

液态金属物质科学与技术研究丛书

液态金属印刷电子学

刘 静 王 倩 著

LIQUID METAL

 上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

液态金属印刷电子学 / 刘静, 王倩著. —上海:
上海科学技术出版社, 2019. 1

(液态金属物质科学与技术研究丛书)

ISBN 978-7-5478-4219-5

I. ①液... II. ①刘... ②王... III. ①新材料应用—
研究 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 233459 号

液态金属印刷电子学

刘 静 王 倩 著

上海世纪出版(集团)有限公司 出版、发行
上 海 科 学 技 术 出 版 社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235 www.sstp.cn)

印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17.5

字数 290 千字

2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5478-4219-5/TB·8

定价: 148.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题, 请向工厂联系调换

序

液态金属如镓基、铋基合金等是一大类物理化学性质十分独特的新兴功能材料,常温下呈液态,具有沸点高、导电性强、热导率高、安全无毒等属性,并具备常规高熔点金属材料所没有的低熔点特性,其熔融状态下的塑形能力更为快捷打造不同形态的功能电子器件创造了条件。然而,由于国内外学术界以往在此方面研究的缺失,致使液态金属蕴藏着的诸多新奇的物理、化学乃至生物学特性长期鲜为人知,应用更无从谈起。这种境况直到近年才逐步得到改观,相应突破为众多新兴学科前沿的发展提供了十分重要的启示和极为丰富的研究空间,正在催生出一系列战略性新兴产业,将有助于推动国家尖端科技水平的提高乃至人类社会物质文明的进步。

早在 2001 年前后,时任中国科学院理化技术研究所研究员的刘静博士就敏锐地意识到液态金属研究的重大价值,他带领团队围绕当时在国内外均未触及的液态金属芯片冷却展开基础与应用探索,以后又开辟出系列新的研究方向,他在清华大学创建的实验室随后也取得众多可喜成果。这些工作涉及液态金属芯片冷却、先进能源、印刷电子与 3D 打印、生命健康以及柔性智能机器等十分宽广的领域。经过十多年坚持不懈的努力,由刘静教授带领的中国科学院理化技术研究所与清华大学联合实验室在世界上率先发现了液态金属诸多有着重要科学意义的基础现象和效应,发明了一系列底层核心技术和装备,建立了相应学科的理论与技术体系,系列工作成为领域发展开端,成果在国内外业界产生了持续广泛的影响。

当前,随着国内外众多实验室和工业界研发机构的纷纷介入,液态金属研究已从最初的冷门发展成当前备受国际瞩目的战略性新兴科技前沿和热点,科学及产业价值日益显著。可以说,一场研究与技术应用的大幕已然拉开。毫无疑问,液态金属自身蕴藏着十分丰富的物质科学属性,是一个基础探索与实际应用交相辉映、极具发展前景的重大科学领域。然而,遗憾的是,国内外学术界迄今在此领域却缺乏相应的系统性著述,这在很大程度上制约了研究与应用的开展。

为此,作为国际常温液态金属物质科学领域的先行者和开拓者,刘静教授及其合作者基于实验室十七八年来的研究积淀和第一手资料,从液态金属学科发展的角度出发,系统而深入地提炼和总结了液态金属物质科学前沿涌现出的代表性基础发现和重要进展,形成了本套丛书,这是十分及时而富有现实意义的。

《液态金属物质科学与技术研究丛书》的每一本著作均系国内外该领域内的首次尝试,学术内容崭新独到,所涉及的学科领域跨度大,基本涵盖了液态金属近年来衍生出来的代表性科学与应用技术主题,具有十分重要的科学意义和实际参考价值。丛书的出版填补了国内外相应著作的空白,将有助于学术界和工业界快速了解液态金属前沿研究概况,为进一步工作的开展和有关技术成果的普及应用打下基础。为此,我很乐意向读者推荐这套丛书。

