

·科技评论·

柔性瞬态电子器件加工新技术： 低成本制造可降解电路成为可能

可降解电子是一种新型的电子器件,由可降解的电子材料组成,在生理溶液或者环境溶液中能以可控的速率完全溶解、消失,安全被人体或者环境吸收。可降解电子在环保和健康医疗方面有着重要的应用。例如,可降解电子可作为传感器植入人体,检测温度、pH值、血压等重要的生理体征信息,完成短期监测任务后可安全地被人体吸收,从而避免二次手术移除器件,减轻病人负担,减少二次手术所带来的潜在感染风险。可降解电子亦可用于制备电子消费品和环境检测器,完成任务后可安全地在环境中降解消失,绿色环保,节约回收所需的人力物力财力。可降解电子主要由4部分核心材料组成:半导体、介质、金属导线以及高分子聚合物基底材料,通过新型的微纳制备工艺整合材料,实现功能性器件。目前,高性能的可降解电子以硅基薄膜器件为主,以单晶硅薄膜作为半导体材料。常用的可降解介质材料包括二氧化硅、氧化镁、氮化硅等,常用的可降解金属导线材料包括镁、锌、铁、铜等,结合多种商用的可降解聚合物基底(聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚己内酯、各种蛋白、纤维素等),即可实现能在水溶液中完全降解的薄膜器件(功能材料厚度小于 $2\ \mu\text{m}$,基底材料厚度小于 $100\ \mu\text{m}$)。在已具备高性能电子材料的前提下,可降解器件的制备工艺是制约大规模批量化生产可降解电子的关键瓶颈。由于可降解材料,尤其是基底材料,对工艺温度(一般需低于 40°C)、溶剂(酒精、丙酮等)、以及水溶液敏感,目前仍需要使用比较复杂繁琐的制备技术。例如,需通过转印工艺将高性能的单晶硅薄膜从硅晶圆片上转移到较为稳定的中转基底,完成介质材料和金属材料的沉积后,再通过二次转印工艺将器件转移到最终的可降解聚合物基底上,最后还需使用干法刻蚀工艺将不可降解的中转基底、支撑材料去除。整个制备过程涉及多次转移以及光刻工艺,成功率较低。且依赖

高真空环境下的化学、物理气相沉积工艺来实现介质材料以及金属导线材料的蒸镀,存在高成本、低速率的缺点,尤其在制备较大厚度(微米级别)的射频天线电路时,具有很大的局限性。

近期,天津大学精仪学院生物微流体和柔性电子实验室黄显团队首次提出了新型的打印工艺,通过光脉冲烧结以及激光烧结的方法,可实现快速、低成本的可降解金属电路图案的打印,相关研究成果在线发表在电子和材料领域国际权威学术刊物《Small》和《Advanced Materials》上。打印所使用的“墨水”由生物相容性较好的锌金属纳米颗粒组成,研究者以聚乙烯吡咯烷酮做为溶剂,通过球磨的方式获得锌纳米颗粒。聚乙烯吡咯烷酮溶剂的存在可较好地维持锌纳米颗粒的分散性从而防止锌纳米颗粒的团聚。通过巧妙地引入微秒级别的快速光脉冲烧结方法,研究者可迅速地实现锌纳米颗粒的烧结,同时不引起基底材料温度的升高。烧结而成的锌金属导线具有较高的导电率,约为 $4\times 10^4\ \text{S/m}$ 。结合特定的掩膜,即可实现在羧甲基纤维素钠可降解基底上直接印刷、烧结金属电路图案。基于同样的“墨水”,黄显教授团队进一步研发了激光烧结工艺,通过蒸发-沉积的方式,巧妙地绕开了锌纳米颗粒表面氧化物所带来的纳米尺度烧结的困难。在透明玻璃上印刷一层锌纳米颗粒,随后将涂覆有纳米颗粒侧的玻璃盖在可降解基底上,通过快速激光扫描,即可在非真空环境中实现锌导线图案在可降解基底上的制备。打印的锌导线导电率进一步提高到 $10^6\ \text{S/m}$,可实现亚微米级的厚度以及 $40\ \mu\text{m}$ 左右的线宽。基于此激光烧结技术,研究团队展示了锌导线制备的压力传感器,性能优异,且能在水溶液中完全降解。

这项新型打印工艺,实现了快速、低成本的可降解金属电路图案印刷,为日后批量化、大规模生产可降解电子器件奠定了极其重要的基础。该新型的打印

工艺非常适用于需要较大导线厚度的射频天线电路、多层电路层与层之间的连接,不同种类器件与器件之间的连接,以及低集成度的无源器件等。

目前,该打印技术所制备的锌导线线宽(微米级)与光刻技术制备的导线线宽(纳米级)仍有一定的差距,还有较大提升的空间。在金属导线的沉积速度方面,光脉冲及激光脉冲烧结方法在厚度方向上具有非常快的速率($10^4\sim 10^7\ \text{nm/s}$),能在较短的时间内实现较大厚度金属导线的快速烧结,相对于真空化学、物理气相沉积工艺($0.5\sim 5\ \text{nm/s}$),具有很大的优势。而在整个图案的成型速度上,真空化学、物理气相沉积工艺则可同时完成整个金属图案的制备,而激光脉冲烧结技术会受到其扫描速度的制约($800\ \text{mm/s}$),速度过快会影响所打印导线的导电率,因此还存在提高的空间。为了进一步扩展打印可降解电子器件的种类,发展多样性电子材料的打印技术也是未来的一个方向。除了金属导线材料,介质材料和功能性半导体材料亦是电子器件的核心组成部分,若能实现打印,将极大提升光脉冲、激光烧结打印技术的适用面。将打印工艺与已有的转印技术相结合,是快速实现高性能可降解有源电子器件的可行方案之一。通过转印技术将高迁移率的单晶硅薄膜半导体材料转移到可降解聚合物基底上,再通过打印工艺实现金属和介质材料图案,可快速实现更多样化的多功能电子器件。如能更进一步寻找到高性能的可打印半导体材料,实现器件的全打印化,则可进一步拓展可降解电子的功能,提高制备效率,最终实现植入式、绿色环保的可降解电子的量产。

文/尹斓

作者简介:清华大学材料学院助理教授,入选2015年第十一批“千人计划”青年人才。

(责任编辑 刘志远)