

功能喷墨墨水的图案化与应用

孙加振¹, 鲍 斌², 王 思², 张兴业², 宋延林^{1,2*}

(1. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191;

2. 中国科学院化学研究所, 中科院绿色印刷重点实验室, 北京 100190)

摘要:近年来, 利用喷墨打印技术实现材料图案化的研究取得了重要进展, 功能喷墨墨水的开发成为新型材料与器件领域的研究热点之一。本文综述了功能墨水在图案化方面的研究进展, 分别围绕聚合物、无机和金属墨水在图案化方面的重要进展与应用进行了介绍, 进一步展望了喷墨功能墨水在先进材料图案化、功能器件制备及 3D 打印技术领域的应用前景。

关键词:喷墨打印; 功能墨水; 图案化; 光电器件

引言

近年来, 喷墨打印技术在功能材料图案化方面的研究受到了广泛关注。与传统的功能材料图案化技术相比, 喷墨打印技术是将墨水直接沉积在特定区域, 不需要掩模和曝光刻蚀, 节约了成本并大大减少了污染。同时, 喷墨打印技术还具备灵活、快速、大面积快速制备的特点。随着喷墨墨水在高精度图案制备研究方面的不断深入^[1], 喷墨打印技术在绿色制版^[2]、透明导电膜^[3]、有机半导体^[4]、发光二极管^[5]、太阳能电池^[6]、生物芯片^[7]、RFID 天线^[8]及传感器^[9]等方面取得了重要进展。本文简要介绍了近年来喷墨墨水的研究进展, 分别围绕聚合物、无机和金属墨水的图案化与应用研究进行了介绍, 并进一步展望了功能墨水在先进材料图案化、功能器件制备及 3D 打印技术领域的广阔应用前景。

1 聚合物基墨水

聚合物图案化在生物组织工程及光电器件制备等方面展示了重要的应用前景, 但纳米压印、光刻蚀、电子束刻蚀、微接触印刷等技术制备工艺复杂且成本较高, 在大面积图案化方面的应用受到限制^[10, 11]。目前, 将聚合物进行分散或溶解可以方便地制备聚合物墨水, 利用喷墨打印实现聚合物材料的图案化。该方法灵活快速, 成本低廉^[8]。本文重点对聚合物纳米粒子和导电聚合物墨水在光电器件制备方面的研究进行介绍。

1.1 聚合物纳米粒子墨水

近年来, 研究人员通过乳液聚合、分散聚合、悬浮聚合、种子乳液聚合及无皂乳液聚合等方法制备了各种单分散的聚合物纳米粒子乳液, 包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[12]、聚苯乙烯(PS)^[13]等, 进一步组装得到光子晶体。光子晶体是由两种或多种具有不同介电常数的材料在空间周期性排列而形成的一种新型材料, 其具有光子禁带, 频率落在禁带中的光或电磁波被禁止传播^[14]。利用光子晶体对光的调控作用, 可以将其应用于智能显示、光波导、光纤、反射镜、超棱镜、光催化太阳能电池及传感检测等领域^[15]。因此, 将聚合物纳米粒子乳液制备成墨水, 喷墨打印制备光子晶体图案和器件具有重要意义^[16]。韩国延

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.003

收稿: 2015-06-24; 修回: 2015-07-03;

基金项目: 感谢国家自然科学基金(No. 21203209)和 863 课题(2013AA030802)资助;

作者简介: 孙加振(1989—), 在读博士生, 主要研究方向为绿色印刷功能材料的制备及应用;

* 通讯联系人: 宋延林(1969—), 中科院化学所研究员, 博士生导师, 绿色印刷重点实验室主任, 主要研究方向为信息功能材料、光子晶体制备与应用、绿色打印印刷材料与技术研究。E-mail: ylsong@iccas.ac.cn.

世大学的 Moon 课题组利用喷墨打印制备了光子晶体阵列,并研究了基材浸润性、粒子浓度及溶剂沸点等对纳米粒子组装结构的影响^[17, 18]。如图 1 所示,发现疏水基材有利于粒子的有序堆积组装,亲水基材上通常呈现为“咖啡环”结构。另外,添加高沸点溶剂也有利于消除“咖啡环”结构,获得有序组装的光子晶体。

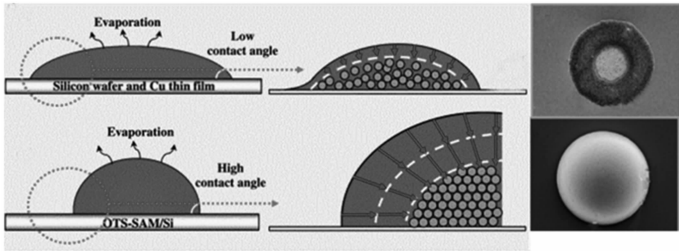


图 1 墨滴中的纳米粒子在不同浸润性表面的组装^[17]

Figure 1 The assembling of nanoparticles of inkjet droplets on the different wetting surfaces^[17]

为制备复杂图案的光子晶体器件,中科院化学所宋延林课题组采用多喷孔打印机制备了多带隙光子晶体。利用乳液聚合法制备了以聚苯乙烯为核、聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸为壳的单分散聚合物纳米粒子乳液,这种核壳结构表面具有大量羧基,其较强的氢键作用有利于墨滴沉积过程中快速的组装^[19]。如图 2 所示,核壳结构的纳米颗粒间的相互作用有助于形成密堆积的光子晶体结构,当采用不同大小的聚合物纳米粒子乳液为墨水时,可打印得到由不同带隙光子晶体组成的图案,为发展基于光子晶体的光学显示器件提供了基础。

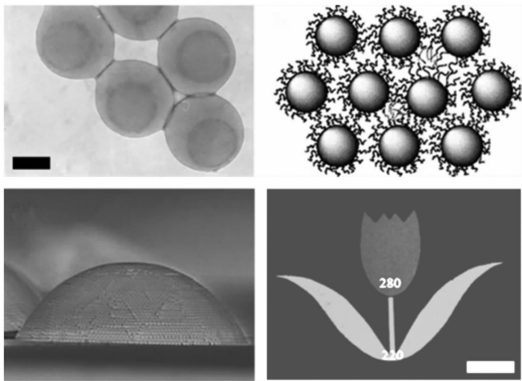


图 2 高度有序的聚合物纳米粒子组装结构及彩色图案^[19]

Figure 2 The well-ordered assembly of polymer nanoparticles and colourful pattern^[19]

光子晶体的结构控制对实现无角度依赖彩色显示具有重要意义。韩国 Yang SeungMan 课题组制备了含有光固化树脂的纳米粒子墨水,喷墨墨滴经光照固化后得到球冠形及球形的光子晶体结构^[20]。我们课题组则利用控制墨滴三相线滑移得到了形貌可控的球冠形光子晶体结构阵列,如图 3 所示。墨滴三相线滑移有利于延长纳米粒子的组装时间,还利于释放粒子间的组装应力,可以提高纳米粒子组装有序度,制备得到了具有较大高径比的球冠结构,且表面纳米粒子均以六方紧密堆积方式组装^[21],利用这种方法的得到的光子晶体颜色强度较高且可控性较好,能够实现 0°到 180°的广角显示,对于发展基于印刷技术的柔性广角显示器等光学器件具有重要意义。

图案化的光子晶体在高灵敏度检测领域具有重要应用^[22],我们课题组利用喷墨打印制备了光子晶体微流体芯片,利用光子晶体结构色变化和荧光增强,实现了无标记蛋白的高灵敏检测^[23]。进一步,模仿沙漠甲虫背部对空气中水汽有富集作用的亲疏水图案结构,在疏水基材表面喷墨打印制备了亲水光子晶体结构阵列,实现了 $10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可卡因的高灵敏度检测^[24](见图 4)。将响应性材料制备成光子晶体

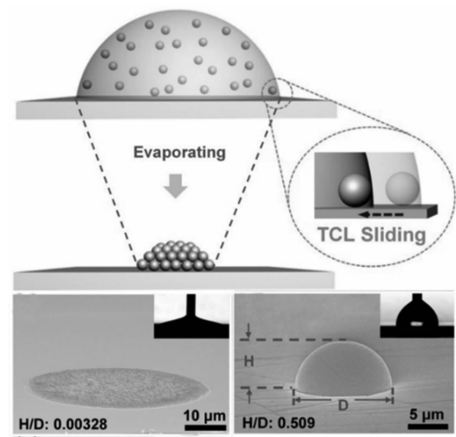


图 3 利用三相线滑移喷墨打印制备球冠形光子晶体结构^[21]