周 远

中国科学院院士

中国科学院理化技术研究所研究员

前 言

电子器件是现代社会的基石。传统的电子加工从基底材料制备,到形成互连所需要的薄膜沉积、刻蚀、封装等,涉及工艺及步骤繁多,需要消耗大量原料、水、气及电力能源。实现不受空间和成本限制的电子电路直接制造是全球科学界与工业界的梦想,但存在巨大挑战,其中既有设备硬件的限制,也有来自高性能电子墨水的限制,更受到固有理论框架的制约。近年来兴起的印刷电子技术,旨在通过印刷方式在各种基材上制造出功能各异的电子电路,由此打开了一个全新的先进制造领域,有望重塑电子工程产业。此类方法本质上是一种“增材”工艺,超越了传统的集成电路制造思想,既可避免使用腐蚀工艺,实现绿色环保,又可节约大量原料。然而,在经过多年发展的印刷电子学体系中,仍存在电子墨水配制工艺复杂、电阻率高、导线形成需要借助繁复的化学反应实现、器件成型固化温度高、可靠性偏低、使用寿命短等缺憾。

为解决长期制约印刷电子学面临的理论与技术瓶颈,笔者实验室基于多年来在室温液态金属领域的研究积淀和深入探索,于国内外首次原则性地提出了不同于传统的液态金属印刷电子学思想,其通过组分各异的液态金属或其合金墨水,可在各种基底上直接打印出所需要的导体、导线乃至各种功能电子器件、传感器及集成电路等。这种在学术上被命名为 DREAM-Ink(direct printing of electronics based on alloy and metal ink,也取“梦之墨”之意)的电子器件制造理念,促成了从墨水材料到打印基底、印刷技术与装备等全新理论与技术体系的综合突破,被认为有望改变传统电子及集成电路制造规则,促成了新兴电子工程学的出现,其所见即所得的电子直写模式为发展普惠型电子制造技术、重塑个性化电子提供了变革性途径,且具有快速、绿色、低成本的优势,已展示出广泛的应用潜力。

经过近 10 年时间持续不断的努力,笔者实验室建立了液态金属功能电子墨水的制备方法,系统发展出一系列可适应从一维、二维到任意固体表面的液态金属打印方法和原理。相应技术除了可显著降低传统电子制造模式中的材料成本、制造成本和时间成本外,还扩展了以往技术不易甚至无法实现的电子

制造范畴。比如,笔者实验室基于所发现的金属流体与不同基底间的润湿机制,提出并证实了可在任意固体材质和表面上直接制造电子电路的液态金属喷墨打印方法,从而使得“树叶也可变身电路板”,该技术一度入选“Top IT Story”,业界对此配发的评论是,“围绕在不同表面打印电路的竞赛可以终结了”。多年来,笔者实验室开展的系列研究的原创性和领先性有幸得到了国内外持续广泛的重视和认可,诸多成果先后被数百家国际科学杂志、新闻媒体和专业网站诸如 *MIT Technology Review*、*IEEE Spectrum*、*ASME Today*、*Phys.org*、*Chemistry World*、*National Geographic*、*Geek*、*Fox News*、*CCTV* 等专题评介。业界普遍认为:“找到室温下直接制造电子的方法,就意味着打开了极为广阔的应用领域乃至通过家用打印机制造电子器件的大门。”这些工作打破了个人电子制造技术瓶颈和壁垒,使得在低成本下快速、随意地制作电子电路特别是柔性电子器件成为现实,预示着电子制造正逐步走向平民化。

