

增材制造:印刷电子和3D打印技术

刘雷¹, 刘禹², 张婕³

1. 中国科学院中国现代化研究中心; 中国科学院大学, 北京 100190

2. 江南大学机械工程学院, 无锡 214122

3. 常州印刷电子产业研究院, 常州 213000

摘要 增材制造作为智能制造的一部分已经被科研及工业界广泛关注。印刷电子和3D打印是两个典型的增材制造技术案例。在锁定增材制造的前提下, 本文着重介绍了这两项技术的工艺发展历史和现状; 通过对电子和光电器件的可印刷结构和性能的综合, 引申出对增材制造工艺和功能性材料进一步优化的实际需求。这一生产工艺和材料系统的同时优化和创新将最大限度地发挥增材制造优势, 从而促进应用市场的开发, 加速中国制造2025的进程。

关键词 增材制造; 印刷电子; 3D打印; 功能性材料; 功能性油墨

作为广义增材制造的雏形, 数控增材制造(data driven materials deposition, DDMD)技术早在20世纪90年代就由美国工业界及政府投入研究。这一研发动力源于电子电路、电子元器件、机械零部件制造及修复的单一性、随机性和不确定性^[1-5]。由于数控打印能够在设计完成后快速定位, 增材成型, 无需等待模具/模板加工来定位成形, 因此可以很好地用于电路板导线、芯片焊点、机翼裂纹填补/修复等。DDMD生产工艺包括喷墨打印、挤压打印、激光固化、气雾喷射等, 所涉及的材料有纳米金属油墨、低熔点焊锡、纳米金属粉末等。在缩短生产周期、优化生产工艺的需求下, 从设计到样品成型的周期急剧缩短, 因而降低了成本, 提高了生产力。这使得3D打印工艺和材料技术研发在近年来得到快速增长^[6-8]。由于3D打印注重于三维几何结构通过逐层打印成型, 因此所用的材料多是可结构成型材料, 如塑料、金属/合金纳米粉末、黏结剂等。3D打印工艺有热挤压打印(塑料等)、激光/原子光束烧结(金属/合金纳米粉末等)、喷墨打印(黏结剂等)。不难看出, DDMD和3D工艺均用数控打印技术, 只是材料/器件结构与后续材料固化/成型工艺有所区别。

与DDMD和3D打印相比, 印刷电子技术^[9]囊括了更多增材制造技术。这些增材制造技术可分为两类: 非接触性和接触性增材工艺。非接触性增材工艺技术(如喷墨、喷头热挤压、激光、喷雾打印等)已在DDMD和3D打印广泛应用, 其特点是打印工具不与衬底表面直接接触, 对衬底表面粗糙度/形态不敏感, 因此非常适合在三维表面打印/结构成型。相反,

接触性增材工艺(如丝网、凹版、凸版印刷等)的图形模具在印制过程中会与衬底表面直接接触, 对衬底表面粗糙度/形态敏感, 因此更适合大面积平面增材制造。印刷电子基于先进功能性有机和无机纳米材料的研发, 将功能材料配制成油墨, 用增材印刷/打印的方式直接在衬底上逐层叠加套印而形成印制电子、光电、传感等器件(印刷电子)。功能性高分子材料的研究及其商业价值得到科学界的高度评价, Alan Heeger、Alan MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 因此被授予2000年诺贝尔化学奖。印刷电子技术也被业界推崇为引领21世纪柔性电子及应用产业革命的核心技术。

本文将就印刷电子及3D打印增材制造的工艺、材料、应用近况予以总结比较, 从而结合印刷电子及3D打印各自优势, 优化增材制造材料、器件和工艺在光电、电子、传感、医疗健康、物联网等行业的应用。

1 增材制造印刷电子

传统微电子生产工艺是在洁净室通过高真空蒸镀及减材制造技术来完成的。其突出的缺陷表现在: 蒸镀设备及工艺成本高, 运行费用昂贵; 减材制造电路板耗时耗材, 排放成本高, 且废液造成重金属及化学污染; 此外, 电路板还存在芯片及其他元器件与电路板贴片封装等后续工艺。与传统微电子相比, 印刷电子技术运用优化的图形印刷作为其增材制造工艺, 使功能性材料在衬底上一次成形, 无需后续减材成形。印刷电子增材制造将电路及功能性器件(如集成电路、

收稿日期: 2017-05-24; 修回日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51475484); 常州龙城英才计划项目(CQ20163022)

作者简介: 刘雷, 副研究员, 研究方向为有机高分子材料, 创新发展、现代化, 电子信箱: liul@mail.las.ac.cn; 刘禹(通信作者), 教授, 研究方向为3D打印和印刷电子技术, 电子信箱: yu.liu@vip.163.com; 张婕(通信作者), 研发总监, 研究方向为增材制造印刷柔性电子和传感器技术, 电子信箱: jie.zhang@czipci.com

引用格式: 刘雷, 刘禹, 张婕. 增材制造: 印刷电子和3D打印技术[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 21-29; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.17.002

电阻、电容、电感、传感器)同时印刷,免去了后续贴片工艺(图1)。不仅大大简化了生产工艺,节省材料,而且近于零污染排放。同时,印刷电子增材制造可以达到大面积、高产速、低成本量产,其产品具有柔性、大面积功能化分布及廉价等诸多优势。这将开拓传统微电子无法企及的潜在应用市场。

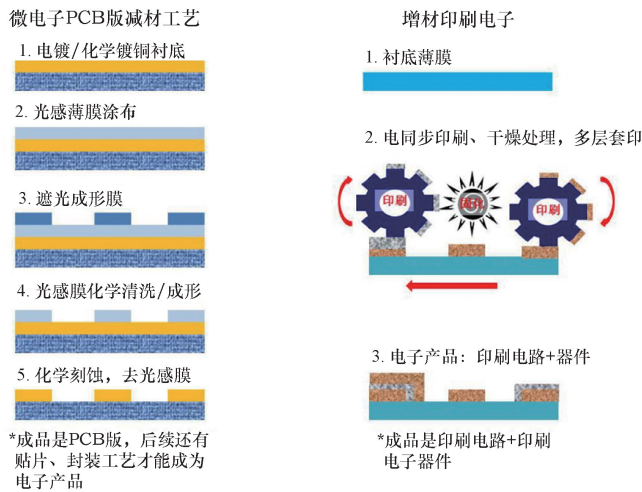


图1 减材与增材工艺对比

Fig. 1 Process comparison between subtractive manufacturing and additive manufacturing

