

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.016

基于微喷技术打印高分辨率的柔性电路

金文涛¹, 孙怀远², 王书平³, 尧宛辰¹

(1. 上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093; 2. 上海健康医学院, 上海 201318; 3. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 柔性电路的制作是柔性集成电路制作的前提条件, 如何在低成本、高效率的条件下完成电路制备的工艺流程一直被优化和探寻。通过将微喷技术和传统的镀铜方法相结合的模式, 在基体制造催化点实现铜线的依附, 完成柔性电路的制备。这种方法可以极大地降低耗材, 避免墨水与基体接触产生污染, 效率很高。同时解决了较为常见的打印结合力不强的问题。具体流程中包括了对聚酰亚胺薄膜预处理。其次使用微喷技术, 将硝酸银墨水以按滴喷墨的方式绘制电路图形, 最后将薄膜放入镀铜液中进行置换反应生成铜线。所成型的电路可以代替普通线路接替在电路中正常运作。同时对影响阻值变化的不同参数(溶液浓度、温度、时间等)进行研究。

关键词: 微喷; 柔性电路; 镀铜; 聚酰亚胺

中图分类号: TN41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0082-05

Printing High Resolution Flexible Circuit based on Micro-Jet

Jin Wentao¹, Sun Huaiyuan², Wang Shuping³, Yao Wanchen¹

(1. School of Medical Instrumentation and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2.

Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China; 3.

Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract : The manufacture of flexible circuit is the first step for the manufacture of flexible integrated circuit. How to complete the manufacture of circuit between the condition of low cost and high efficiency has been optimized and explored. By combining micro-jet with traditional copper plating method, the copper wire could be attached to the substrate at the catalytic point, and the flexible circuit could be prepared. This method could greatly reduce consumable material, avoid ink and matrix contact pollution, and it has high efficiency. At the same time, the problem of weak binding force was solved. The specific process includes the pre-treatment of polyimide film. Secondly, micro-jet was used to draw circuit diagram of silver nitrate ink in the manner of drip inkjet. Finally, the film was put into the copper plating solution for substitution reaction to generate copper wire. The formed circuit could replace the ordinary circuit to take over the normal operation in the circuit. At the same time, different parameters (solution concentration, temperature, time, etc.) which affect the change of resistance value were studied.

Keywords : micro-jet ; flexible circuit ; copper plating method ; polyimide

柔性电子器件是一种在弯曲、折叠甚至拉伸变形的过程中, 仍然保持正常使用功能的电子器件。可以完成在传统 PCB 电路无法完全满足的一些领域的应用, 如可穿戴设备^[5]。人工皮肤柔软度的电路出现能够一定程度上适应不同工作环境, 满足客户对设备形变的需求。因此关于柔性电路的制作在学术界和工业界引起了较高的关注^[1-2]。

微喷技术是一种利用计算机辅助绘图程序将

极小的微滴直接打印在基体上的数字非接触打印技术, 其作为一种新型的金属图案生产工艺具有很大的潜力, 受到了人们的特别关注。微喷技术的优势由微米级的喷嘴和精确的喷墨系统所构成。通过喷头内部的换能器产生体积变化, 导致在腔体内液体产生压力波, 压力波传到喷嘴孔处转变为流体速度, 使微滴从喷嘴喷出^[3-4]。该技术不仅具有易于大规模生产, 成本低, 灵活性等特点, 高精度的定位和高

通讯作者: 孙怀远, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要研究药物微喷射技术、精密仪器及机械 E-mail : sunhy@sumhs.edu.cn

收稿日期: 2019-06-12

引用格式: 金文涛, 孙怀远, 王书平, 等. 基于微喷技术打印高分辨率的柔性电路 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9) : 82-86.

Jin Wentao, Sun Huaiyuan, Wang Shuping, et al. Printing high resolution flexible circuit based on micro-jet[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9) : 82-86.