在研究液态金属印刷电子学基本问题的同时,笔者实验室多年来还始终不断努力将有关理论推向实际应用,先后发明并研制出一系列液态金属电子直写与打印装备,特别是于 2013 年推出世界首台全自动液态金属桌面电子电路打印机,以及首台具有普适意义的液态金属喷墨打印机,攻克了相应设备在通向实用化道路中的一系列关键科学与技术问题。部分产品还应邀参展 2014 年、2015 年上海国际工业博览会,2015 年中国-南亚博览会,2015 年国家科技战略座谈会,引发了重大反响和关注。2014 年,液态金属桌面电子电路打印机获提名“两院院士评选 2014 年中国十大科技进展新闻”,中国工程院为此专门来函,认为:“成果对该领域工程科技发展将起到巨大的推动作用”;2015 年 7 月,这一原创性发明入围素有国际科技界创新“奥斯卡”奖之称的“R&D 100 Award”最终名单,后又于 2016 年入选美国《大众科学》(中文版) T100 创新奖。综合各种打印技术成果在内的液态金属电子增材制造技术入选 2015 年中关村十大科技创新成果。这一系列来自工业界、学术界及社会的认可,反映出液态金属印刷电子学的价值正日益显现。而当前国际上该领域的进展,尚主要处于原理性探索和论文发表阶段。

众所周知,增材制造技术被普遍认为是“第三次工业革命”的重要引擎和核心推动力,相应研发近年来引起世界各国工业界和政府高度重视,如美国启动了旨在打造全球竞争新优势的增材制造国家计划,并于 2016 年斥资 1.71 亿美元实施了一项混合柔性电子项目,欧洲则力求通过实施工业 4.0 确保对新一轮工业革命的掌控,中国也已提出“制造 2025”的宏伟蓝图,这些均为波及全球的国家战略。作为最终有望普及到个人应用层面的电子增材制造工具,

液态金属印刷电子学属于先进制造领域的变革性技术,高度贴合了当前及今后个性化电子快速制造与功能器件直接打印的需求,可望催生出一系列超越传统理念的电子工程学技术,显著提速电子工业与制造业革新的步伐,成为未来制造产业的制高点。

鉴于液态金属印刷电子学显而易见的意义,同时考虑到国内外较缺乏相关著作,我们深感有必要将这一领域的基本原理、方法和应用情况及时传达给业界,以期有效引导和集合各方力量,共同促成新兴电子制造科学技术的进步,从而更好地推动社会进步。限于精力,本书不求穷尽液态金属印刷电子学领域全貌,主要介绍笔者实验室在结合全球印刷电子领域内的关键科学和技术需求为导向开展的工作,系统阐述液态金属印刷电子学的基本理论与技术体系,以及典型的应用问题。本书写作启动于2016年,但由于中间大量研究和各种事务,导致成稿过程断断续续,在本书即将付印之际,我们也欣喜地注意到近期特别是自2018年初以来,国际上围绕液态金属电子学发表的文章犹如井喷一般,彰显这一新兴领域的活力。笔者也期待今后有机会再版本书时能将有关新成果予以补充进来。

总的说来,本书内容反映的主要是笔者实验室近十年来的工作,同时对国际上涌现出的一些相关典型成果也作了必要介绍。其间,实验室许多同志为此做出了大量贡献,如不完全列出的包括:高云霞、李海燕、郑义、张琴、王磊、桂晗、郭藏燃、国瑞、于洋、何志祝、杨俊、陈柏炜、杨阳、邓中山、饶伟等。实验室有关研究先后得到中国科学院院长基金、中国科学院前沿计划、国家自然科学基金重点基金(No. 91748206)以及北京市科委资助。在此谨一并致谢!

限于时间,加之作者水平有限,本书不足和挂一漏万之处,恳请读者批评指正。

刘 静 王 倩

2018年6月

目录

Contents

序 前 言

第1章	绪论	1
1.1	印刷电子技术	1
1.2	印刷电子材料	2
1.3	印刷过程工艺与设备	4
1.4	液态金属印刷电子技术	5
1.5	本书内容和框架	7
	参考文献	7
第2章	液态金属印刷电子技术概要	12
2.1	引言	12
2.2	液态金属电子电路基础电学效应	13
2.3	液态金属电子墨水	18
2.4	液态金属印刷电子设备	19
2.5	液态金属印刷电子技术带来的影响	20
2.6	小结	21
	参考文献	22
第3章	液态金属印刷电子墨水	24
3.1	引言	24
3.2	液态金属墨水基本典型材料	24
3.3	液态金属墨水制备和改性方法	26
3.4	液态金属墨水特性	30
3.5	液态金属材料基因组计划	34