印刷电子技术通过专著《Printed organic and molecular electronics》^[9]于2004年被系统地介绍给了学术界和工业界。在此之前,基于有机半导体材料和导体材料的有机光、电技术已经在学术界及材料工业界的实验室进行研发^[10-14]。可溶性的有机材料和由无机纳米/微米与溶剂配制成的复合型浆料可用印刷增材制造工艺在基材上形成结构和功能性器件,其光学、电子、结构性能由具有这些功能的有机、无机材料和器件结构来定义。因此,印刷电子以其增材印刷生产工艺而得名。

1.1 增材印刷光电器件结构

有别于图形印刷由点阵排列的墨点来完成以及展示图像的深浅和色彩效应,增材制造功能性电子/光电器件需要以连续的几何图形结构来提供光/电子传输通道。这些功能性器件通常是三维结构,需要由多层套印的增材印刷来完成。图2列出了几种典型电子和光电器件结构,其共通性是在平面为几何图形,在剖面可见不同材料层层叠加的立体结构。用增材制造成型这种功能性器件,每一层结构成型只需印刷和干燥2个步骤;而用减材制造,每一层结构成型则需要5~6步工艺完成(图1)。显然用增材工艺逐层印刷生产的电子元器件具有省时、省材、绿色环保等多种优势,是智能制造的一个很具说服力的案例。当然,与发展创新中的其他先进技术类似,印刷增材制造电子技术还有待完善和不断开发。印制功能性器件和产品,图2中各层平面几何尺寸的精确度(a, b, W),平面结构之间的间距(l),印制材料的厚度(t)等直接决定成型器件的光/电性能/性能优化。以图2中晶体管结构为例,多层增材套印始于栅基极(gate),然后逐层套印绝缘体(di-

electric)、发射极(source)/集电极(drain),最后是半导体层(semiconductor)。这种场效应晶体管(field effect transistor, FET)器件及电路性能的优化,取决于各层材料的平面印刷精度和逐层套印精度,这是对图形印刷工艺的一大挑战。发射极/集电极之间电子通道的间距(L')和绝缘层厚度(t)的精度控制会因不同的印刷工艺和材料组合而不同;印制工艺套印的精度直接影响栅基极设计以及与电子迁移通道(发射极/集电极间距)的对准,这些误差将晶体管的电子迁移率(μ)降低1~3个数量级。同时,印制器件的光/电性能还与材料层与层之间的化学(表面功能性基团等)以及物理(表面亲和力、表面的平滑度等)参数密切相关。这些化学和物理参数的匹配与优化将降低界面内阻,从而提高器件的光/电性能。值得一提的是,功能性器件的增材制造一般会涉及到2种以上的材料(图2),而且由于材料的功能性和流变性不同,不同的材料可能会用到不同的增材工艺,如丝网印刷(栅基极、发射极/集电极),凹版/喷墨印刷(绝缘体、半导体)等。这样,印刷电子增材制造工艺流程可以是多种印刷工艺结合的复合式增材工艺,这对印刷设备的集成和印刷工艺之间的匹配以及优化增材制造工艺都是挑战。表1列举了几种典型的印刷工艺对材料黏度要求范围和印制图形特征^[15]。

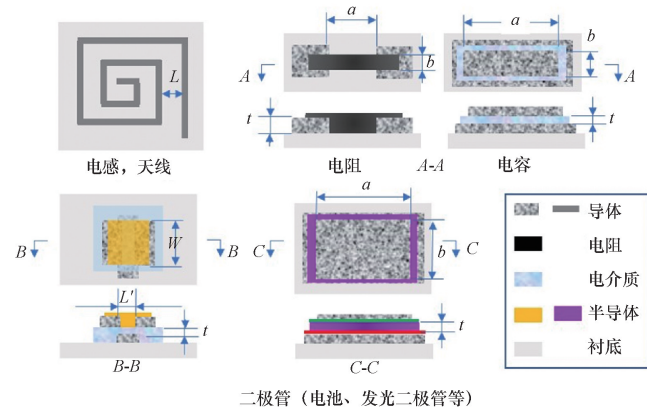


图2 可增材制造的电子/光电器件结构示意图

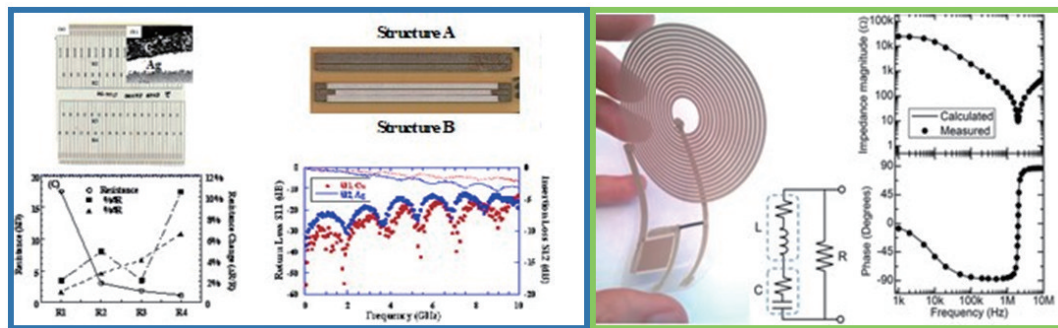
Fig. 2 Schematics of electronics and photonics device structures for additive manufacturing

表1 典型印刷电子工艺的技术要求
Table 1 Typical technical requirement for printed electronics

| 印刷工艺 | 黏度/ (mPa·s) | 线宽/ μm | 线厚/ μm | 速度/ ($\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) |
|-------------|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| 丝网印刷 | 500~5000 (或更大) | 50~100 | 5~250 | ≈ 50 |
| 喷墨印刷 | 10~20 | 10~50 | $\approx 0\sim 10$ | ≈ 0 |
| 柔版/凹版 印刷 | 50~1000 | 10~100 | ≤ 0 | 1000 |
| 3D印刷 | >300k | 1~100 | 1~100 | <1 |