分辨率的图形打印也使此技术备受青睐^[5]。同时微喷技术制作柔性电子器件^[6-8]在微电子工业中也正在受到广泛应用和研究。

运用微喷技术制作高分辨率的柔性电路具有无接触、耗材少、效率高、增材制造的优势。微喷技术制造电路的关键在于导电墨水的选择,目前导电墨水分为两个大的研究方向,金属纳米导电墨水和非金属纳米导电墨水^[9-10]。金属纳米颗粒印制在基板上后以球体间的点接触为主,电子传递途径不够充分,故需要对印制涂层进行热处理工艺——烧结。虽然可通过烧结降低阻值,但无法保证打印图形与基体的结合力,烧结温度和基体最高承受温度之间也会出现矛盾的情况^[11]。同时昂贵的墨水价格和结合力的问题也是研究难点之一。非金属导电墨水通过在基体制造催化点,来保证电线的结合力和优良的电阻率^[6,12]。这种类型的技术虽然操作工序较多,但价格和效果均优于目前的导电墨水。如2011年Chen Wending^[11]开始尝试在PET上制造镍线,另外也出现了在相纸上制作银电线的研究^[12-13]。

为保证结合力,同时寻找更低廉的材料和方案,笔者将传统的镀铜方法与微喷技术相结合,制造出成本低、效率高实用性强的柔性铜线。化学镀是一种可在不改变材料基体的性能,表面获得具有多种功能膜层的技术。利用喷墨打印机可在表面特定位置产生催化位点,形成有效图形。一般,非金属的镀膜工艺的关键是基体表面导电膜制备和金属镀层与基体的结合力,这均和零件镀前的表面改性相关。本研究中,通过除油、表面粗化、化学粗化的工艺过程,对聚酰亚胺薄膜表面进行改性后再进行图形打印,并通过镀层结合力测验,来确认镀铜的结合力。

同样,印刷图案的形态取决于两个关键因素。一是油墨的特性,包括浓度和表面张力。由于打印时喷涂的微滴过小(30~50 μm),影响反应速度、反应面积等各方面,导致与传统化学镀铜相比,参数产生极大差别。另一种是打印参数,比如具有代表性的电压参数、液滴喷射间距、喷射液滴的体积和移动速度^[14-15]。实验中研究了电压、液滴间距等打印参数对图形形成的影响,以及电镀时间对图形分辨率的影响。为该集成技术制作高分辨率图像提供了必要的信息。

1 实验方法

1.1 原材料

氢氧化钠、甲醇(99.8%)、硫酸铜、甲醛(37%水

溶液)、硝酸银溶液(1 mol/L)、酒石酸钾钠:分析纯,市售;

聚酰亚胺:200 μm厚,东莞市美鑫绝缘材料有限公司。

1.2 仪器及设备

微喷设备:jetlab4型,喷头型号mj-at-01-30-8MX,喷嘴直径30 μm,上海睿度光电科技有限公司。

电路制作过程中的试剂配方和浓度比均自行配置,非采购后直接使用。

1.3 聚酰亚胺薄膜预处理

将聚酰亚胺薄膜分割成合适的大小后用清水洗净,晾干后用细砂纸打磨直至磨痕均匀密集地出现在薄膜表面。清水洗净后将其放入甲醇溶液中20 min去油。之后取出用清水洗净,再放入70℃的氢氧化钠溶液(55 g/L)中等候15 min,进行化学粗化。将其取出后,薄膜表面会形成一层薄薄的粘膜,需用去离子水将其洗净。如若粘膜不洗净,可能会使之后打印的电路遇水脱落。

1.4 柔性电路打印

使用自行配置的浓度8 g/L的硝酸银溶液作为导电墨水,对完成预处理的聚酰亚胺薄膜进行图形打印。根据对应设备,需要设定如下喷墨参数:上升沿时间4 μs,正压时间12 μs,下降沿时间4 μs,负压时间15 μs,空载电压0 V,正压60 V,负压-52 V。这些参数控制着喷头喷墨的周期性时间。另外,为了打印高分辨率的电路,需要分别使用10, 12, 15, 18 μs/m 4种速度进行打印,确保墨水可以完全覆盖于所需打印表面。