3.6 小结	35
参考文献	36
第4章 液态金属液滴与基底表面的可打印性	39
4.1 引言	39
4.2 液态金属液滴与基底表面撞击效应	40
4.3 液态金属墨水液滴碰撞柔性材料表面	44
4.4 GaIn _{24.5} 液膜和 GaIn _{24.5} 墨水液膜的对比研究	48
4.5 机理分析	49
4.6 液态金属墨水与常见柔性基底的黏附性	51
4.7 小结	56
参考文献	57
第5章 液态金属电路的封装与擦除	59
5.1 引言	59
5.2 液态金属封装技术	59
5.3 镓基液态金属的擦除方法	63
5.4 各种擦除方法比较	69
5.5 小结	70
参考文献	70
第6章 液态金属电子手写方法	72
6.1 引言	72
6.2 液态金属电子手写笔	72
6.3 液态金属电子手写笔书写理论	75
6.4 液态金属加热手写笔	77
6.5 小结	81
参考文献	82
第7章 液态金属平面打印电子技术	83
7.1 引言	83
7.2 液态金属全自动复合打印设备	84
7.3 液态金属打印电路制造与分析	86
7.4 基于相变转印的液态金属柔性电路制造	93

7.5 小结	105
参考文献	105
第 8 章 液态金属喷墨印刷技术	107
8.1 引言	107
8.2 液态金属雾化喷墨式印刷	107
8.3 适用基底材料及形状	110
8.4 液态金属丝网印刷	113
8.5 喷涂印刷电子线路与器件的打印和测试	118
8.6 小结	122
参考文献	123
第 9 章 液态金属纸上印刷技术	124
9.1 引言	124
9.2 纸基底	124
9.3 GIN 电子墨水	127
9.4 纸上打印设备	133
9.5 纸上印刷电路	136
9.6 小结	136
参考文献	137
第 10 章 电子电路基本元件的液态金属打印	139
10.1 引言	139
10.2 直写式印刷方法	139
10.3 电子元件形貌特征	140
10.4 稳定性测试	143
10.5 纸基 RC 振荡电路的制备	145
10.6 柔性 RFID 电感线圈的制备	146
10.7 小结	151
参考文献	152
第 11 章 功能柔性电子器件液态金属打印	153
11.1 引言	153
11.2 液态金属拉伸变阻器	153

11.3	调频调幅收音机制作	158
11.4	LED 显示器	160
11.5	液态金属透明导电薄膜	163
11.6	液态金属柔性温度检测模块.....	167
11.7	小结	171
	参考文献	172
第 12 章	液态金属传感器与执行器直接打印技术	174
12.1	引言	174
12.2	液态金属热电偶	174
12.3	液态金属血糖传感器	185
12.4	液态金属可拉伸电容传感器.....	189
12.5	可印刷式液态金属触发型弹性膜电致执行器	193
12.6	小结	196
	参考文献	197
第 13 章	液态金属直写式能量捕获器	199
13.1	引言	199
13.2	热电材料性能评价指标	200
13.3	直写式液-固热电偶热量捕获器性能	201
13.4	直写式液-液热电偶热量捕获器性能	204
13.5	实用化液态金属直写式热电发生器的研制及应用.....	207
13.6	小结	213
	参考文献	213
第 14 章	液态金属皮肤印刷电子学	216
14.1	引言	216
14.2	液态金属生物电极	218
14.3	液态金属皮肤电子印刷技术.....	222
14.4	液态金属在皮肤上的电诱导重组现象	225
14.5	小结	231
	参考文献	232

第 15 章	液态金属印刷式可穿戴电子	234
15.1	引言	234
15.2	液态金属在织物基底上的性能分析	235
15.3	织物上液态金属电路的制作	239
15.4	织物电路的封装技术	241
15.5	织物电路的具体应用及耐洗性测试	245
15.6	基于液态金属的电加热服装	247
15.7	小结	252
	参考文献	253
第 16 章	液态金属印刷电子艺术	254
16.1	引言	254
16.2	液态金属智能家居	254
16.3	其他液态金属艺术创意	256
16.4	液态金属表面着色及彩色印刷电子学	258
16.5	小结	260
	参考文献	261
索引		263