图3中的无源电子器件,电阻和高频共面波传输线(图3(a))是用非接触挤压材料增材制造工艺打印成型的^[16]。其中电阻的终端导体是导电银,电阻是碳电阻材料,衬底是PET(聚酯材料)。同样的电阻材料,不同的 a/b 值(图2),可以得到不同阻值的电阻;不同阻抗的材料,用同种 a/b 值设计,也能得到不同阻值的电阻,这为电路设计和平面布局增加了很大的自由度。在设计合理的情况下,用增材挤压打印可以将印刷电阻的稳定性和重复印刷的变化率控制在5%以下。将非接触性打印的银质高频共面波传输线与传统的铜膜减材制造的同种器件的性能比较显示,两者的频率和相限是一致的。由于印刷银浆材料与铜膜的导电率有差异,所以这2个几何尺寸相同的高频共面波传输线的振幅有所不同,这是在意

料之中。这个结果证实了器件设计、材料基本功能与生产工艺需同时优化以得到性能优化的印刷器件。图3(b)是用接触性丝网印刷成型的简单无源RCL电路及其电性能测试^[17]。这个RCL电路是教科书上的一个典型无源电路示例,用来测试在不同频率下电阻(R),电容(C)电感(L)和组合电路的工作情况。从图中的电路在不同频率下的工作特性看,印刷RCL电路的测试数据与理论计算值吻合。无源集成电路在DC-DC转换器、电压放大等电路中都会用到。如果用增材印刷的方式来成型这些电路,可以省去 R 、 C 、 L 等元器件及其贴片封装等工艺,也节省了大量电路板用来贴片的表面,因为RCL电路印制在柔性衬底上,封装后可以直接用于其他器件的衬底,工业界称这种RCL为埋件无源器件(embedded passive)。



(a) 柔性电阻和高频共面波传输线

(b) 无源组件及其电性能

图3 增材制造在PET基材上印制的器件及性能

Fig. 3 Additive printed passive components on PET substrates and their properties

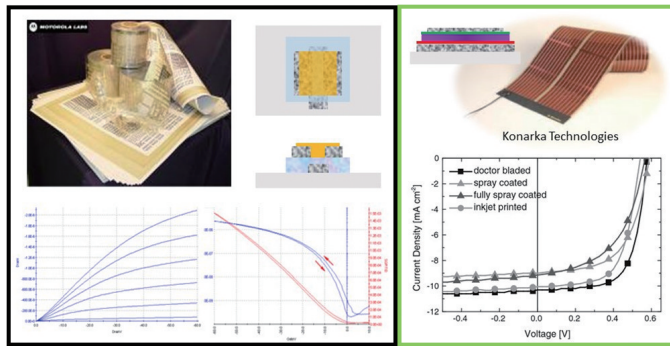
用全印刷的增材制造方式生产三极管、二极管(active device)以及集成电路(integrated circuit, IC)一直是印刷有机电子的研发热点,这也是有机合成科学家们最热衷的课题之一。通过不同的功能性小分子的设计和聚合,在赋予有机分子材料以光/电功能的同时,有机化学家可以解决有机材料的可溶性、对光和氧的稳定性等问题,从而使印刷电子成为可能。图4列举了印刷三极管和印刷二极管(太阳能电池),以及它们的光电性能。2003年摩托罗拉团队就用全增材卷对卷和单张印刷的工艺制成了全印刷有机三极管(OFET)和印刷集成逻辑电路(printed IC)^[18]。印刷三极管电流和电压变化特征曲线($I_D = \frac{w}{2L} \mu c_i (V_D - V_{th})^2$)与硅基三极管相似:电流(I_D)-电压(V_D)场效应变化,开/关电流(I_{on}/I_{off})比可达到 $10^4 \sim 10^5$,而且阈值电压(V_{th})近于0,这对集成电路的设计无疑是非常有利的。值得一提的是,这类全印刷的三极管由于电介质层较厚(一般在 $t=300$ nm以上),其运行电压较高(10~40 V)。为降低运行电压,提高可印刷绝缘材料的介电常数^[19-21]、用氧化栅极表面产生的金属氧化物来替代印刷绝缘层达到超薄绝缘层^[22]以提高特定电容($c_i = \epsilon t$, ϵ 为介电常数)等已有研发成果,有望将全印刷电子电路的运行电压降低到10 V以下,从

而与微电子器件有效结合以成就功能和成本优化的柔性大面积分布的复合电子产品(hybrid electronics)。

可印刷二极管的应用实例是光伏电池(PV)和有机发光二极管(OLED)。2000年诺贝尔化学奖得主之一 Heeger 教授通过 Konarka 公司率先将有机光伏电池(OPV)用卷对卷印刷方式投入生产(图4(b))^[23]。之后 Krebs 等也做了类似的开发,并对卷对卷的印刷有机太阳能电池的工艺和成品率作了详细的研究和优化^[24]。虽然批量生产 OPV 的光电转换效率在 3%~5%^[25],但是 OPV 的其他优势,如轻、柔、可卷、不易碎等,使其适合与大面积柔性可穿戴电子产品和建筑物装饰(BIPV)无缝对接,用作可再生能源。

1.2 增材印刷电子材料

印刷电子作为增材电子制造技术,是基于具有导电、介电或半导体电学特征的各种电子油墨,采用微纳米印刷工艺技术(包括丝网印刷、数字喷墨印刷、柔版印刷、凹版印刷以及纳米压印等),通过多层套印的印刷方式完成电子油墨在不同承印基材表面的图形化转移,进而实现印刷制造电子电路以及元器件产品的科学与技术^[9,26]。从材料学的角度看,印刷电子材料主要包括基底材料和电子油墨两部分;而电子油墨通常包括电学材料、黏合剂、添加剂和溶剂4方面的组份(图5)。



(a) 有机三极管(OFET) (b) 有机太阳能电池(OPV)

图4 在PET薄膜上增材印刷的有源器件及其光电特征
Fig. 4 Additive printed active devices on PET film and their performances