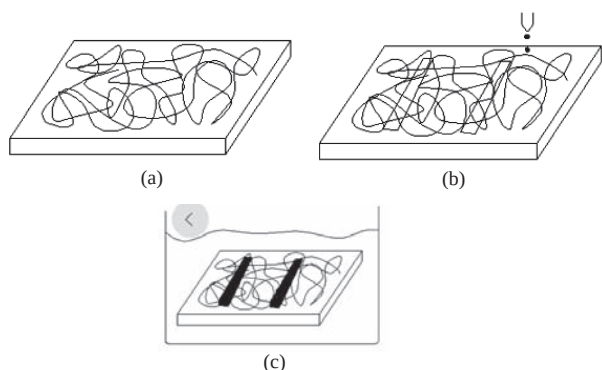
1.5 柔性电路成型

打印完毕后需放入配置好的镀铜液中,在50~60℃的作用下持续2 h。其中镀铜液的配置如下:酒石酸钾钠30 g/L,硫酸铜15 g/L,甲醛2 mol/L。用氢氧化钠来调节镀铜液的pH值,保持在10~11。

完成后使用清水洗净即可。若需要进一步提高导电率,需要放入氮气保护的烘箱或者使用塑料膜将薄膜包覆放置烘箱,在105℃下烘烤10 min即可。之后再行镀锡处理放置铜线氧化。图1为聚酰亚胺薄膜铜线的制备流程图。

2 结果和讨论

微喷制作柔性电路的主要技术原理就是功能膜层的化学沉积。通过这种方法与微喷相结合,不



a—预处理聚酰亚胺膜; b—微喷打印电路;
c—在镀液中进行置换反应

图1 聚酰亚胺薄膜铜线的制备流程图

仅解决了打印图形结合力不牢固的问题,同时也使得化学沉积技术获得了更多形态的应用。打印的柔性电路首先需要满足三种指标检测,在此基础上评判后续的电性能。图2为微喷打印的波形图及电路图。

首先是表面质量的目视检测,其一通过观察镀层上面是否出现针孔、麻点、气泡、斑点、阴阳面以及海绵状树枝状沉积等弊病如图2c所示,一般在配方不合理或者工艺过程处理不当,会出现类似情况。其二是光泽性对比,主要和目前市场上的PCB板线路或者成熟工艺下的镀铜件进行对比,见图2d。光泽在一定程度上也能反映本次打印的效果。完成第一步测试后需要对膜层厚度进行测量。常见的PCB板的电路厚度在 $0.3\ \mu\text{m}$,所以电路制备的铜线厚度也需要向此靠近。实验中使用的是GB 6463提出的质量法。根据公式(1)计算出镀层厚度(δ)。

$$\delta = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

式中: δ ——镀层厚度, μm ;

m ——镀层质量,g;

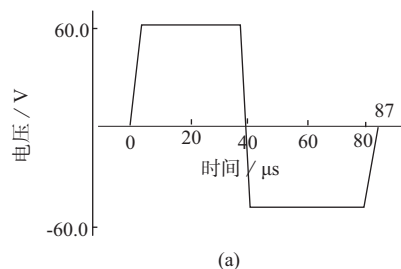
ρ ——镀层密度, g/cm^3 ;

S ——镀层面积, cm^2 。

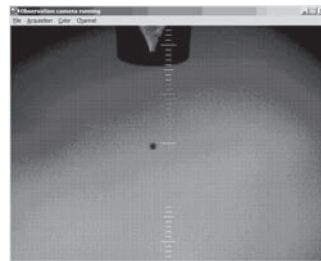
表1 薄膜镀铜前后参数对比

实验数据	镀前薄膜质量	镀后薄膜质量	镀层质量/g
数据1	0.4258	0.4803	0.0545
数据2	0.3061	0.3605	0.0544

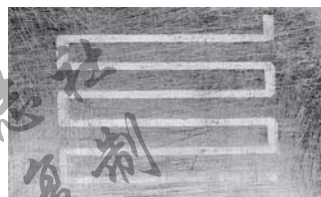
其中,打印电路为一根宽 $1.8\ \text{mm}$,长 $23.4\ \text{cm}$ 的铜线,镀层面积为 $0.029\ \text{cm}^2$,铜层密度为 $8.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。所得镀层的平均厚度为 $0.22\ \mu\text{m}$ 。相比于常规的PCB铜线的厚度 $0.3\ \mu\text{m}$,还是有一定的差距。为了弥补电阻率上的差异,电路的宽度在后续的制



