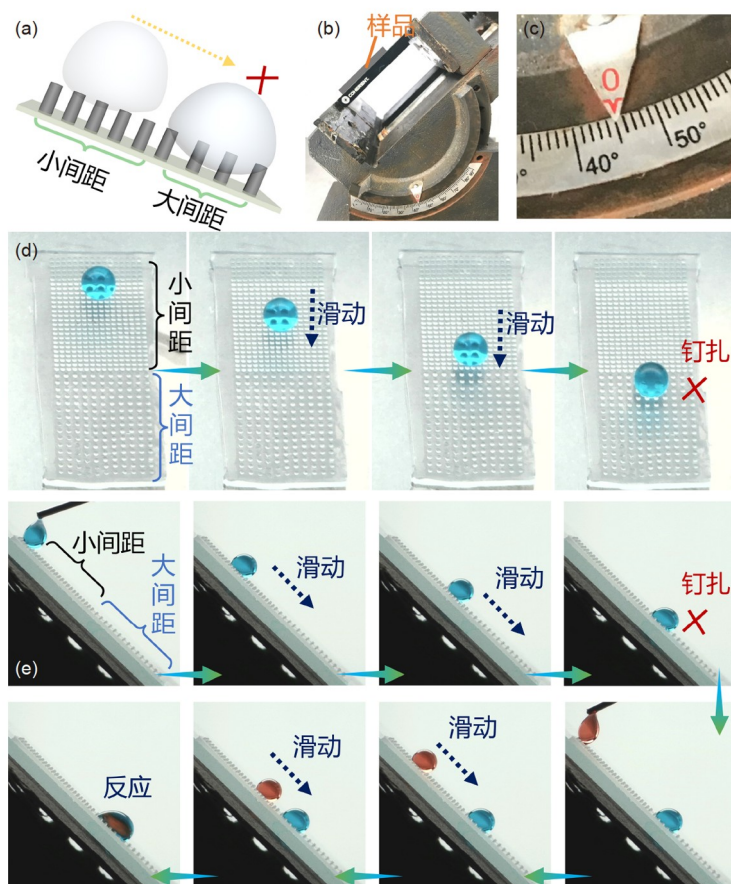


图4 (网络版彩色)实验装置及液滴操控过程.(a)液滴滑动行为示意图.(b,c)旋转平台及倾斜角度.(d)液滴在微柱阵列上的滑动-钉扎过程.(e)微液滴的反应过程

Figure 4 (Color online) Experimental device and droplet control process. (a) Schematic diagram of the droplet sliding behavior. (b, c) Rotation platform and its tilt angle. (d) Sliding-pinning process of droplets on micropillar arrays. (e) The reaction process of microdroplets

上半部分与下半部分的间距分别设定为400和600 μm 。实验中,微柱阵列的倾斜角度由旋转平台控制(图4(b))。由图2(b)可知,液滴在间距为400与600 μm 的微柱阵列上的滑动角分别为 31° 和 76° 。因此,为了实现液滴在微柱阵列上滑动和钉扎的效果,将旋转平台的倾斜角度设置为 45° (图4(c))。图4(d)展示了液滴(5 μL)在倾斜微柱阵列表面从滑动到钉扎的运动过程,证实了不同间距的组合微柱阵列可以操控液滴滑动行为的可行性。此外,利用不同间距的组合微柱阵列还可以实现液滴的微反应(图4(e))。首先,5 μL 的液滴从微柱阵列的顶部滑动至底部钉扎。接着,5 μL 的液滴也从微柱的顶部滑动至底部钉扎。最后,混合的液滴在微柱阵列底部进行反应。

4 结论

本工作利用简单的飞秒激光微钻孔技术和模板复制法制备了仿生疏水微柱阵列,并系统地讨论了微柱结构参数和表面化学修饰对液滴润湿性的影响。研究发现,微柱间距、直径和高度对液滴的润湿性起着关键作用。大间距、大直径、高度低的微柱阵列表面黏附力要大于小间距、小直径、高度高的微柱阵列。同时,表面化学修饰会在结构表面形成一层疏水膜,可以显著降低结构的黏附力。通过合理设计微柱阵列的结构参数,可以实现液滴滑动行为的控制和液滴微反应。这种操控液滴的方法有望为微流体和化学微反应提供新的研究思路。