Figure 3 Fabrication of photonic crystal domes with the sliding three phase contact line by inkjet printing^[21]

结构,利用光学信号和结构色对光、电、磁、热和化学物质的响应,在化学传感、智能显示、光学记忆器件等方面有重要应用前景^[25]。我们课题组将丙烯酸胺单体及聚异丙基丙烯酸胺填充到聚合物纳米粒子乳液中制备了喷墨墨水。如图 5 所示,喷墨打印的微滴光子晶体,在湿度环境中利用聚 *N*-异丙基丙烯酸胺在最低临界溶液浓度温度之上会发生亲、疏水性及分子构象变化,通过凝胶链段浸润性质和吸水量的不同调控光子晶体带隙,实现了在 1.2s 内对湿度的快速响应^[26]。东南大学顾忠泽教授课题组利用聚合物纳米粒子墨水打印制备了对乙醇气体响应的高灵敏度传感器^[27]。这种快速响应传感器在动态体系实时监控、危险物质及时排除及智能显示等方面具有重要应用前景。

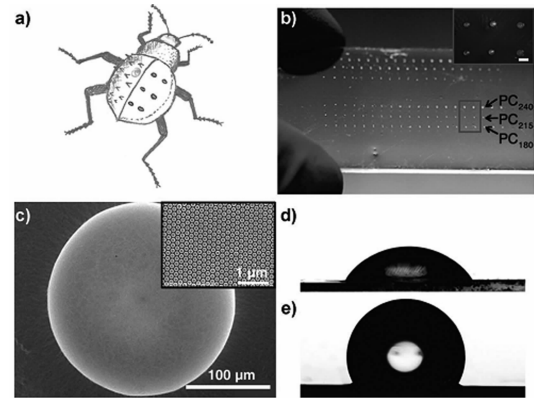


图 4 打印制备的光子晶体芯片^[24]

Figure 4 Inkjet printed photonic crystal microchip^[24]

1.2 导电聚合物墨水

导电聚合物的图案化对于光电子器件,特别是柔性电子器件的制备具有重要意义。将导电聚合物制备成墨水,可以喷墨打印制备具有特殊光电功能的图案化结构^[28]。精工爱普生公司的 Kiguchi 等利用导电及发光聚合物墨水制备了有机电致发光二极管器件。如图 6 所示,将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT):聚苯乙烯磺酸(PSS)导电高分子墨水和聚芴(poly-fluorene)电致发光高分子墨水打印到微坑中制备发光像素,调控溶剂组成、墨滴浸润性等使薄膜厚度均匀,每个像素由三列组成,通过开关每列中的发光单元可实现四阶灰度调节,制备得到了高质量显示器件^[29]。奥地利格拉茨工业大学的 List 课题组制备了水性发光高分子分散液作为打印墨水,喷墨打印制备了高分子发光显示器件。水性墨水体系环境友好并可以避免溶剂对喷头的腐蚀,保持喷墨打印的稳定性^[30]。

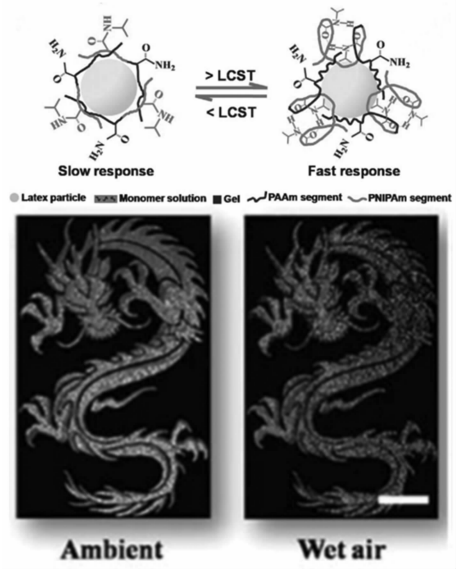


图 5 喷墨打印制备响应性光子晶体传感器^[26]

Figure 5 Fabrication of responsive photonic crystal sensor by inkjet printing^[26]

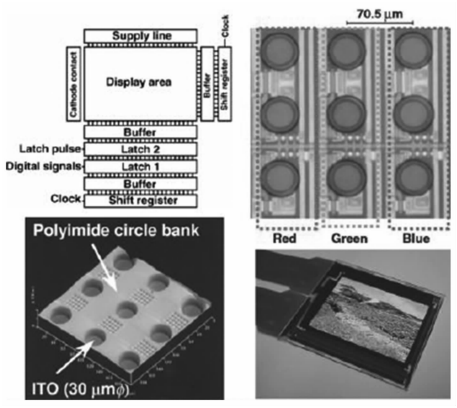


图 6 全色有机电致发光显示器件制备^[29]

Figure 6 Preparation of a full-color active-matrix organic light-emitting display^[29]

导电聚合物墨水也被应用于聚合物薄膜晶体管的制备^[31]。为了得到高精度的有机薄膜晶体管电极沟道,英国剑桥大学 Sirringhaus 课题组利用图案化基材得到了沟道宽度在纳米尺度到微米尺度范围内可调的有机薄膜晶体管^[32]。如图 7 所示,在具有条形疏水聚酰亚胺的亲水玻璃上,喷墨打印 PEDOT/PSS 制备了沟道宽度为 5 μm 的有机薄膜晶体管,开关电路比为 105,电子迁移率为 0.02 cm^2/V ^[33]。为了进一步提高打印分辨率减小沟道宽度,他们将喷墨打印与液滴去浸润相结合,将制备的晶体管沟道宽度进一步减小至 250nm^[34]。随后,他们采用自校准喷墨打印制备了全印制聚合物晶体管,进一步提高了器件性能^[35]。

近年来,有机聚合物太阳能电池因其低成本引发了广泛研究^[36]。有机太阳能电池将给体和受体分子混合形成活性层,其中给体分子一般为共轭导电高分子,富勒烯衍生物常被用作受体分子,给体-受体分子之间不同的组合影响电池效率。德国耶拿大学 Schubert 课题组利用喷墨打印对高分子与富勒烯衍生物的混合物进行组合化学分析筛选。在标准 96 孔板上制备给体-受体溶液并改变二者成分比例、溶剂和浓度等,依次喷墨打印各墨水。通过加热基材、改变墨滴间距等控制膜厚及均一性,确定最优电池制备条件^[37]。如图 8 所示,喷墨打印大大简化了实验流程,提高了分析筛选效率。与旋涂等相比所需原材料

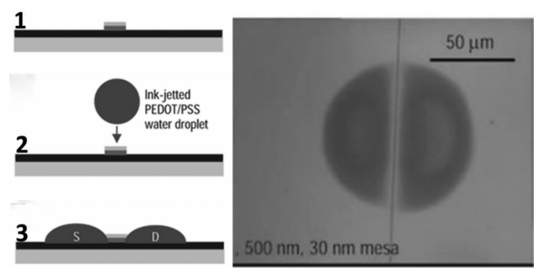


图 7 PEDOT/PSS 墨滴在图案化表面去浸润^[33]

Figure 7 The dewetting of the PEDOT/PSS droplet on patterned substrate^[33]

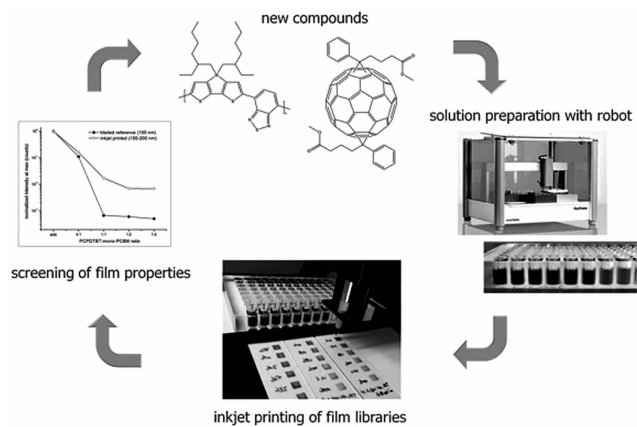


图 8 有机太阳能电池中给体-受体组合筛选流程图^[37]

Figure 8 The workflow for the screening of donor/acceptor combinations in organic solar cells^[37]

大大减少, 给体与受体比例、膜厚、薄膜形貌、溶剂、墨水浓度等重要参数可通过组合筛选的方式进行优化。

2 无机墨水

目前, 很多研究将无机材料制备成喷墨墨水用于图案化及器件制备的研究。本文主要就复合无机纳米粒子墨水、量子点墨水、碳纳米管墨水、石墨烯墨水和炭黑墨水在绿色制版、光学显示、电子电路、半导体器件和太阳能电池等方面的应用进行简要介绍。