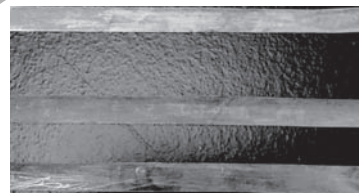
(a)



(b)



(c)



(d)

a—微喷喷射的波形图; b—微滴打印下落情景;

c—微喷打印的铜线电路; d—一般镀铜工艺制备的铜线

图2 微喷打印的波形图及电路图

备为PCB板电路的2倍,通过增大面积的方式减小电阻。最后是镀层结合力的测量,使用了加热热震试验。将材料用水浴的方式加热至 50°C ,然后放入 4°C 的水中极冷来检测表面是否出现气泡。如果在聚酰亚胺的预处理中,没有将氢氧化钠洗净,则很容易出现镀层剥落的现象。

接着测试电阻的优良率相关的参数。从目前的实验可得出,墨水的浓度、打印的分辨率、镀铜液的pH值、镀铜液的反应时间、镀铜液或墨水的放置时间以及烧结时间均会影响到电阻的大小。其中打印分辨率是刚性要求,分辨率较低则会使打印电路直接不可用。必须通过不同的速度进行往复的打印来提高分辨率,若往复次数少于8次,不仅会降低分辨率,同时会影响镀层的厚度。但不同打印速度设置的较接近,均小于 $2\ \mu\text{m}/\text{s}$,打印后会明显地看出

依附的铜不均匀,极大地增加电阻值。在墨水浓度的测试中,分别依次使用了4种浓度的硝酸银墨水为1,5,8,17 g/L。在常规镀铜的一般配方中,硝酸银的墨水浓度为1 g/L即可。但由于微喷打印时滴落的液滴过小见图2b(30~50 μm),使得与薄膜反应消耗过快,最后打印的成品只有半透明状的铜附着在表面上。同样5 g/L时也会不稳定地出现类似成品。而当墨水的浓度过高达到了17 g/L后,薄膜表面没有足够的结合点,导致沉铜时反而阻碍了其反应,最后形成一层薄薄的黑色银在打印表面,擦拭后,薄膜上基本没有铜附着在上面。经最后测试,在8 g/L的浓度下,打印的通电效果最稳定,同时电阻的优良率也最高。经测试,打印一根宽1.8 mm,长23.4 cm的铜线,它的电阻值为4.8 Ω ,在进行烧结后,所得电阻值为3.9 Ω ,见图2c。

墨水的有效时间同样影响打印电路的电阻值。为了校验常温的工作时间和墨水对电路的影响,分别将配置好的墨水放置在室温环境(15℃左右),依次进行5天的实验,并测量时间对打印电路阻值的影响,如图3所示。从图3可以看出,从第1天到第2天,阻值上升了大约220%,之后又分别上升了692%。而在冷藏(4℃)保存5天的墨水将阻值提高了88%,相对更加稳定。值得一提的是,微喷技术使得一次实验所使用的硝酸银大约不到5 mL,即使为了保证阻值的优良频繁更换新墨水,消耗的墨水也是很少的。

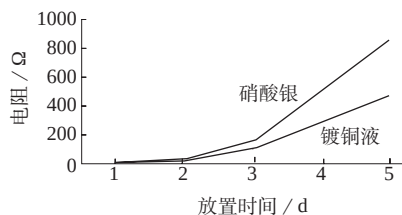


图3 墨水放置时间对电阻的影响

同样对于镀铜液的有效性时间也进行了5天的实验对比。值得注意的是,镀铜液在pH=10~11时,自身会析出铜,降低镀铜液中的铜含量最好的保存方式是使用完成后用盐酸进行配比,使其pH降低至7~8来控制镀铜液的自身消耗。在实验中并没有使用盐酸中和,而是直接放置于室温当中,然后观察其镀铜液对打印电路阻值的影响。从图3可以发现,与硝酸银相比,镀铜液对阻值的影响更稳定。增长率依次分别为80%,864%。镀铜液的自身消耗肉眼并不明显,但从数据结果看差距极大,见图3。理论上讲,镀铜液会一直消耗直至pH降低后自动