第1章

绪论

1.1 印刷电子技术

在现代电子工业中,集成电路是几乎所有电子器件的基础。传统的电子制造技术——硅基微电子集成电路的制造技术,自20世纪60年代问世便得到了巨大发展,目前已成为极其复杂的技术领域。从单晶硅基底材料制备,到在硅单晶上形成晶体管与互连线所需的薄膜沉积、光刻、刻蚀、封装等,硅基微电子集成电路制造技术涉及工艺步骤多达数百道,并需要消耗大量原料、水、气以及其他能源^[1]。此外,传统电子制造技术中存在的处理温度高、原料浪费严重、有毒腐蚀废液污染环境等问题也日益引起人们的关注。而且,传统电子器件一般使用刚性印刷电路板技术,延展性较差,也在一定程度上限制了其应用领域。为此,柔性电子技术的出现,可将相应器件建立在柔性基底上,使其具有刚性电路板所不具备的延展性和柔韧性,在不影响性能的情况下实现弯曲和伸展,打开了柔性电子技术广阔的应用前景,标志着电子工业进入一个新的时代。

柔性电子技术相比于传统电子技术的优势主要体现在^[2-4]:(1) 柔性电子器件的材料密度更小,可显著减轻重量;(2) 由于自身具有柔性,可采用卷到卷的连续沉积工艺制造,显著降低生产成本;(3) 柔性电子易于卷曲或折叠,方便携带和使用;(4) 可用生物相容性较好的柔性材料作为基底,方便用于任意形状表面,包括与生物机体实现无缝贴合,在发展可穿戴或可植入电子器件方面优势明显。

然而,现有的柔性电子也面临许多重大技术挑战。典型的柔性基底如塑料及其他高分子基底一般不能承受高温^[5],如聚对苯二甲酸乙二醇酯的处理温度不能超过150℃^[6]。同样,需要高温处理的电子单元如非晶硅也不适合用于柔性基底^[7]。

“印刷电子”在这种背景下被提出,应用该策略,电子器件的加工可简化为两步:印刷和固化。因低成本的制造工艺,印刷电子技术正被尝试用于各类消费电子上,如电子标签、集成电路、光伏电池、有机发光二极管等。所采用的印刷方法有纳米压印^[8]、丝网印刷^[9]、凹版印刷,平版印刷和喷墨打印^[10-13]等。柔性电子工业的发展得到了大力推动。

新型印刷电子技术将印刷术与电子技术相结合,以导电油墨替代传统油墨,通过印刷的方式在各种基材上直接印制出功能各异的电子电路及元器件,开辟了一个全新的技术领域^[14]。从原理上讲,基于直接印刷方式形成电路图案在本质上属于一种类似于微纳米加工技术中的“加成”(additive)工艺^[15],不同于传统集成电路的“去除”(subtractive)方式,这样既可避免使用腐蚀工艺,实现绿色环保,又可节约大量原料。

印刷电子技术区别于传统硅集成电路制造技术的特点在于^[14]:(1) 电子材料是通过加成(沉积)方法构筑电子器件;(2) 电子器件的功能不依赖于基底材料。前者使电子器件的直接印刷成为可能,后者则使各种非硅基底材料特别是柔性薄膜基底材料的应用成为可能。也因如此,印刷电子产品的成本可以显著降低。在印刷电子领域,墨水材料和工艺设备是其中的核心要素^[16]。