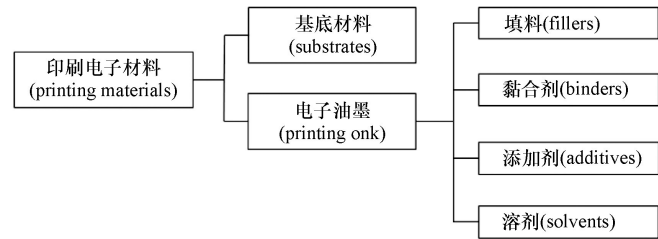


图5 印刷电子主要材料构成示意
Fig. 5 Main components in functional inks

基底材料是印刷电子器件的基础和依托;填料(电学材料)是印刷电子器件的核心;相比之下,被称作辅料的黏合剂、添加剂和溶剂在研究和开发方面尽管不主导光电性能,但是它们的适配能够很好的满足不同印刷电子工艺的技术要求,最终影响到器件的性能^[15,27-28]。因此以下从基底材料和填料两方面概括印刷电子材料的研究和应用现状。

1.2.1 基底材料

印刷电子基底材料的选择涵盖硅、玻璃、金属箔、纸和有机高分子材料等几大类。但是鉴于大面积、抗拉伸、耐高温好、低成本、柔性化和轻薄化的市场需求,当前印刷电子基底材料的研究和应用主要聚焦于有机高分子材料上,其他材料由于各自的缺陷,应用范围已经大大缩小。例如,硅基材料弯曲性能相对较差,而且成本较高;薄玻璃弯曲性能较好,但脆性高;金属箔耐高温,但粗糙度高且成本高;纸张价格低廉,

但耐温性、吸墨性、粗糙度和抗拉伸强度方面的表现较差^[29-30]。比较而言,有机高分子材料综合了高弯曲特性、透明性、低成本等特征,因此有机高分子基底材料获得了广泛使用。表2列举了目前广泛使用的有机高分子基底^[31]。然而开发尺寸稳定、耐高温、耐腐蚀、低吸湿、低成本的印刷电子基底材料,仍然有很多的研究空间,需要在材料方面开展更加深入和广泛的研究。

1.2.2 填料

填料是印刷电子器件的核心。按照材料的导电性能划分,填料主要包括导体材料、半导体材料和介电材料三大类。而按照材料的化学组份划分,电子材料可以分为无机电子材料、有机电子材料和复合电子材料(表3)。两种划分维度交叉形成3大类9小类,以下将以此为框架作简要评述。

表2 典型有机高分子基底材料及其特性

Table 2 Typical polymer substrates and their properties

| 材料名称 | 材料特征 | 耐温/°C |
|----------------|---------------------------|-------|
| 聚酰亚胺(PI) | 橙色、高热膨胀系数、高吸湿性、耐腐蚀、价格高 | 275 |
| 聚醚醚酮(PEEK) | 琥珀色、耐腐蚀、低吸湿性、价格高 | 250 |
| 聚醚砜(PES) | 浅黄色、尺寸稳定、耐溶剂腐蚀性差、中等吸湿,价格高 | 230 |
| 聚碳酸酯(PC) | 透明、低热膨胀系数、中等吸湿、价格低 | 155 |
| 聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN) | 透明、中等热膨胀、耐腐蚀、中等吸湿、价格低 | 150 |
| 聚酯(PET) | 透明、中等热膨胀、耐腐蚀、中等吸湿、价格低 | 120 |

表3 典型印刷填料

Table 3 Typical fillers in functional inks

| 材料性状 | 导体材料 | 半导体 | 介电材料 |
|------|-----------------|--|--------------------------------------|
| 无机材料 | Ag、Au、液体金属 | Si、In ₂ O ₃ 、Cu ₂ O | BaTiO ₃ 、SiO ₂ |
| 有机材料 | PEDOT:PSS、聚苯胺 | P3HT、PBTTT | PVP、PMMA |
| 复合材料 | 银纳米管掺杂PEDOT:PSS | 碳纳米管掺杂P3DDT | 纳米BaTiO ₃ 掺杂PMMA |

1) 导体材料。

研制具有柔性、可延展、低阻抗和低操作温度的新材料一直是印刷电子导电材料研究努力的方向。从成本和工艺实现的角度,无机导电材料一直是导电材料的首选,特别是纳米技术的飞速发展,为无机导电材料的发展注入活力。目前,常用的无机导电材料是以 Al、Ag、Au、Cu、Ni 等几种元素为基础的纳米材料,包括金属及其氧化物的纳米粒子、纳米线等。液体金属,如镓化铟 (EGaIn)、 $\text{Bi}_{35}\text{In}_{48.6}\text{Sn}_{16}\text{Zn}_{0.4}$, 是最新出现的一种新材料,直接打印、无毒、良好的生物相容性使其具有广泛的应用前景^[32]。碳基纳米材料,如碳纳米管、石墨烯,也是近年来研发的热门材料,不少已经成为成熟产品进入市场。总体而言,可直接打印具有导电性能的材料,相对于需要后处理(如熔结、原位反应)的材料,在器件性能和工业操作方面具有明显优势。同时,研究也表明:零维纳米材料可以精确构筑图形,而一维和二维纳米材料构建具有良好导电性能的图形时会比较困难^[33]。

尽管在低成本和工艺解决方案的容易程度上,有机导电材料远不如无机导电材料,但有机导电材料在印刷电子上的特殊应用方面具有无机导电材料不能比拟的优势^[30]。常见的有机导电高分子材料包括有机金属高分子(OMPs)、电荷转移高分子(CTPs)、离子导电高分子(ICPs)、氧化还原高分子(RCPs)、电子导电高分子(ECPs)等类型。总体而言,有机导电高分子的导电能力远不及无机导体材料,但是它良好的机械性能,很好地匹配印刷基底材料,特别是在可穿戴电子器件的应用上,有机导电高分子材料具有很好的应用前景^[34]。以 PEDOT:PSS 为例,自 1988 年问世以来,由于其良好的导电性、热稳定性、电化学稳定性和透明性等,已经得到大量研究和应用,但是 PEDOT:PSS 在水中的长期稳定性成为它未来应用发展的一个瓶颈^[35]。

通过复合/杂化的方式,兼顾几种材料各自的独特性能,进而实现复合材料整体性能的优化,是材料研发的一种重要途径。在复合导体材料的研究和应用方面,已经有不少报道,包括金属/有机导电高分子复合材料,金属/碳基复合材料,碳基/有机导电高分子复合材料等。特别是纳米材料的广泛应用,在复合导体材料方面也发挥重要作用,例如碳纳米管掺杂的 PEDOT:PSS,既保留了 PEDOT:PSS 这一有机导体材料的优越性能,又通过碳或者银纳米管的引入提高材料的导电性能。总体而言,材料的均一性是复合材料研发的关键。特别是对于纳米复合导体材料,其分散度直接影响纳米颗粒溶液的流变和触变特性,继而影响沉积薄膜质量。已有不少报道显示添加分散剂是一种解决分散性问题的有效方案。