2.1 复合无机纳米粒子墨水

制版工艺是印刷技术中的关键环节, 但目前的激光照排、计算机直接制版(CTP)等基于感光成像的技术均需要进行化学感光、冲洗等步骤, 过程复杂, 且价格高、环境污染严重。因此, 发展绿色制版技术成为行业需求和发展趋势^[38]。我们课题组基于材料表面浸润性的基础研究提出了一种纳米绿色制版技术, 作为一种非感光、无污染、低成本、工艺简捷的全新制版技术, 有望带来印刷制版方式的根本转变, 推动印刷产业的绿色化发展^[39]。

纳米绿色制版技术是在超亲水基材表面打印无机纳米粒子复合墨水, 打印区域形成亲油图文区, 其余亲水区域不粘附油墨成为非图文区; 图文区吸附油墨, 并将油墨转印到承印物上完成印刷^[40]。如图 9 所示, 纳米绿色制版技术摒弃了感光冲洗等步骤, 直接通过喷墨打印转印材料调控图文区和非图文区完成制版^[41]。为了满足实际印刷需求, 需要解决以下关键技术: (1) 墨滴在超亲水表面上的可控浸润问题, 保证图文区与非图文区形成清晰的界面, 形成高分辨率的印版^[42]; (2) 提高版基上转印材料的耐摩擦性能, 获得高耐印力印版^[43]。针对以上问题, 研发了 SiO₂、Al₂O₃ 等纳米粒子的复合墨水, 并系统研究了墨

水中聚合物树脂的种类和含量、纳米粒子的种类和尺寸及墨水的表面张力等对分辨率和耐印力的影响。针对传统氧化铝版基电解工艺的高耗能、高污染问题,进一步开发了一种环保型版基制备技术,将含有氧化物纳米粒子的复合涂层材料进行涂布,使基材表面既满足亲水、保水要求,又能实现涂层与基材很好的黏附,从而满足印刷版基的要求。从源头彻底解决传统印版生产工艺带来的严重污染和能耗问题。

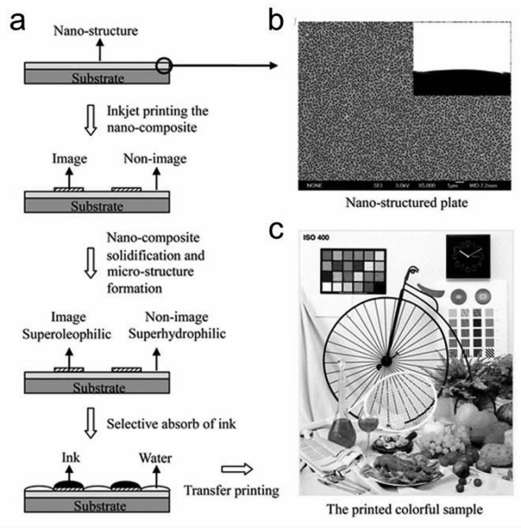


图 9 纳米绿色制版技术^[2]

Figure 9 Nano green-platemaking technology^[2]

2.2 量子点墨水

量子点具有吸收波长宽、发射峰窄等特点,广泛应用于光学器件的研究及制备^[44]。将量子点制备成墨水进行打印,可以获得不同形状、不同颜色的发光图案^[45]。另外,将量子点作为发光活性层可以用于发光二极管器件的制备,所制备器件显色区域广、色还原度高。麻省理工学院 Bulovic 课题组制备了量子点墨水并打印图案,利用量子点能量转移得到了电致发光全色显示器。如图 10 所示,该显示器包含了两层发光层,其中荧光粉层被交流电激发后发射出蓝光,该发射光被硒化镉(CdSe)/硫化锌(ZnS)量子点吸收后,量子点发射出绿色及红色光,由此实现了红、绿、蓝三基色显示^[46]。该方法在柔性、全色、大面积电致发光器件制备方面具有重要意义。

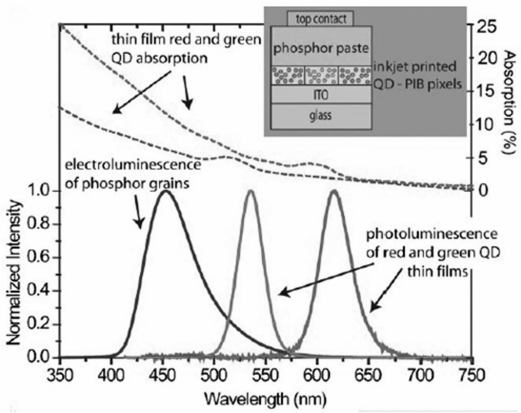


图 10 量子点发光器件结构及发光光谱^[46]

Figure 10 Quantum dot electroluminescence device structure and electroluminescence spectra^[46]

纳米粒子与高分子复合体系由于可以集成多种功能也受到了广泛重视。德国耶拿大学 Schubert 课题组将碲化镉(CdTe)量子点均匀分散在聚合物溶液中制备荧光发光点,研究了不同聚合物对发光效率

的影响。实验结果显示,当量子点分散在聚乙烯醇中时产生较强的荧光,当分散在聚二烯丙基二甲基氯化铵中时,荧光强度较弱^[47]。墨水的广泛选择性使得利用反应性墨水原位制备纳米复合物图案成为可能。我们课题组通过打印含镉源的反应型墨水,通过气体处理实现了荧光硫化镉(CdS)量子点-高分子纳米复合物的原位制备。进一步在墨水中引入单分散聚苯乙烯微球组装成光子晶体,制备了硫化镉(CdS)量子点-光子晶体复合物(见图 11)^[48]。光子晶体复合物量子点可以显著提高光学性能,在高性能光学器件研究领域具有重要意义。这种原位制备方法可广泛用于纳米粒子-高分子复合材料的图案化。

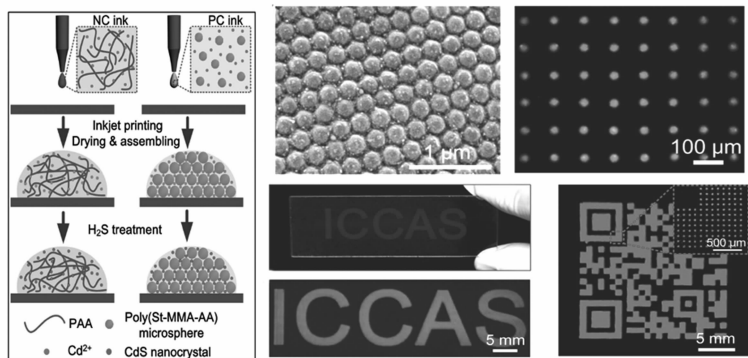


图 11 左:喷墨打印原位反应生成 CdS 量子点-聚合物复合物和 CdS 量子点-光子晶体复合物示意图;
右: CdS 量子点-光子晶体复合物 SEM 照片及打印的点阵、图案及二维码荧光照片^[48]

Figure 11 Left: Schematic illustrations of in situ fabrication of CdS QD-polymer and CdS QD-PC nanocomposites by reactive inkjet printing;

Right: Magnified SEM image of CdS QD-PC nanocomposites and fluorescent images of the inkjet printing dot-matrix, text and 2D code patterns^[48]

2.3 石墨烯墨水

近年来,石墨烯因其特殊的结构及优良的电学性能在电子器件研究领域受到广泛关注^[49]。瑞典皇家理工学院 Mikael Östling 课题组在石墨烯分散液中加入树脂聚合物作为稳定剂制备了分散稳定的墨水,进一步制备了射频天线及场效应晶体管^[50]。我们课题组将石墨烯和纳米银混合制备墨水,利用墨水中的三角银片在石墨烯间进行穿插,制备了分散稳定的墨水。通过喷墨打印这种三角银片-石墨烯复合墨水获得了导电性好且透明度高的薄膜,这项研究对于拓宽石墨烯材料的应用具有重要意义^[51]。

石墨烯的性能还会受到基材的影响。剑桥大学的 Ferrari 课题组在不同基材上喷墨打印石墨烯墨水研究了石墨烯的电学性质,发现石墨烯墨水在柔性基底仍具有较好的导电性^[52]。韩国首尔大学的 Jang Jyongsik 课题组在气相沉积活化的透明薄膜基底上打印石墨烯墨水作电极,制备了性能优越的声波驱动器^[53]。韩国科学技术研究院 Lim 课题组利用石墨烯墨水一步法制备了石墨烯基晶体管,如图 12 所示,利用“咖啡环”效应边缘沉积厚中间薄的特点,边缘的导电石墨烯作为源极和漏极,中间稀薄的部分作为活化层半导体沟道,制备了全石墨烯基晶体管,发展一种快速制备电子器件的方法^[54]。