停止,但测试中pH值却一直保持在10~11之间。在一定程度上,由于镀铜液工作时处于60℃的环境中2 h左右,使得镀铜液蒸发不少,时常100 mL的镀铜液使用后会低于100 mL的刻度线。久而久之,镀铜液中的铜含量过少,而镀铜液的pH有可能不发生变化,或者变化甚至更大。一般铜层的沉积速度随pH增加而加快,镀层外观也得到改善。但是过高会引起甲醛分解速度过快,消耗增大,而铜沉积速度不变,导致镀液老化,自然分解。

镀铜时间也不同于常规镀铜工艺。常规工艺一般在15~30 min就可镀到较厚的铜。同样因为微喷的缘故而导致的微滴过小,使得镀铜的时间也被延长。实验中分别等候了1,2,3 h三个时间段。发现在1 h左右时,经常会出现电路阻值过大的情况,一般在4 k Ω 到3 M Ω 左右。到2 h时,镀铜会在液体中显得越发的光亮。到达一定色泽,镀铜从肉眼所见基本停止,即使再放置1 h也没有什么新的变化。将镀铜2 h的电路取出,轻轻抹去表面水渍,测量电阻后立即放回镀铜液。1 h后再次拿出测量,两者阻值基本没有变化,维持在5.4 Ω 。

最后关于电路的优化处理——烧结。不同于其它的打印方式,烧结在这里的主要目的并不是增加与薄膜的结合力,而是为了降低铜线的电阻率。图4为电路在烧结和未烧结的电阻对比。

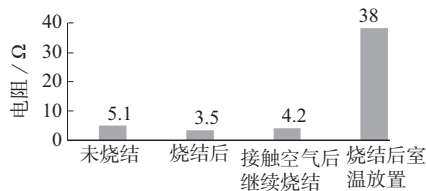


图4 电路在烧结和未烧结的电阻对比

从图4看出,烧结后的电阻降低了31%。第二个数据是在实验过程中与空气接触后重新烧结。此时烧结已经没有效果,由于氧化膜的关系,电阻上升。在未烧结时,不做任何保护电路的电阻值依旧是稳定的。而之后对烧结后的材料不做任何保护处理放置在室温中,电阻也会随着时间快速增大。而为了防止氧化反应,在烧结过程中应用塑料薄膜将电路包覆起来与空气隔绝,冷却后再从薄膜中取出。

3 结论

介绍了一种使用微喷技术在聚酰亚胺薄膜上制作电路的工艺流程。这可以极大地降低耗材,避免墨水与基体接触产生污染,效率很高。同时解决了较为常见的打印结合力不强的问题。展现了这套