2) 半导体材料。

典型的无机半导体材料有硅、金属氧化物、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物等。尽管无机半导体材料有出色的电学性能和环境稳定性,但是它们的应用受限于其本身在溶液中的分散性能以及较高的后处理温度。就分散性而言,一般通过溶剂交换和高分子稳定技术来提高无机半导体的分散

性能;而在后处理方面,采用紫外、微波或红外辐射或者是高压相结合的方式,可以有效降低退火过程的热负荷。从形态上讲,一维和二维纳米无机半导体材料也是近年来印刷材料研发的热点,这主要归因于二者独特的性能:一维纳米线能够很好地降低晶格失配;二维纳米材料具有独特的热、电特性^[33]。

常见的有机半导体有 P3HT、PQT-12、PBTTT 等高分子材料,和 BTBT、TIPS-PEN、三苯胺等一些低分子材料,它们主要依靠 π 键重合机制和跃迁机制进行电荷传输。与无机半导体相比,有机半导体的电荷载流子迁移率和环境稳定性较低,但是它的成本相对低廉、材料柔韧性较高、特别是材料的工艺性能显著。有机半导体长时间处理的稳定性和可靠性是一个技术难题,特别是当有机半导体的电离能较低时,容易被氧化,这会导致器件或者设备的老化和降解^[30]。

对于半导体复合材料的研发也是一个研究热点。已经报道的半导体复合材料复合/杂化形式有:有机半导体/碳基半导体复合、无机半导体/有机半导体复合等。这类复合材料一方面提高了电荷载流子迁移率,另一方面保持了材料良好的柔性和工艺性能。

3) 介电材料。

介电材料是电子功能器件的基本组成要素。氧化硅、氮化硅、氧化铝、氧化铪等是最常用的传统无机介电材料,有很高的介电常数。但是在印刷电子中,为了获得高密度薄膜和低漏电流,高温退火操作严重制约它们的应用。目前研究主要集中在通过各种湿化学法(如溶液法、溶胶法)或者低温处理技巧来降低后处理温度,同时减少后处理时间。相对于无机介电材料,有机介电材料介电常数较小,但是它们的操作温度较低、柔韧性突出。有机介电材料不仅要求有一定的介电强度、低漏电流,同时要求材料不溶于半导体油墨所包含的溶剂。常见的有机介电材料有:PVP、PMMA、PET、PI、PP、PVA、PS 等。为了提高有机介电材料的介电性能,通过掺杂高介电常数的无机介电材料是目前研究的重点。特别是有机介电高分子材料的 BaTiO_3 纳米粒子掺杂^[19-21]。

总之,广泛的应用前景促使印刷电子材料的研发越来越深入。印刷电子基底材料的研发将进一步以追求大面积、抗拉伸、耐温好、低成本、柔性化和轻薄化等性能为目标。而在印刷电子材料方面,开发电学性能和工艺性能更加优良的材料将依然是未来的主要方向。

2 增材制造 3D 打印

对于普遍意义的功能器件,其主体尺寸介于宏观和微观(一般认为在几十 μm 到 cm) 之间,被称为介尺度(mesoscopic)(图 6),已经广泛应用在生物技术、汽车、航天、军事、半导体、医疗机器人、光学通信等领域^[36]。对于制备介尺度 3D 结构,MEMS 微加工技术往往受限于硅基材料,并且仅完成 2D 和 2.5D 的低纵横比结构制备;高纵横比结构可以通过深刻电铸制造(LIGA)技术,但其成本高、加工缓慢^[37]。超高精度

加工中心^[38]进行微加工,尽管节省了昂贵掩膜的费用,却面临较差的容积比和大量的能源、材料消耗。有效突破材料与工艺局限,提高整体利用率、减少能耗,明显提升器件性能,一直以来是器件一体化制造的重要考虑^[6]。纵观印刷电子(printed electronics)领域的发展,无论是喷墨技术与电流体动力喷射这类数字技术,还是丝网、凹版、微接触版等印刷技术,分辨率主体集中在0.1~10 μm量级。印刷电子所涉及的材料及沉积工艺,当结合系统数控与路径设计时,极易实现在立体空间的三维堆积成型,也正成为功能器件一体化增材制造的重要方向之一^[7]。

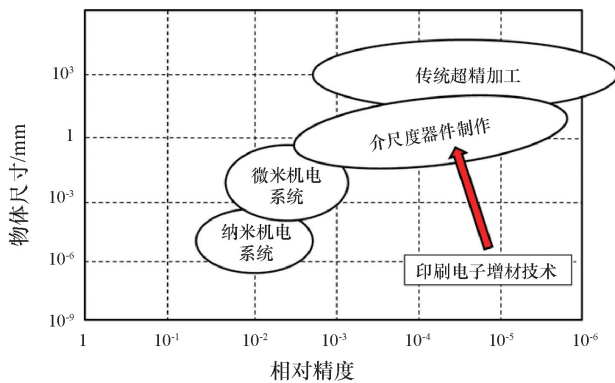


图6 介尺度器件增材制造特征示意

Fig. 6 Dimension characteristics of mesoscopic devices

2.1 增材3D打印工艺

在众多增材制造工艺中,光固化SLA/DLP(stereolithography apparatus/digital light processing)、墨水数字打印作为介尺度器件制造报道较多^[6-7]。由于在成型速度、精度与复杂性方面综合表现较突出,光固化技术成为功能器件微制造最新发展的主要载体之一。麻省理工学院 Zheng 研究组^[8,39-40]报道了利用光固化方法制造高度有序晶格(lattice)结构,并通