1.2 印刷电子材料

电子器件之所以能够以印刷方式制作,关键在于墨水材料。印刷电子材料是指具有导电、介电或半导体性质的电子材料,根据材质属性主要分为有机与无机材料^[14,16]。印刷电子中典型的导电墨水通常分为三类:碳系、高分子及金属导电墨水,然而它们在打印后仍需借助高温后处理工艺,以进一步提升打印物、墨水的电导率及运行可靠性,步骤稍显繁琐;且由于相应纳米材料及墨水的配制较为复杂,也增加了使用的成本。表 1.1 列出了一些典型材料的电导率范围。

表 1.1 材料电导率范围^[14]

材 料	电导率(S/cm)	典 型 代 表
绝缘体	$<10^{-10}$	石英、聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯
半导体	$10^{-10} \sim 10^2$	硅、锗、聚乙炔
导 体	$10^2 \sim 10^8$	汞、银、铜、石墨
超导体	$>10^8$	铌(9.2 K)、铌铝锆合金(23.3 K)、聚氮硫(0.26 K)

1.2.1 有机印刷电子材料

按照材料的电学性能,有机印刷电子材料^[17]可分为导体、半导体及电介质材料(绝缘体)。

1. 有机导体材料

此类材料主要是导电高分子材料。根据结构特征和导电机理,其又可分为两类^[14,16]:(1)复合型。通过在目标材料中加入导电性填料来制备,如导电橡胶、导电涂料、导电黏合胶等。(2)结构型。主要通过化学合成等方法制备,如电子导电聚合物、离子导电聚合物等。

2. 有机半导体材料

此类材料的电导率、载流子迁移率和能带间隙等,有着许多不同于无机半导体材料的特点^[14,16],例如:(1)有机化合物种类多,因而为有机半导体材料的选择提供了丰富资源。(2)可选择完全不同于无机器件的加工手段,如分子自组装、成膜等,工艺简单,成本低廉。(3)能够与柔性基底相兼容,易于实现大面积印刷。

3. 有机介电材料

介电材料主要用于构成晶体管半导体层与金属电极之间的绝缘层,在电子器件中也至关重要^[14,16]。有机介电材料在柔性电子应用中有着极大的发展潜力。典型材料有聚甲基丙烯酸甲酯^[18]、聚酰亚胺^[19]、聚乙烯苯酚^[20]、聚苯乙烯^[21]、聚乙烯醇^[22]、苯并环丁烯^[23]等。

1.2.2 无机印刷电子材料

虽然有机电子材料在导电性、材料稳定性、可印刷性等方面有了巨大发展,但相比之下,无机电子材料的优势更大^[24]。无机电子材料的电荷迁移率远高于有机电子材料,且较易制成油墨。近几年,由于无机纳米材料(纳米粒子、纳米线、纳米管等)的引入,导致印刷电子得以真正迅速发展起来。

1. 无机导体材料

导体是所有电子器件必不可少的部分^[12,14],典型的可印刷导体材料主要有银浆、铜浆、碳浆等^[25-28]。从体电阻率来讲,最低的金属是银($1.59 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$),其次是铜($1.72 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$),再次是金($2.44 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)^[29]。目前银墨水是最常使用的金属导电墨水,但在印刷后需要进行烘烤和烧结。铜墨水制备工艺比银墨水复杂得多,也需在真空或惰性气氛中烧结^[25],

限制了其进一步使用。其他也有采用碳、石墨烯、镍、铁、铝等实现电子墨水的报道,但都面临着较多的应用瓶颈。

2. 无机半导体材料

一些可溶性硅、锗化合物等半导体材料可作为印刷墨水,但其对水、氧敏感,且合成条件苛刻、价格昂贵,需在惰性气氛或真空条件下高温烧结。其他如硫族化合物除上述条件外,通常需在 H_2S 及 S 等气氛中处理, H_2S 、 S 以及一些硫族化合物本身如 CdS 都是有毒的^[14]。