工艺在相关领域的应用潜力。

参考文献

- [1] Paul G, Torah R, Beeby S, et al. Novel active electrodes for ECG monitoring on woven textiles fabricated by screen and stencil printing[J]. *Sensors and Actuators, A:Physical*, 2015, 221:60–66.
- [2] Xu Sheng, Zhang Yihui, Jia Lin, et al. Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin[J]. *Science*, 2014, 344(6179):70–74.
- [3] 袁伟, 林剑, 顾唯兵, 等. 基于银纳米线柔性可延展电路的印刷制备[J]. *中国科学: 物理学力学天文学*, 2016, 46(4):104–112.
- Yuan Wei, Lin Jian, Gu Weibing, et al. Preparation of flexible and stretchable circuit via printing method based on silver nanowires[J]. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46(4):104–112.
- [4] 孙怀远, 周玉栋, 廖跃华, 等. 微喷技术在生物医药领域的应用[J]. *科技导报*, 2010, 28(20):97–100.
- Sun Huaiyuan, Zhou Yudong, Liao Yuehua, et al. Development of Microinjection Technique in Biomedicine[J]. *Science & Technology Review*, 2010, 28(20):97–100.
- [5] Zhao Long, Chang Yan, Karen, et al. Alternating force based drop-on-demand microdroplet formation and three-dimensional deposition[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2015, 137(3):7–9.
- [6] Vilardell M, Granados X, Ricart S, et al. Flexible manufacturing of functional ceramic coatings by inkjet printing[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548:489–497.
- [7] 郭小辉, 黄英, 毛磊东, 等. 可穿戴式电子织物仿生皮肤设计与应用研究[J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(4):938–944.
- Guo Xiaohui, Huang Ying, Mao Leidong, et al. Research on the design and application of wearable electronic fabric bionic skin[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2016, 37(4):938–944.
- [8] 卢忠花, 王卿璞, 鲁海瑞, 等. 柔性可穿戴电子的新进展[J]. *微纳电子技术*, 2014, 51(11):685–691.
- Lu Zhonghua, Wang Qingpu, Lu Hairui, et al. Progress in flexible wearable electronics[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2014, 51(11):685–691.
- [9] 胡志勇. 满足应用要求的柔性电路材料[J]. *世界产品与技术*, 2003(2):70–73.
- Hu Zhiyong. Flexible circuit material that meets application requirements[J]. *Electronic Component News*, 2003(2):70–73.
- [10] 喻王李, 徐景浩, 徐玉珊, 等. 喷墨打印电路用导电纳米材料的研究进展[J]. *印制电路信息*, 2018, 26(10):53–61.
- Yu Wangli, Xu Jinghao, Xu Yushan, et al. Research progress of conductive nanomaterials in inkjet[J]. *Printed Electronics*, 2018, 26(10):53–61.
- [11] Chen Wending, Lin Y H, Chang Pin, et al. Fabrication of high-resolution conductive line via inkjet printing of nano-palladium catalyst onto PET substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(20):4750–4756.
- [12] Sun Jiazhen, Guo Yuzhen, Cui Bo, et al. Inkjet printing bendable circuits based on an oil-water interface reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445:391–397.
- [13] 张腾元, 肖骏峰, 杨军, 等. 在纸上打印高导电高精度的柔性电路[J]. *印制电路信息*, 2018, 26(10):45–52.
- Zhang Tengyuan, Xiao Junfeng, Yang Jun, et al. Printing high conductivity and high precision[J]. *Flexible Circuit on Paper*, 2018, 26(10):45–52.
- [14] Sun Lei, Qin Guoxuan, Huang Hai, et al. Flexible high-frequency microwave inductors and capacitors integrated on a polyethylene terephthalate substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(1):3–6.
- [15] Wijshoff H. Drop dynamics in the inkjet printing process[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2018, 36:20–27.
- (上接第 81 页)
- Yang Shan, Cao Binlong, Cai Xiuqin, et al. Synthesis and properties of super absorbent resin based on wheat straw[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2018, 26(4):40–44.
- [13] 俞洁, 李静, 李丽霞, 等. PEG/AA/AM 水凝胶的制备及性能研究[J]. *西北师范大学学报*, 2010, 46(6):62–66, 70.
- Yu Jie, Li Jing, Li Lixia, et al. Preparation and properties of polyethylene glycol/acrylic acid/acrylamide hydrogel[J]. *Journal of Northwest Normal University*, 2010, 46(6):62–66, 70.
- [14] 杨猛, 王德鹏. P(MA-AA)/PEG 水凝胶的制备与性能研究[J]. *化学与黏合*, 2013, 35(3):43–46.
- Yang Meng, Wang Depeng. Preparation and properties of P(MA-AA)/PEG hydrogels[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2013, 35(3):43–46.
- [15] 叶宪增, 张新祥. 仪器分析教程[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 2007:269–272.
- Ye Xianzeng, Zhang Xinxiang. *Instrumental analysis course*[M]. 2nd Ed. Beijing: Peking University Press, 2007:269–272.
- [16] 单连海, 张志斌, 魏靖明, 等. pH 敏感聚甲基丙烯酸水凝胶的合成及性能研究[J]. *西南民族大学学报: 自然科学版*, 2008, 34(3):518–521.
- Shan Lianhai, Zhang Zhibin, Wei Jingming, et al. The study on the preparation and property of pH-sensitive PMAA hydrogel[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities: Natural Science Edition*, 2008, 34(3):518–521.
- [17] 刘维俊, 吉家俊, 朱信龙, 等. 温敏性三元共聚水凝胶溶胀及消溶胀行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(2):42–45.
- Liu Weijun, Ji Jiajun, Zhu Xinlong, et al. Swelling and deswelling behavior of temperature-sensitive terpolymer hydrogels[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(2):42–45.