过拓扑与组分优化实现了材料在低密度下杰出的刚性和强度(图7(a))与负热膨胀系数的特殊性能,使得这类超材料在减震器、隔音装置等领域具有很大的应用潜力。西安交通大学研究组^[41-42]利用服务等级协议(SLA)技术,实现了诸如渐变折射率的三维电磁隐身罩(图7(b))、梯度介电常数的龙勃透镜天线、三维光子晶体等。中国科学院研究团队以DLP制备3D模板,通过结合无电沉积方法,得到了超轻铜基金属泡沫,压缩50%仍可迅速回弹^[43](图7(c))。基于进一步的光固聚合物功能化设计,德国 Karlsruhe 理工学院^[44]与美国 HRL 实验室^[45]分别完成了复杂三维透明玻璃材料(图7(d))与耐高温隔热陶瓷材料(图7(e))的制备。

2.2 增材3D打印材料

在材料适应性方面,墨水打印技术具有更多的优势。这里所涉及的墨水打印技术主要包括墨水直写与电流体喷射技术。对于前者,国内外研究人员相继报道了对于黏稠硅胶体系的线条精确编织,增材制造弹性、功能多孔材料系统,制备的样品体现出拓扑可控的能量吸收性能^[46]与表面浸润性能^[47](图8(a))。利用功能材料墨水设计,可以实现功能器件的直接制造^[48-51]。如微型锂电池(图8(b))/石墨烯超级电容、嵌入式应力传感器(图8(c))、梯度多孔陶瓷、透明玻璃(图8(d))、心脏组织(图8(e))等。对于极具代表性的3D微型锂电池(图8(b)),研究人员选取了低体积膨胀率的新型钛酸锂与磷酸铁锂分别作为正负极材料墨水,通过设计墨水组分提高其可打印性,并以叉指结构方式进行制备,同时实现了高能量密度与高功率密度。而最新的报道中,研究人员基于压阻、导电与生物可兼容材料设计出6种不同的墨水,进行电极、传感与封装的分别制造,最终实现传感-驱动一体化的人造心脏组织(图8(e))直接制造。由于其数控结合度较高,使用范围广,该技术正在成为介尺度器件制造的重要工艺。直写使用的墨水耗材一般表现为非牛顿流体,并且受限于喷嘴大小与墨水之间的耦合,能打印的特征线宽在10 μm量级。

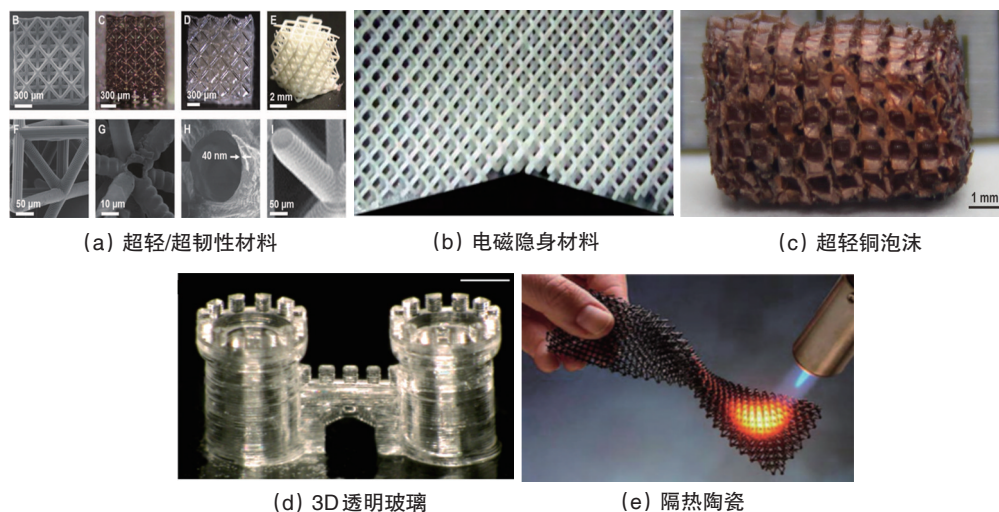


图7 基于光固化的介尺度器件制造实例

Fig. 7 Mesoscopic devices based on stereolithography apparatus /digital Light processing photonic sintering

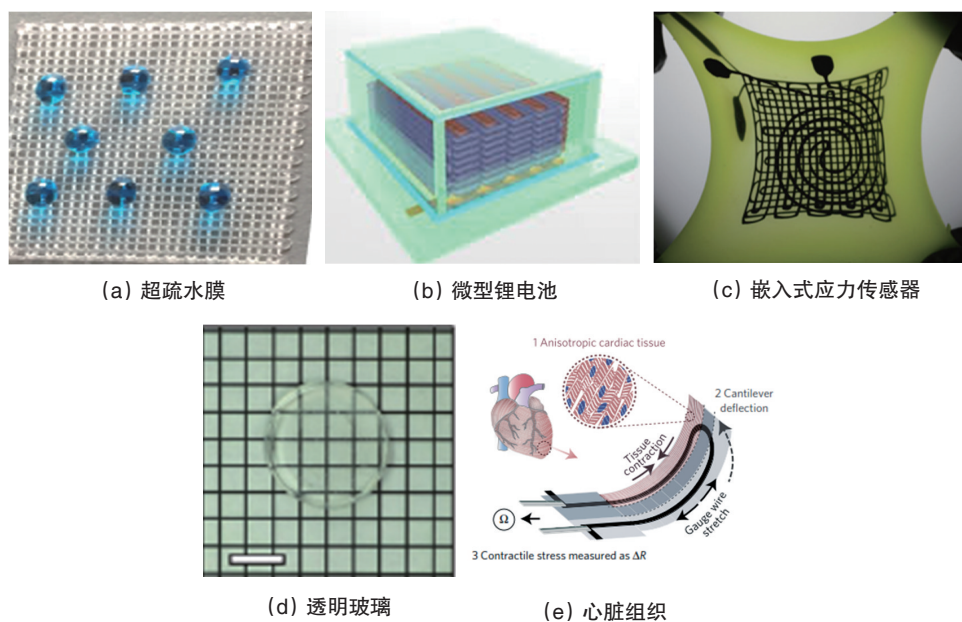


图8 基于墨水打印的介尺度器件制造实例

Fig. 8 Ink printed mesoscopic devices

增材制造针对功能器件的快速原型制备,是其前沿应用与工程实践的突出方向。而功能器件的自身复杂性,对于增材制造复合工艺的综合设计,特别是功能驱动、符合材料特性的关键技术集成提出了新的挑战,势必要求增材3D打印不断更新与提升其制造过程的材料通用性与成型精准性。