喷墨打印制备微模板的技术在光电器件研究制备中具有重要的应用价值^[55, 56]。中科院化学所刘云圻研究员课题组研究了一种基于“咖啡环”效应的模板制备技术,在聚丙烯腈(PAN)高分子薄膜上打印 N,N-二甲基酰胺(DMF)墨滴制备微结构,在二氧化硅基底表面实现了图案化石墨烯的制备。如图 13 所示,通过控制相邻墨滴的间距制备模板,得到图案化的石墨烯电极,将器件的沟道宽度减小到 1 μm~2 μm,制备了高性能场效应晶体管^[57]。他们进一步利用该方法将沟道做到了 700 nm,提高了图案分辨率和器件性能,制备了性能更加优越的场效应晶体管^[58]。

2.4 碳纳米管墨水

碳纳米管因其独特的力学及电学性能在功能器件研究中具有重要的价值。美国伦斯勒理工学院

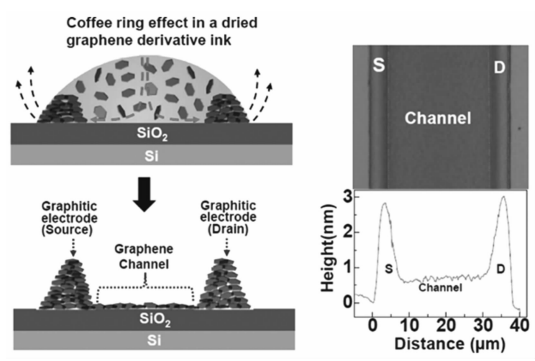


图 12 喷墨打印制备石墨烯基晶体管^[54]

Figure 12 Fabrication of graphene-based transistors by inkjet printing^[54]

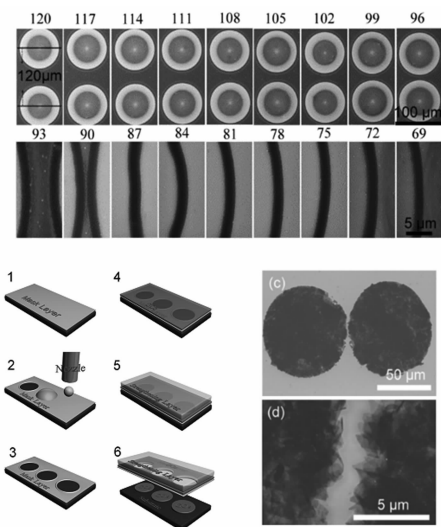


图 13 喷墨打印制备高精度模板用于石墨烯图案化^[57]

Figure 13 Inkjet printing high-resolution template for patterning the graphene^[57]

Vajtai 课题组使用羧酸化修饰的多壁碳纳米管分散在水中制备了墨水,喷墨打印制备的图案不需要进行高温烧结等处理就可以具有较好的导电性能,对于制备柔性显示导电器件具有重要意义^[59]。剑桥大学 Beecher 等研究了碳纳米管墨水的分散性,制备了稳定分散的碳纳米管墨水。将这种碳纳米管墨水沉积在源极和漏极之间,研究了所制备的碳纳米管场效应晶体管的性能,发现其可以获得较好载流子迁移率及开关比^[60]。韩国材料科技研究院 Han ChangSoo 课题组系统研究了基底温度、基底润湿性,打印方法、打印次数等与碳纳米管线路电学性质间的关系^[61]。澳大利亚的 Panhuis 等将碳纳米管分散在导电聚合物中制备了稳定分散的墨水,进一步利用这种墨水制备了柔性导电薄膜^[62]。以色列 Magdassi 课题组利用分散剂分散制备了碳纳米管墨水,在加热的透明薄膜上利用墨滴的“咖啡环”效应制备了相互连接的环状结构^[63]。如图 14 所示,墨水沉积后,形成了由一个个环形结构相互衔接的导电网格,薄膜的导电性较好,透明度达到 80% 以上。

韩国科学技术研究院 Choi UngSu 课题组利用聚苯胺(PANI)包覆的多壁碳纳米管(MWCNT)制备了导电墨水,并研究了聚苯胺包覆的碳纳米管墨水在直流电作用下的沉积形貌。如图 15 所示,通常液滴中的碳纳米管会沉积成具有“咖啡环”状的形貌,而在通有直流电的基底上,液滴中的碳纳米管会在电场作用下形成线形的沉积形貌^[64]。利用这种沉积行为实现了碳纳米管在具有阶梯状结构基底上的导电图案制备。除了直接用作电路的制备外,斯坦福大学的崔毅教授利用碳纳米管与银纳米线复合,将其在基

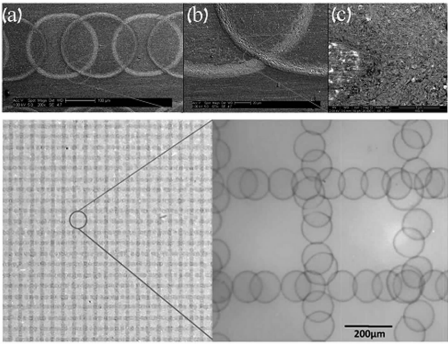


图 14 喷墨打印碳纳米管制备柔性透明导电薄膜^[63]

Figure 14 Fabricating flexible transparent conductive film with carbon nanotube by inkjet printing^[63]

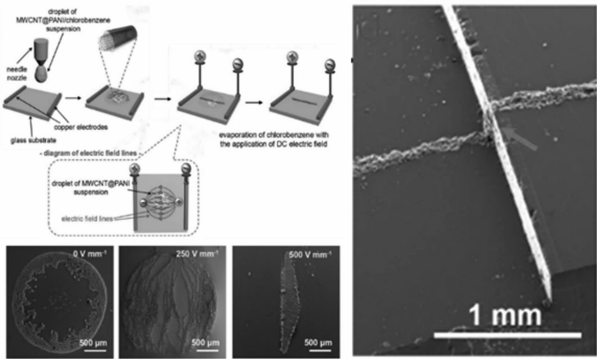


图 15 左:聚苯胺包覆的多壁碳纳米管在直流电场作用下的沉积形貌;

右:聚苯胺包覆的多壁碳纳米管在直流电场作用下沿阶梯状 PDMS 基材沉积成线形图案^[64]

Figure 15 Left: The depositing morphology of MWCNT@PANI on a substrate under direct current electric field;

Right: Line patterning of MWCNT@PANI on a stepped PDMS substrate under direct current electric fields^[64]

材上进行涂布,测试其电学性能后发现具有能量储存性能,可以作为电容器器件^[65]。

2.5 碳黑墨水

近年来,钙钛矿太阳能电池的研究受到高度关注。钙钛矿是一类氧化物材料,其分子通式为 ABO_3 , 其中 A 代表有机分子结构,B 代表金属原子,O 代表卤素原子。以 $(CH_3NH_3PbX_3, X=Cl, Br, I)$ 为代表的钙钛矿因其光谱响应范围广、易形成良好的晶型、电荷迁移率高、制备简单、成本低等优势,在太阳能电池研究领域受到高度重视。由于炭黑材料具有比较大的比表面积及良好的导电性,在与其他材料接触时可以有有效的增加作用面积,在太阳能电池等光电器件制备中常被用于做电极。瑞士洛桑联邦理工学院 Michael Grätzel 教授设计了一种电池结构,在 TiO_2 、 ZrO_2 和炭黑组成的三层结构中浸入钙钛矿活性成分,从而可以使用全印刷方式制备钙钛矿电池。所制备的电池能量转化效率达到 12.8%,且在空气中可以稳定工作 1000h 以上^[66]。香港科技大学杨世和课题组将旋涂与喷墨打印结合制备了钙钛矿太阳能电池。如图 16 所示,他们首先在沉积有紧密 TiO_2 层的 FTO 导电玻璃表面旋涂碘化铅(PbI_2)薄膜,再喷墨打印炭黑和甲基碘化铵(CH_3NH_3I)混合墨水, CH_3NH_3I 与 PbI_2 快速反应转化为钙钛矿,使得钙钛矿层与炭黑层间形成相互穿插的界面,从而减弱了界面上电荷复合造成的效率下降,所得到的电池效率达到 11.6%^[67]。这种低成本制备高效率钙钛矿太阳能电池的方法对于未来的实际应用具有重要意义。