参考文献

- 1 Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2020, 14: 1857–1860
- 2 Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Adv Mater*, 2007, 19: 2213–2217
- 3 Lin J, Ma M, Jing X. The preparation of *Nepenthes* bio-inspired superhydrophobic surface primary microstructure. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2017, 274: 012066
- 4 Miguel S, Hehn A, Bourgaud F. *Nepenthes*: State of the art of an inspiring plant for biotechnologists. *J Biotechnol*, 2018, 265: 109–115
- 5 Bohn H F, Federle W. Insect aquaplaning: *Nepenthes* pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 14138–14143
- 6 Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature*, 2010, 463: 640–643
- 7 Yin J L, Mei M L, Li Q L, et al. Self-cleaning and antibiofouling enamel surface by slippery liquid-infused technique. *Sci Rep*, 2016, 6: 25924
- 8 Liu H, Zhang P, Liu M, et al. Organogel-based thin films for self-cleaning on various surfaces. *Adv Mater*, 2013, 25: 4477–4481
- 9 Rosenberg B J, Van Buren T, Fu M K, et al. Turbulent drag reduction over air- and liquid-impregnated surfaces. *Phys Fluids*, 2016, 28: 015103
- 10 Mumm F, van Helvoort A T J, Sikorski P. Easy route to superhydrophobic copper-based wire-guided droplet microfluidic systems. *ACS Nano*, 2009, 3: 2647–2652
- 11 Chang K C, Hsu M H, Lu H I, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. *Carbon*, 2014, 66: 144–153
- 12 Aparicio M, Jitianu A, Rodriguez G, et al. Corrosion protection of AISI 304 stainless steel with melting gel coatings. *Electrochim Acta*, 2016, 202: 325–332
- 13 Yun G T, Jung W B, Oh M S, et al. Springtail-inspired superomniphobic surface with extreme pressure resistance. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat4978
- 14 Sun J, Cheng W, Song J L, et al. Fabrication of superhydrophobic micro post array on aluminum substrates using mask electrochemical machining. *Chin J Mech Eng*, 2018, 31: 72
- 15 Han Z, Feng X, Jiao Z, et al. Bio-inspired antifogging PDMS coupled micro-pillared superhydrophobic arrays and SiO_2 coatings. *RSC Adv*, 2018, 8: 26497–26505
- 16 Li C, Jiao Y, Lü X, et al. *In situ* reversible tuning from pinned to roll-down superhydrophobic states on a thermal-responsive shape memory polymer by a silver nanowire film. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 13464–13472
- 17 Wang J N, Liu Y Q, Zhang Y L, et al. Wearable superhydrophobic elastomer skin with switchable wettability. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800625
- 18 Li Q, Li L, Shi K, et al. Reversible structure engineering of bioinspired anisotropic surface for droplet recognition and transportation. *Adv Sci*, 2020, 7: 2001650
- 19 Prakash C G J, Prasanth R. Approaches to design a surface with tunable wettability: A review on surface properties. *J Mater Sci*, 2021, 56: 108–135
- 20 Feng L, Zhang Y, Xi J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 2008, 24: 4114–4119
- 21 Thomas T M, Mahapatra P S. Condensation of humid air on superhydrophobic surfaces: Effect of nanocoatings on a hierarchical interface.

- [Langmuir](#), 2021, 37: 12767–12780
- 22 Renard C, Leclercq L, Stocco A, et al. Superhydrophobic capillary coatings: Elaboration, characterization and application to electrophoretic separations. [J Chromatogr A](#), 2019, 1603: 361–370
- 23 Renard C, Leclercq L, Cottet H. Generation and characterization of air micro-bubbles in highly hydrophobic capillaries. *Electrophoresis*, 2022, 43: 767–775
- 24 Lin W H, Chen C W, Wang S H, et al. Rapid construct superhydrophobic microcracks on the open-surface platform for droplet manipulations. [Sci Rep](#), 2021, 11: 14915
- 25 Su Y, Cai S, Wu T, et al. Smart stretchable Janus membranes with tunable collection rate for fog harvesting. [Adv Mater Interfaces](#), 2019, 6: 1901465
- 26 Yao X, Ju J, Yang S, et al. Temperature-driven switching of water adhesion on organogel surface. [Adv Mater](#), 2014, 26: 1895–1900
- 27 Cao M, Jin X, Peng Y, et al. Unidirectional wetting properties on multi-bioinspired magnetocontrollable slippery microcilia. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1606869
- 28 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. [Ind Eng Chem](#), 1936, 28: 988–994
- 29 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. [Trans Faraday Soc](#), 1944, 40: 546
- 30 Cassie A B D. Contact angles. [Discuss Faraday Soc](#), 1948, 3: 11