3 结论与展望

印刷电子和3D打印作为典型的增材制造,已在学术界和工业界开展了近30年的研究。随着对产品快速转换、个性化/小批量生产、绿色制造等方面的需求增加,增材制造逐渐成为主流工艺,并被用于日常工业生产。印刷电子技术致力于电子和光电器件的功能材料的开发,而3D打印则侧重于三维零件和器件的结构形成,将这两种增材制造技术加以结合,可以生产出具有智能产品所需功能的3D器件。

在20世纪80年代末—90年代期间,欧洲及北美科研院所和高校就已开始了印刷电子和3D打印增材制造的基础材料及简单器件的研究。美国空军(US Army)、美国国防高级研究计划局(DARPA)和美国国家标准与技术研究院(NIST)先后立项支持柔性显示屏,印刷柔性电子材料和器件等技术的研发。欧盟随后在其第六、第七联盟框架(6th and 7th Frameworks)的2004—2016年期间也注资了由欧盟成员国组成的多项以开发有机电子应用为题的研发项目。日本和韩国对OLED材料及设备,新加坡对有机高分子功能性材料等也都早有布局和技术储备。国际上通过30年来的印刷电子材料功能的跟踪开发,单个器件(如三极管、印刷光伏和发光二极管)的性能已经接近或达到实用化水平。

中国在印刷电子增材制造技术领域起步较晚,但基础科研在基于国际研发经验的基础上进展迅速。目前,已在相关

高校(例如北京印刷学院、南京工业大学、华南理工大学等)和中国科学院系统(例如中国科学院化学研究所、中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所等)建成多个与印刷电子相关的先进材料实验室。科技部及国家自然科学基金也积极鼓励和资助基础有机和纳米材料科学的发展。尽管围绕印刷电子技术的基础科研仍在不断发展,特别是有机半导体与光电材料的开发,但整个行业总体处在如何开拓应用市场,将过去的技术积累转化成可以市场化产品的关键时期。中国科技界与工业界已开始关注印刷电子技术,最近科技部的“十三五”重点项目中,已将柔性显示技术列入其中。可以预见,在今后5~10年中国的印刷电子科研成果对增材制造产业化的需求将会飞速增长。

参考文献(Reference)

- [1] Chrisey D, Gamota D, Taylor D. Materials development for direct write technologies[C]//MRS Symposium Proceedings. Cambridge: Cambridge Core, 2000: 624.
- [2] Waldvogel J M, Poulikakos D, Wallace D B, et al. Transport phenomena in picoliter size solder droplet dispersion[J]. Journal of Heat Transfer, 1996, 118(1): 148-156.
- [3] Wallace D B, Hayes D J. Solder jet technology update[J]. Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1998, 21(1): 1-4.
- [4] Szczech J, Megaridis C, Gamota D, et al. Fine-line conductor manufacturing using drop-on-demand PZT printing technology[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2002, 25(1): 26-33.
- [5] Optomec. Production-grade 3d printing[EB/OL]. [2017-06-05]. <https://www.optomec.com/>.
- [6] 李涤尘, 贺健康, 田小永, 等. 增材制造: 实现宏微结构一体化制造[J]. 机械工程学报, 2013, 49(6): 129-135.
Li Dichen, He Jiankang, Tian Xiaoyong, et al. Additive manufacturing:

- Integrated fabrication of macro/microstructures[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2013, 49(6): 129-135.
- [7] 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印[J]. *中国科学(技术科学)*, 2015, 45(9): 919-939.
Lan Hongbo, Li Dicheng, Lu Bingheng. Micro- and nanoscale 3D printing[J]. *Scientia Sinica(Science Technology)*, 2015, 45(9): 919-939.
- [8] Low T, Chaves A, Caldwell J, et al. Lightweight mechanical metamaterials with tunable negative thermal expansion[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(17-21): 175901.
- [9] Gamota D, Brazis P, Kalyanasundaram K, et al. Printed organic and molecular electronics[M]. New York: Springer, 2004.
- [10] Rogers J, Bao Z, Makhij A, et al. Printing process suitable for reel-to-reel production of high-performance organic transistors and circuits [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(9): 741-745.
- [11] Bao Z, Rogers J, Katz H. Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(9): 1895-1904.
- [12] Kinder L, Karnicki J, Petroff P, et al. Structure ordering and enhanced mobility in organic polymer thin film transistor[J]. *Synthetic Metals*, 2004, 146(2): 181-185.
- [13] Chang J, Sun B, Breiby D, et al. Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4772-4776.
- [14] Veres J, Ogier S, Leeming S, et al. Low-k insulators as the choice of dielectric in organic field effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(3): 199-204.
- [15] Suganuma K. Introduction to printed electronics[M]. New York: Springer, 2014.
- [16] Zhang J, Shmagin I, Skinner J. et al. Material systems used by micro dispensing and ink jetting technologies[C]//Materials Research Society Symposium Proceeding. Cambridge: Cambridge Core, 2000, 624: 41-48.
- [17] Ostfeld A, Deckman I, Gaikwad A, et al. Screen printed passive components for flexible power electronics[J]. *Scientific Reports*, 2015(5): 15959.
- [18] 张婕, 姜琳, Gamota D. 印刷电子技术[J]. *半导体制造*, 2008, 9(7): 54-58.
Zhang Jie, Jiang Lin, Gamota D. Printing electronic technology[J]. *Semiconductor Manufacturing*, 2008, 9(7): 54-58.
- [19] Jiang L, Zhang J, Gamota D, et al. Enhancement of the field-effect mobility of solution processed organic thin film transistors by surface modification of the dielectric[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(2): 344-350.
- [20] Rasul A, Zhang J, Gamota D, et al. Flexible high capacitance nanocomposite gate insulator for printed organic field-effect transistors[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(23): 7024-7028.
- [21] Hou X, Ng C, Zhang J, et al. Polymer nanocomposite dielectric based on P(VDF-TrFE)/PMMA BaTiO₃ for TIPs-Pentacene OFETs[J]. *Organic Electronics*, 2015(17): 247-252.
- [22] Kraft U, Sejfic M, Kang M, et al. Flexible low voltage organic complementary circuits finding the optimum combination of semiconductors and monolayer gate dielectrics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 207-214.
- [23] Yu G, Gao J, Hummelen J, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, 270(5243): 1789-1791.
- [24] Søndergaard R, Hösel M, Angmo D, et al. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells[J]. *Materials Today*, 2012, 15(1-2): 36-49.
- [25] Eugenio C. Applications of organic and printed electronics: A technology enabled revolution[M]. New York: Springer, 2013.
- [26] 宋延林. 从活字印刷到印刷制造[J]. *印刷工业*, 2016(10): 34-35.
Song Yanlin. From movable type to printing manufacturing[J]. *Printing Manufacturing*, 2016(10): 34-35.
- [27] Karsa D. Surfactants in polymers, coatings, inks and adhesives[M]. United Kingdom: Taylor & Francis, 2003.
- [28] Kim J, Kumar R, Bandodkar A, et al. Advanced materials for printed wearable electrochemical devices: A review[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(1): 1600260.
- [29] Harrey P, Evans P, Ramsey B, et al. Interdigitated capacitors by offset lithography[J]. *Journal of Electronics Manufacturing*, 2000, 10(1): 69-77.
- [30] 张乃柏, 郭秋泉, 杨军. 数字打印柔性电子器件的研究进展[J]. *中国科学(物理学 力学 天文学)*, 2016: 46(4): 044608.
Zhang Naibo, Guo Qiuquan, Yang Jun. The development of digital printing technologies for flexible electronics devices[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2016: 46(4): 044608.
- [31] Nathan A, Ahnood A, Cole M T, et al. Flexible electronics: The next ubiquitous platform[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2012, 100(5): 1486-1517.
- [32] Wang X, Liu J. Recent advancements in liquid metal flexible printed electronics: Properties, technologies, and applications[J]. *Micromachines*, 2016, 7(12): 206.
- [33] Rim Y, Bae S, Chen H, et al. Recent process in materials and devices toward printable and flexible sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4415-4440.
- [34] Gao M, Li L, Song Y. Inkjet printing wearable electronic devices[J]. *Journal of Material Chemistry C*, 2017, 5(12): 2971-2993.
- [35] Wen Y, Xu J. Scientific importance of water-processable PEDOT-PSS and preparation, challenge and new application in sensors of its film electrode: A review[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 2017, 55(7): 1121-1150.
- [36] 孙雅洲, 梁迎春, 程凯. 微米和中间尺度机械制造[J]. *机械工程学报*, 2004, 40(5): 1-6.
Sun Yazhou, Liang Yingchun, Cheng Kai. Micro-scale and meso-scale mechanical manufacturing[J]. *Chinese Mechanical Engineering*, 2004, 40(5): 1-6.
- [37] Yang H, Pan C, Chou M. Ultra-fine machining tool/mods by liga technology[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2001, 11(2): 94-99.
- [38] Weck M, Fischer S, Vos M. Fabrication of microcomponents using ultraprecision machine tools[J]. *Nanotechnology*, 1997, 8(3): 145-148.
- [39] Zheng X, Lee H, Weisgraber T. et al. Ultralight ultrastiff mechanical metamaterials[J]. *Science*, 2014, 344(6190): 1373-1377.
- [40] Zheng X, Smith W, Jackson J. et al. Multiscale metallic metamaterials [J]. *Nature Material*, 2016, 15(10): 1100-1106.
- [41] Wu Lingling, Tian Xiaoyong, Ma Huifeng. et al. Broadband flattened luneburg lens with ultra-wide angle based on a liquid medium[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(7): 074103.
- [42] 田小永, 尹丽仙, 李涤尘. 三维超材料制造技术现状与趋势[J]. *光电工程*, 2017, 44(1): 69-76.
Tian Xiaoyong, Yin Lixian, Li Dichen. Current situation and trend of fabrication technologies for three-dimensional metamaterials[J]. *Opto-*

- Electronics Engineering, 2017, 44(1): 69–76.
- [43] Wang X, Guo Q, Cai X, et al. Initiator-integrated 3D printing enables the formation of complex metallic architectures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2583–2587.
- [44] Kotz F, Arnold K, Bauer W. et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass[J]. Nature, 2017, 544(7650): 337–339.
- [45] Eckel Z, Zhou C, Martin J. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. Science, 2016, 351(6268): 58–62.
- [46] Duoss E, Weisgraber T, Hearon K. et al. Three-dimensional printing of elastomeric, cellular architectures with negative stiffness[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(31): 4905–4913.
- [47] Lü J, Gong Z, He Z. et al. 3D Printing of mechanically durable superhydrophobic porous membrane for oil–water separation[J]. Journal of Material Chemistry A, 2017(5): 12435–12444.
- [48] Sun K, Wei T, Ahn B. et al. 3D printing of interdigitated Li-ion micro-battery architectures[J]. Advanced Materials, 2013, 25(33): 4539–4543.
- [49] Raney J, Lewis J. Printing mesoscale architectures[J]. MRS Bulletin, 2015, 40(11): 943–950.
- [50] Nguyen D, Meyers C, Yee T. et al. 3D-printed transparent glass[J]. Advanced Materials, 2017, 29(26): 1701181.
- [51] Lind J, Busbee T, Valentine A. et al. Instrumented cardiac microphysiological devices via multimaterial three-dimensional printing[J]. Nature Materials, 2017, 16(3): 303–308.

Additive manufacturing: Printed electronics and 3D printing technologies

LIU Lei¹, LIU Yu², ZHANG Jie³

1. China Center for Modernization Research, Chinese Academy of Sciences; University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China
3. Changzhou Institute of Printed Electronics Industry Ltd., Changzhou 213000, China

Abstract As part of intelligent manufacturing drive, the additive manufacturing has attracted much attention from scientific community and industry. The processes used in printed electronics and 3D printing are typical examples of additive manufacturing. In this article, a review is given for the printed electronics and 3D printing technology development history and status, with emphases on additive processes. After giving the examples of printable device structure and functional performance in electronics and optoelectronics devices, the requirements of the functional materials and additive manufacturing process optimization are introduced for manufacturing ability and better device performance. It is pointed out that the system optimization involving both production process and materials can accelerate the industry application of additive manufacturing to realize the national intelligent manufacturing initiative of made in China 2025.

Keywords additive manufacturing; printed electronics; 3D printing; functional materials; functional inks

(责任编辑 傅雪)