3 金属墨水

银和金纳米粒子已经广泛应用于喷墨墨水制备,并在电子电路、数据存储及传感检测器件等方面得

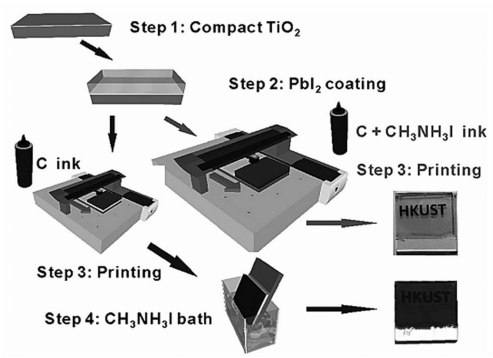


图 16 炭黑甲基碘化铵混合墨水制备钙钛矿太阳能电池^[67]

Figure 16 Fabricating perovskite solar cells with C/CH₃NH₃PbI₃ ink^[67]

到了广泛应用^[68~70]。除银和金纳米材料,其它类金属材料,如铜、铂、钯和镍等也是功能墨水制备中具有重要应用前景的金属纳米材料。本文重点围绕银纳米粒子和金纳米粒子墨水的制备及应用进行介绍。

3.1 银纳米粒子墨水

银纳米粒子因其在光学、电磁学和生物相容性等方面的性质,在生物检测、抗菌材料、光学器件、催化材料、表面增强拉曼光谱及电路制备等领域呈现出广阔的应用前景^[71~73]。由于银纳米粒子易于分散且稳定性较好^[74],因此被广泛用于导电墨水和打印电路的制备^[75]。

传统的印刷电路板是采用蚀刻法制造的,其过程要经历曝光、掩膜、刻蚀及清洗等复杂工序。这种减成法工艺存在材料消耗高、生产工序多、废液排放大、环保压力重等诸多缺点。通过喷墨打印可以将导电墨水直接在基材上形成导电路径,具有工艺简单、环境友好、成本低廉、功能多样等优势,受到了材料和电子领域的广泛重视。

随着有机薄膜晶体管(OTFT)的广泛研究,利用金属纳米墨水打印制备 OTFT 的连接电极也受到高度关注^[76]。韩国延世大学 Moon 课题组喷墨打印银纳米粒子墨水制备了 OTFT 的源极和漏极,如图 17 所示。研究结果表明,喷墨打印银纳米粒子制备源极和漏极所得到的晶体管性能比用传统沉积法制备电极的电学性能更为优越,进一步分析发现打印电极表面存在少量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分子,其所携带的氧原子可在界面上诱发形成界面偶极,从而对有机晶体管的工作电压产生影响^[77]。以色列 Magdassi 课题组利用醋酸银作为前驱体制备了银纳米粒子,利用聚丙烯酸钠和聚二烯丙基二甲基氯化铵作为电荷相反的聚电解质,进一步在 PET 基材上制备了电致发光器件^[78],发现银纳米粒子加入到带有相反电荷的聚电解质中时,其在室温下无需加热就能自发进行融合。此种制备方法使得具有较低玻璃化转变温度的聚合物材料也可以用作喷墨打印电子电路的基材。

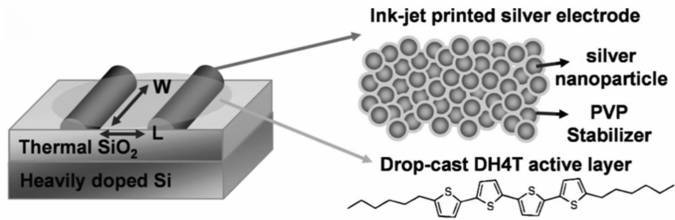


图 17 打印制备 OTFT 电极及其结构^[77]

Figure 17 The inkjet printed electrodes of OTFT and its structure^[77]

喷墨打印导电墨水制备光电器件的电极得到广泛研究。但由于喷墨墨水浓度较低,通常产生的电路高径比过小,难以满足高导电性的要求。同时,低浓度墨水很难实现自支撑导电结构的制备。美国伊利诺伊大学的 Lewis 与 Roger 合作,制备了高浓度的银纳米粒子墨水,利用气动直写打印技术(Pneumatic

Direct Write)将高浓度的银纳米粒子墨水用于发光二极管(LED)电极制备,所制备的导电路线的高径比较大且可以实现脱离基底的自支撑结构(见图 18)^[79]。这种利用高浓度墨水气动直写打印制备电子电路的方法,能够获得导电性能优异、结构复杂的器件。

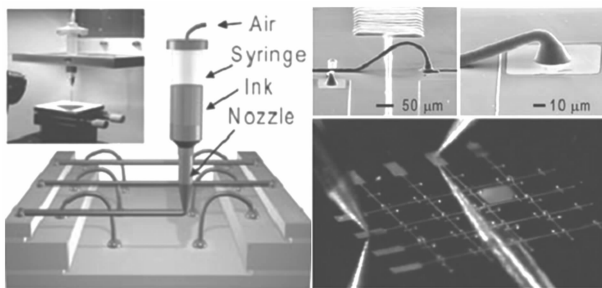


图 18 用高浓度银纳米粒子墨水制备的可弯曲电极^[79]

Figure 18 Fabrication of the flexible electrodes with high concentration Ag nanoparticle ink^[79]

打印制备射频识别(RFID)天线也得到广泛研究。RFID 是一种非接触式的自动识别技术,它通过射频信号自动识别目标对象,并获取相关数据,由标签、阅读器、天线三部分组成。传统制备天线一般是由金属线缠绕法或蚀刻法,印刷制备 RFID 天线由于其环境友好和材料节约的优点日益受到重视。美国加州大学伯克利分校的 Subramanian 等利用喷墨打印银纳米墨水制备了 RFID 天线,并系统研究了银纳米粒子表面稳定剂的链长对 RFID 天线导电性的影响^[80]。韩国延世大学 Moon 课题组利用密堆积理论,将不同粒径的银纳米粒子和铜纳米粒子按一定的比例混合制备了一种新型复合纳米导电墨水,小粒子可以填充到大粒子形成的空隙中间,从而改善线路在较低温度下的导电性。打印的电路经 200℃ 烧结后,其导电率在 $23.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 左右,如图 19 所示,其可以用于 RFID 天线和 OTFT 的电极^[81]。

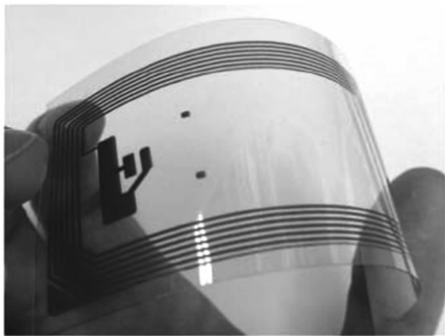


图 19 在柔性基底上喷墨打印的 RFID 天线^[81]

Figure 19 Fabrication of RFID antenna on the flexible substrate by inkjet printing^[81]

我们课题组在银纳米粒子的批量制备及高导电性能银纳米墨水研制方面取得了系列进展。发展了己二酸二酰肼和葡萄糖的还原体系,在室温下制备得到了浓度高且单分散性好的银纳米粒子墨水,使用该墨水制备了导电性能优异的电子电路以及 RFID 天线^[82]。美国伊利诺伊大学的 Lewis 课题组以银纳米粒子与树脂的混合溶液为导电墨水,在突起和凹陷的立体结构表面利用直写打印的方法制备了曲面电路图案,最小线宽可达 $100\mu\text{m}$,形成三维结构的天线系统(见图 20)^[83]。

透明导电膜在触摸屏、有机发光器件、平板显示、太阳能电池等器件中具有重要的应用。传统的氧化铟锡(ITO)材料在可见光区透明性高且导电性好,但 ITO 存在一些缺点,如 ITO 层柔韧性较低难以用于塑料等柔性表面、材料相对稀缺且成本较高。因此,发展替代 ITO 的新型材料透明导电膜是当前的研究热点之一。目前,研究中的用于替代 ITO 的材料包括银纳米线、银纳米粒子、石墨烯、碳纳米管及导电高分子材料等。将这些材料制备成墨水,通过喷墨打印的方式可以实现透明导电膜的制备。