Summary for “飞秒激光制备仿生疏水微柱阵列应用于液滴操控”

Fabrication of bionic hydrophobic micropillar arrays by femtosecond lasers for droplet manipulation

Sizhu Wu^{1,2,3}, Dayu Li^{1,2}, Jiuhui Huang^{1,2}, Le Xiang^{1,2}, Jiawei Lu^{1,2}, Yue Wang^{1,2}, Jianquan Li^{1,2,3*} & Chuanzong Li^{1,2*}

¹ School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

² Intelligent Interconnected Systems Laboratory of Anhui Province, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

³ Anhui Province Key Laboratory of Measuring Theory and Precision Instrument, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

* Corresponding authors, E-mail: lijq@hfut.edu.cn; lichuanzong@mail.hfut.edu.cn

Nature is the source of inspiration for human design and manufacture. The preparation of biomimetic functional surfaces is a hot research topic, especially in the preparation of biomimetic hydrophobic surfaces. Common preparation methods include plasma etching, lithography, and so on. But those preparation methods are complex. In this article, a simple strategy for the preparation of hydrophobic micropillar arrays is proposed based on femtosecond laser micro-nano fabrication and replica-mold technology, and the relationship between structural parameters, surface chemical modification, and wettability is systematically investigated. It was found that structural parameters, such as spacing, diameter, and height, had a large effect on the wettability of the chemically modified micropillar arrays. When the spacing of the micropillars increases from 400 to 600 μm , the droplet sliding angle increases from 31° to 76°. This is because as the spacing increases, the droplets gradually penetrate the gaps between the micropillars. As the droplet slides across the surface, it creates a larger energy potential barrier, so the larger the spacing, the greater the sliding angle, which means the greater adhesion force on the surface. Similarly, when the diameter increases from 100 to 300 μm , the droplet sliding angle increases from 40° to 80° accordingly. The contact area between the droplet and the micropillar array increases with increasing diameter, that is, the adhesion force between the droplet and the micropillar array increases gradually. Therefore, the sliding angle of the droplet is increased on a larger diameter micropillar array, i.e., the adhesion force is relatively high. The height of the micropillar also affects wettability. When the height is below 100 μm , the droplet will fall into the structure under the action of its gravity, and contact with the substrate, resulting in a larger adhesion force. Even when the sample is turned over 90°, the droplets do not slip off. When the height is greater than 200 μm , there is an air layer between the droplet and the substrate, which becomes increasingly visible as the height increases. The sliding angle of the droplet on the micropillar array maintains at ~50° and does not change significantly with increasing height. This is because the contact state between droplets and microcolumns will not be changed after the height increases to a certain extent ($\geq 200 \mu\text{m}$). Furthermore, the prepared samples exhibit excellent fatigue resistance. After testing, the maximum tensile rate of the sample can reach 400%, and the micropillar array can still recover to the original morphology. Based on the above experimental results, the surface adhesion force of the micropillar array can be controlled by adjusting the structural parameters, such as diameter and spacing. We designed a micropillar array with different spacings (400 and 600 μm) to realize the control of droplet sliding behavior by using this property. In addition, the micropillar arrays with different spacings can be combined into specific patterns to realize the micro-reaction of droplets. This preparation method of biomimetic hydrophobic micropillar arrays is not only simple but also widely applicable. The prepared hydrophobic micropillar arrays have potential applications in microfluidic chips, biomedicine, and chemical micro-reactions.

femtosecond laser, micro-nano fabrication, micropillar array, droplet manipulation, micro-reaction

doi: [10.1360/TB-2021-1225](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1225)