1.2.3 印刷电子材料墨水化

1. 印刷电子墨水的组成

一般金属墨水包含产生金属的前驱体和溶剂,金属前驱体可以是可溶性金属化合物,也可以是含有金属的颗粒物^[28]。颗粒型墨水和化合物型墨水在成膜或印刷成图案后一般需要通过热处理获得导电性。导电墨水由聚合物基体、导电填料、溶剂和添加物组成,根据导电填料一般可分为两类:有机和无机导电墨水。导电填料主要包括导电金属纳米颗粒(如金^[30]、银^[31]、铜^[32]等)、导电金属、前驱体(有机金属化合物)、碳纳米管^[33]、导电聚合物^[34]、石墨烯、透明电极^[35]、金属氮化物、 GaAs ^[36]、硫属化合物^[37]等。目前,在印刷电子中无机导电墨水比有机导电墨水更常用。

2. 印刷电子墨水的选择

虽然当前用于印刷电子的导电墨水已极大简化了集成电路制作过程,但仍存在不少应用瓶颈^[12,14]。最为关键的是由于加载率的限制及应用过程的复杂性,目前几乎所有的这些方法都还不是真正的直写电子技术。所以,新墨水的研制仍然是目前印刷电子领域最为重要的方向之一^[16]。

1.3 印刷过程工艺与设备

制作集成电路的传统方法一般包括射频溅射^[38]、脉冲激光沉积^[39]、磁控溅射^[6]等,它们或者成本偏高,或者污染环境^[40]。相比之下,印刷电子技术已经朝着简捷环保的电子制造方向迈进,所涉及的过程基本可归结为两个步骤:印刷和固化。工业界也正在对应地发展合适的工艺与设备。

1.3.1 印刷工艺

现有印刷技术可分为接触印版法或非接触印刷法两大类^[14]。前者包括胶

版印刷^[23,41]、凹版印刷^[42]和丝网印刷^[43],通过图案转移模板将油墨转移到基底上;后者则包括喷墨等印刷技术。不同印刷方法对墨水物理性质的要求也不同。

1.3.2 印刷设备

各种印刷工艺均有其对应的印刷设备。更接近直写的印刷设备主要有以下几类^[14]:(1)非接触型喷墨打印^[44],已用于制作晶体管、光伏电池、天线、传感器、OLEDs、PCBs等元件和设备。(2)非接触式喷雾打印,已用于制造有机薄膜晶体管(OTFTs)^[45]、太阳能电池^[46]和其他电子设备^[47],其主要由载体(如 N_2)携带液滴喷雾实现印刷^[48]。(3)微笔技术,基于笔头内液体流动实现直写的技术^[48]。(4)刷漆成膜方法,借助纤维材质笔刷将功能层涂刷于基底,可用于制作有机太阳能电池^[49]。

总的说来,印刷电子是一个复杂的领域,对材料质量、墨水、打印机和设备都有高标准要求。当前,学术界已经对包括有机和无机电子墨水在内的各种新型墨水进行了大量研究,攻克了许多基础性问题,但仍有不少问题悬而未决^[14]。比如,有机导电墨水的电学性能较差以及无机导电墨水制备工艺复杂等。毫无疑问,高性能墨水是印刷电子技术最为关键的环节之一,决定了打印设备的研制及印刷质量的保障。

1.4 液态金属印刷电子技术

增材或称加成制造技术被普遍认为是“第三次工业革命”的重要引擎和核心推动力^[50]。近年来,相应研发已密集引起世界各国工业界和政府广泛重视,如美国就启动了旨在打造全球竞争新优势的增材制造国家计划,欧洲则力求通过实施工业4.0确保对新一轮工业革命的掌控,中国也已提出“制造2025”的宏伟蓝图,这些均为波及全球的国家战略。如前所述的印刷电子就是一大类旨在制造功能器件的先进增材制造,其核心在于发展高性能电子墨水及对应的材料体系、设备体系和应用技术体系,液态金属印刷电子学的出现可以说是应运而生。

液态金属指的是一大类物理化学行为十分独特的新兴功能材料(典型代表如镓基合金、铋基合金等)^[51],常温下呈液态,具有沸点高、导电性强、热导率高等属性^[52,53],制造工艺不需要高温冶炼^[54],环保无毒,并蕴藏着诸多以往从