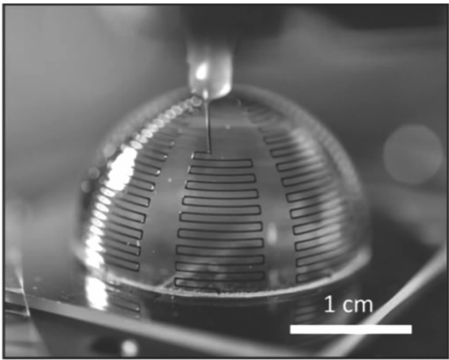


图 20 制备打印曲面导电天线^[83]

Figure 20 Fabrication of antenna on the curved surface^[83]

以色列 Magdassi 课题组通过喷墨打印含银纳米粒子的墨水,利用墨滴的“咖啡环”效应沉积得到了直径约 $150\mu\text{m}$ 、宽度小于 $10\mu\text{m}$ 的环状结构,通过环的相互重叠制备了透明导电层^[84]。该课题组进一步利用“咖啡环”效应在具有金属纳米粒子的基底上利用液滴去浸润,制备得到了由堆积的金属纳米粒子环形相接的透明导电膜^[85]。我们课题组利用墨滴挥发过程中的“咖啡环”效应,在亲水玻璃基材表面打印银纳米粒子墨水,成功制备了高精度银纳米粒子导电路路,可用于高性能透明导电膜的制备(见图 21)^[86]。

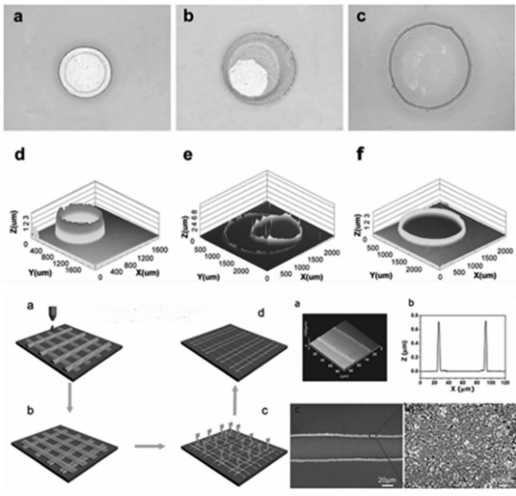


图 21 喷墨打印银纳米粒子制备高精度电路^[86]

Figure 21 Fabrication of high-resolution circuits by inkjet printing Ag nanoparticle ink^[86]

为了获得高导电性透明膜,韩国 Kim 课题组使用喷墨打印方法制备了 ITO/Ag grid/ITO 三明治结构。将含有氯化铟水合物($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和氯化锡水合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的墨水打印在玻璃基材表面上反应生成 ITO 后,在其表面打印银纳米粒子构成的网格,再在网格上打印一层 ITO 形成夹层结构(见图 22)^[87]。所制备的结构导电性达到了方块电阻为 2.86Ω ,这种喷墨打印直接制备 ITO/Ag grid/ITO 复合膜的方法有望在下一代可印刷光电器件中发挥重要的应用价值。

将纳米材料组装成可控的一维、二维及三维结构,是近年来纳米材料和自组装研究领域的一个重要方向^[88, 89]。我们课题组在硅片表面光刻加工出硅柱阵列,将硅柱阵列模板、银纳米粒子悬浮液和承印基底形成三明治结构。随着溶剂挥发和空气进入夹层,通过控制液膜去浸润,可以实现银纳米粒子的可控组装^[90]。这种通过模板“印刷”组装纳米粒子的方法具有精确定位、结构可控性强、组装方法简单等优点,对制备高精度光电器件具有重要意义。进一步通过喷墨打印银纳米粒子墨水制备三维的银纳米粒子

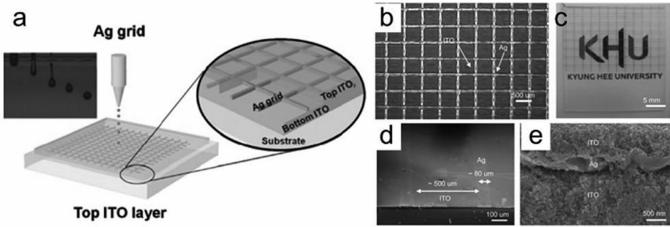


图 22 喷墨打印制备 ITO/Ag/ITO 三层结构导电膜^[87]

Figure 22 The inkjet printed three layers structure conductive film with ITO/Ag/ITO^[87]

微结构替代光刻硅柱,利用这种打印结构对纳米粒子进行诱导组装可以实现柔性透明导电膜的制备,如图 23 所示。这种利用喷墨打印模板诱导组装的方法可以实现多种导电材料纳米线路的制备,在纳米器件制备领域具有广阔的应用前景^[91]。

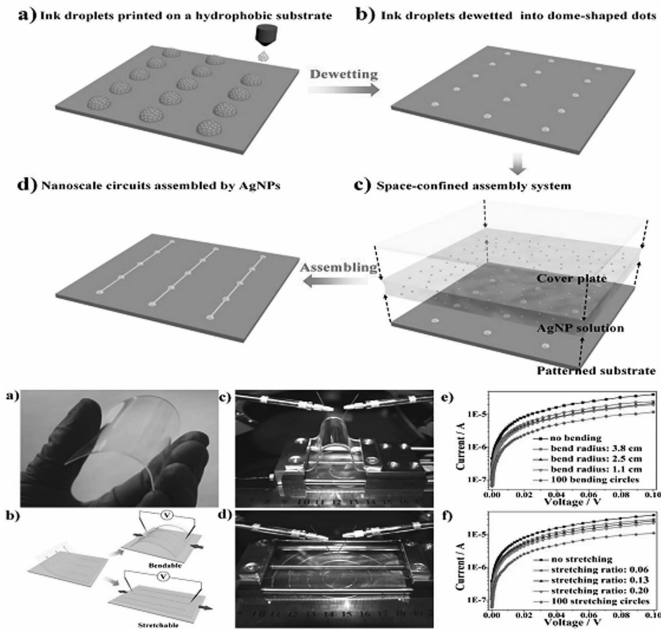


图 23 基于喷墨打印银纳米粒子微结构制备柔性透明导电膜^[91]

Figure 23 Fabrication of nanoscale circuits based on the inkjet printing micro-structure of Ag nanoparticles^[91]

3.2 金纳米粒子墨水

金纳米粒子在传感检测、生物医学、疾病免疫等领域有广泛的应用前景^[92],因而金纳米粒子的制备与合成一直是金属纳米材料研究领域的研究热点之一。金纳米粒子具有很高的导电性能和良好的生物相容性。同时,金纳米粒子的熔点显著降低,5nm 以下的金纳米颗粒的熔点约为 300~400℃,不到块体材料的二分之一。这就极大降低了对金纳米墨水的后处理温度,适合于制备电子电路^[93]。此外,金纳米颗粒具有独特的共振光吸收特性。硫醇、有机胺体系制备的金纳米粒子浓度较高,且能够很好地再分散于多种溶剂,可用于制备喷墨打印墨水。美国 Bishop 等设计了一种无卤化物参与的两相还原体系制备烷基胺保护的金纳米粒子,并制备了金纳米粒子导电墨水用于喷墨打印电路。该方法的优点是不会在金纳米粒子表面引入氯离子等杂质^[94]。沙特阿卜杜拉国王科技大学的 Jabbour 等采用原位反应型喷墨打印制备了自组装金纳米粒子图案。如图 24 所示,他们以二氯苯溶解的油酰胺作为包覆剂和还原剂配成墨水 A,使用二甲亚砜溶解的氯金酸作为金源配成墨水 B,采用双喷头打印方式依次打印 A、B 两种墨水得到点阵图案。随后,将打印制备的图案在 120℃下处理 3h 即得到组装的金纳米粒子,金纳米粒子的原

位生成避免了复杂的合成及纯化步骤,这种方法对于其它纳米粒子的原位打印制备也具有启示作用^[95]。中科院化学所江龙教授课题组采用聚乙烯吡咯烷酮/柠檬酸钠体系还原制备了金纳米粒子,并在其外层包覆了聚丙烯酸酯外壳用于保证其具有较高的稳定性,从而可以制备较高浓度的墨水。利用其喷墨打印制备的线路通过 500℃ 高温烧结后,可以得到接近于块体金的电导率^[96]。

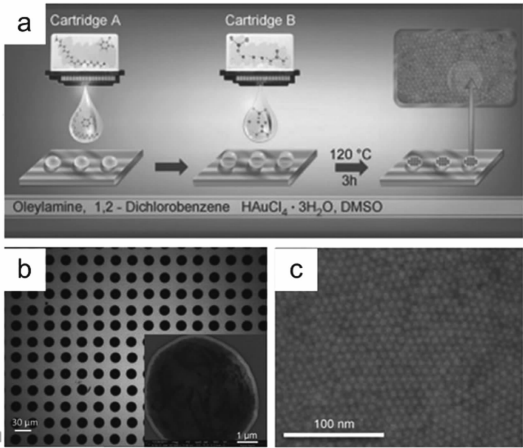


图 24 反应型喷墨打印原位制备自组装金纳米粒子^[95]

Figure 24 Reactive inkjet printing for in situ fabricating Au nanoparticles^[95]

光学化学传感器是一类由光学敏感元件和光学转换元件组成的传感检测器件,在各类物质分析以及低浓度检测中具有重要应用^[97]。美国康涅狄格大学 Jensen 课题组利用一种硫醇保护的金纳米粒印墨水,在聚酰亚胺(PI)柔性薄膜上喷墨打印制备得到了纳米金阵列,并用于生物标记物的电化学检测^[98]。该工作直接制备纳米金阵列用于生物检测,具有高通量、低成本及性能稳定等优势。希腊雅典国家技术大学的 Tsoukalas 课题组利用水基型柠檬酸钠稳定的纳米金墨水,喷墨制备了一种化学阻抗传感器。研究人员首先就基底、电极间距和纳米金密集程度对电测量信号强度的影响做了系统研究,在金粒子沉积膜上印制了一层聚甲基丙烯酸羟乙酯以起到保护封装作用,该器件对湿度和乙醇具有较好的响应性^[99]。我们课题组在疏水的基材上打印制备了金纳米粒子组装阵列图案。如图 25 所示,利用墨水在基底表面的三相线回缩,形成了致密的金纳米粒子六方结构组装阵列。这种致密的金纳米结构能够形成均一的电磁场热点,从而实现了高重复性的表面增强拉曼检测(SERS)。同时,疏水的基材能够将被检测物富集至金纳米阵列点,从而提高了检测灵敏度^[100]。

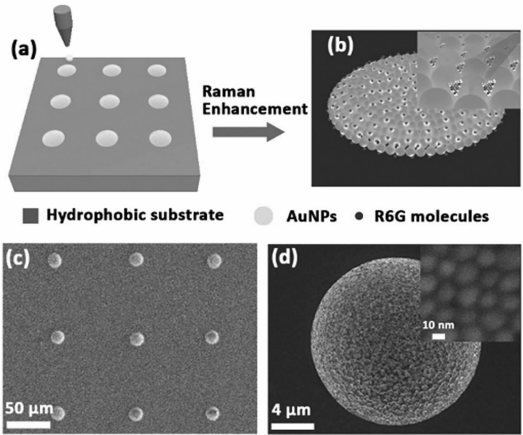


图 25 喷墨打印制备金纳米粒子 SERS 阵列传感器^[100]

Figure 25 Fabricating SERS-active arrays with the Au nanoparticles by inkjet printing^[100]

4 总结及展望

综上所述,聚合物、无机和金属功能墨水的制备及应用方面都取得了重要进展,在材料图案化和器件化方面展现了广阔的研究前景及应用价值。其中,以无机纳米粒子复合转印材料研究为基础的纳米绿色制版技术在推动印刷产业绿色发展方面具有重要作用,并推动印刷技术不断向绿色化、精细化发展。随着功能墨水研究的不断深入,其在 3D 打印领域的应用也十分广泛。在高性能墨水研究制备基础上,3D 打印将会在生物器官^[101]及高性能器件^[102]制备方面发挥重要的作用。同时,随着纳米科学与技术的不断进步,喷墨打印纳米材料组装图案化的研究与应用也日益深入。如纳米导电墨水与印刷技术相结合,将会对物联网与电子制造产业的绿色发展产生重要的推动作用。可以预见,随着材料科学和打印技术的不断进步,功能喷墨墨水的制备及应用将在先进材料图案化、可穿戴功能器件制备及 3D 打印等领域中发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] Kuang M X, Wang L B, Song Y L. *Adv Mater*, 2014,26(40):6950~6958.
- [2] Tian D L, Song Y L, Jiang L. *Chem Soc Rev*, 2013,42(12):5184~5209.
- [3] Layani M, Kamyshny A, Magdassi S. *Nanoscale*, 2014,6(11):5581~5591.
- [4] Kang B, Lee W H, Cho K. *ACS Appl Mater Inter*, 2013,5(7):2302~2315.
- [5] Dijkman J F, Duineveld P C, Hack M J J, Pierik A, Rensen J, Rubingh J E, Schram I, Vernhout M M. *J Mater Chem*, 2007,17(6):511~522.
- [6] Krebs F C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009,93(4):394~412.
- [7] Ferris C J, Gilmore K G, Wallace G G, Panhuis M I H. *Appl Microbiol Biot*, 2013,97(10):4243~4258.
- [8] Tekin E, Smith P J, Schubert U S. *Soft Matter*, 2008,4(4):703~713.
- [9] Komuro N, Takaki S, Suzuki K, Citterio D. *Anal Bioanal Chem*, 2013,405(17):5785~5805.
- [10] Nie Z H, Kumacheva E. *Nat Mater*, 2008,7(4):277~290.
- [11] Kuang M X, Wang J X, Wang L B, Song Y L. *Acta Chim Sinica*, 2012,70(18):1889~1896.
- [12] Egen M, Zentel R. *Macromol Chem Phys*, 2004,205(11):1479~1488.
- [13] Bazin G, Zhu X X. *Soft Matter*, 2010,6(17):4189~4196.
- [14] Sun T L, Feng L, Gao X F, Jiang L. *Accounts Chem Res*, 2005,38(8):644~652.
- [15] Wang J X, Zhang Y Z, Wang S T, Song Y L, Jiang L. *Accounts Chem Res*, 2011,44(6):405~415.
- [16] Wang J X, Wang L B, Song Y L, Jiang L. *J Mater Chem C*, 2013,1(38):6048~6058.
- [17] Ko H Y, Park J, Shin H, Moon J. *Chem Mater*, 2004,16(22):4212~4215.
- [18] Kim D, Jeong S, Park B K, Moon J. *Appl Phys Lett*, 2006,89(264101):1~3.
- [19] Cui L Y, Li Y F, Wang J X, Tian E T, Zhang X Y, Zhang Y Z, Song Y L, Jiang L. *J Mater Chem*, 2009,19(31):5499~5502.
- [20] Kim S H, Lim J M, Jeong W C, Choi D G, Yang S M. *Adv Mater*, 2008,20(17):3211~3217.
- [21] Kuang M X, Wang J X, Bao B, Li F Y, Wang L B, Jiang L, Song Y L. *Adv Opt Mater*, 2014,2(1):34~38.
- [22] Ge J P, Yin Y D. *Angew Chem Int Ed*, 2011,50(7):1492~1522.
- [23] Shen W Z, Li M Z, Ye C Q, Jiang L, Song Y L. *Lab Chip*, 2012,12(17):3089~3095.
- [24] Hou J, Zhang H C, Yang Q, Li M Z, Song Y L, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2014,53(23):5791~5795.
- [25] Ge J P, Yin Y D. *J Mater Chem*, 2008,18(42):5041~5045.
- [26] Wang L B, Wang J X, Huang Y, Liu M J, Kuang M X, Li Y F, Jiang L, Song Y L. *J Mater Chem*, 2012,22(40):21405~21411.
- [27] Bai L, Xie Z Y, Wang W, Yuan C W, Zhao Y J, Mu Z D, Zhong Q F, Gu Z Z. *ACS Nano*, 2014,8(11):11094~11100.
- [28] Teichler A, Perelaer J, Schubert U S. *J Mater Chem C*, 2013,1(10):1910~1925.
- [29] Shimoda T, Morii K, Seki S, Kiguchi H. *MRS Bull*, 2003,28(11):821~827.
- [30] Mauthner G, Landfester K, Kock A, Bruckl H, Kast M, Stepper C, List E J W. *Org Electron*, 2008,9(2):164~170.
- [31] Kawase T, Shimoda T, Newsome C, Sirringhaus H, Friend R H. *Thin Solid Films*, 2003,438/439(5):279~287.
- [32] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W, Woo E P. *Science*, 2000,290(5499):2123~2126.
- [33] Wang J Z, Zheng Z H, Li H W, Huck W T S, Sirringhaus H. *Nat Mater*, 2004,3(3):171~176.

- [34] Sele C W, von Werne T, Friend R H, Sirringhaus H. *Adv Mater*, 2005,17(8):997~1001.
- [35] Noh Y Y, Zhao N, Caironi M, Sirringhaus H. *Nat Nanotechnol*, 2007,2(12):784~789.
- [36] Eom S H, Park H, Mujawar S H, Yoon S C, Kim S S, Na S I, Kang S J, Khim D, Kim D Y, Lee S H. *Org Electron*, 2010,11(9):1516~1522.
- [37] Teichler A, Eckardt R, Hoepfener S, Friebe C, Perelaer J, Senes A, Morana M, Brabec C J, Schubert U S. *Adv Energy Mater*, 2011,1(1):105~114.
- [38] 白春礼. *科学通报*, 2009,54(14):1941~1944.
- [39] 宋延林. *新材料产业*, 2010,7(1):1~4.
- [40] Ueda E, Levkin P A. *Adv mater*, 2013,25(9):1~14.
- [41] Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. *Adv Mater*, 2009,21(6):665~669.
- [42] Li Z R, Wang J X, Zhang Y Z, Wang J J, Jiang L, Song Y L. *Appl Phys Lett*, 2010,97(233107):1~3.
- [43] Yao X, Song Y L, Jiang L. *Adv Mater*, 2011,23(6):719~734.
- [44] Haverinen H M, Myllylä R A, Jabbour G E. *Appl Phys Lett*, 2009,94(073108):1~3.
- [45] Elliott A M, Ivanova O S, Williams C B, Campbell T A. *Adv Eng Mater*, 2013,15(10):903~907.
- [46] Wood V, Panzer M J, Chen J L, Bradley M S, Halpert J E, Bawendi M C, Bulovic V. *Adv Mater*, 2009,21(21):2151~2155.
- [47] Tekin E, Smith P J, Hoepfener S, van den Berg A M J, Susha A S, Rogach A L, Feldmann J, Schubert U S. *Adv Funct Mater*, 2007,17(1):23~28.
- [48] Bao B, Li M Z, Li Y, Jiang J K, Gu Z K, Zhang X Y, Jiang L, Song Y L. *Small*, 2015,11(14):1649~1654.
- [49] Hecht D S, Hu L B, Irvin G. *Adv Mater*, 2011,23(13):1482~1513.
- [50] Li J T, Ye F, Vaziri S, Muhammed M, Lemme M C, Ostling M. *Adv Mater*, 2013,25(29):3985~3992.
- [51] Li L H, Guo Y Z, Zhang X Y, Song Y L. *J Mater Chem A*, 2014,2(44):19095~19101.
- [52] Torrisi F, Hasan T, Wu W P, Sun Z P, Lombardo A, Kulmala T S, Hsieh G W, Jung S J, Bonaccorso F, Paul P J, Chu D P, Ferrari A C. *ACS Nano*, 2012,6(4):2992~3006.
- [53] Shin K Y, Hong J Y, Jang J. *Chem Commun*, 2011,47(30):8527~8529.
- [54] Eom D S, Chang J, Song Y W, Lim J A, Han J T, Kim H, Cho K. *J Phys Chem C*, 2014,118(46):27081~27090.
- [55] de Gans B J, Hoepfener S, Schubert U S. *Adv Mater*, 2006,18(7):910~914.
- [56] Kawase T, Sirringhaus H, Friend R H, Shimoda T. *Adv Mater*, 2001,13(21):1601~1604.
- [57] Zhang L, Liu H T, Zhao Y, Sun X N, Wen Y G, Guo Y L, Gao X K, Di C A, Yu G, Liu Y Q. *Adv Mater*, 2012,24(3):436~440.
- [58] Wang H L, Cheng C, Zhang L, Liu H T, Zhao Y, Guo Y L, Hu W P, Yu G, Liu Y Q. *Adv Mater*, 2014,26(27):4683~4689.
- [59] Kordas K, Mustonen T, Toth G, Jantunen H, Lajunen M, Soldano C, Talapatra S, Kar S, Vajtai R, Ajayan P M. *Small*, 2006,2(8/9):1021~1025.
- [60] Beecher P, Servati P, Rozhin A, Colli A, Scardaci V, Pisana S, Hasan T, Flewitt A J, Robertson J, Hsieh G W, Li F M, Nathan A, Ferrari A C, Milne W I. *J Appl Phys*, 2007,102(4):1~7.
- [61] Song J W, Kim J, Yoon Y H, Choi B S, Kim J H, Han C S. *Nanotechnology*, 2008,19(9):1~6.
- [62] Small W R, Panhuis M I H. *Small*, 2007,3(9):1500~1503.
- [63] Shimoni A, Azoubel S, Magdassi S. *Nanoscale*, 2014,6(19):11084~11089.
- [64] Ko Y G, Do T G, Oh H C, Lee H J, Han H G, Kim C H, Choi U S. *Sci Rep*, 2014,4(6656):1~6.
- [65] Hu L B, Choi J W, Yang Y, Jeong S, La Mantia F, Cui L F, Cui Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009,106(51):21490~21494.
- [66] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Gratzel M, Han H W. *Science*, 2014,345(6194):295~298.
- [67] Wei Z, Chen H, Yan K, Yang S. *Angew Chem Int Ed*, 2014,53(48):13239~13243.
- [68] Chen S P, Chiu H L, Wang P H, Liao Y C. *ECS J Solid State SC*, 2015,4(4):3026~3033.
- [69] Deng M M, Zhang X Y, Zhang Z L, Xin Z Q, Song Y L. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014,14(7):5114~5119.
- [70] Han S T, Zhou Y, Xu Z X, Huang L B, Yang X B, Roy V A L. *Adv Mater*, 2012,24(26):3556~3561.
- [71] Li Y N, Wu Y L, Ong B S. *J Am Chem Soc*, 2005,127(10):3266~3267.
- [72] Zhang Z L, Wen Y Q, Ma Y, Luo J, Jiang L, Song Y L. *Chem Commun*, 2011,47(26):7407~7409.
- [73] Lee H H, Chou K S, Huang K C. *Nanotechnology*, 2005,16(10):2436~2441.
- [74] Magdassi S, Bassa A, Vinetsky Y, Kamysny A. *Chem Mater*, 2003,15(11):2208~2217.
- [75] Kim D, Moon J. *ELECTROCHEM SOLID ST*, 2005,8(11):30~33.

- [76] Noguchi Y, Sekitani T, Yokota T, Someya T. Appl Phys Lett, 2008,93(043303):1~3.
- [77] Kim D, Jeong S, Shin H, Xia Y, Moon J. Adv Mater, 2008,20(16):3084~3089.
- [78] Magdassi S, Grouchko M, Berezin O, Kamysny A. ACS Nano, 2010,4(4):1943~1948.
- [79] Ahn B Y, Duoss E B, Motala M J, Guo X Y, Park S I, Xiong Y J, Yoon J, Nuzzo R G, Rogers J A, Lewis J A. Science, 2009, 323(5921):1590~1593.
- [80] Volkman S K, Pei Y N, Redinger D, Yin S, Subramanian V. Mater Res Soc Symp P, 2004,814(1):151~156.
- [81] Woo K, Kim D, Kim J S, Lim S, Moon J. Langmuir, 2009,25(1):429~433.
- [82] Zhang Z L, Zhang X Y, Xin Z Q, Deng M M, Wen Y Q, Song Y L. Nanotechnology, 2011,22(42):1~8.
- [83] Adams J J, Duoss E B, Malkowski T F, Motala M J, Ahn B Y, Nuzzo R G, Bernhard J T, Lewis J A. Adv Mater, 2011,23(11): 1335~1340.
- [84] Layani M, Gruchko M, Milo O, Balberg I, Azulay D, Magdassi S. ACS Nano, 2009,3(11):3537~3542.
- [85] Layani M, Berman R, Magdassi S. ACS Appl Mater Inter, 2014,6(21):18668~18672.
- [86] Zhang Z L, Zhang X Y, Xin Z Q, Deng M M, Wen Y Q, Song Y L. Adv Mater, 2013,25(46):6714~6718.
- [87] Jeong J A, Kim J, Kim H K. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011,95(7):1974~1978.
- [88] Geissler M, Xia Y N. Adv Mater, 2004,16(15):1249~1269.
- [89] Menard E, Meitl M A, Sun Y G, Park J U, Shir D J L, Nam Y S, Jeon S, Rogers J A. Chem Rev, 2007,107(4):1117~1160.
- [90] Su B, Zhang C, Chen S R, Zhang X Y, Chen L F, Wu Y C, Nie Y W, Kan X N, Song Y L, Jiang L. Adv Mater, 2014,26(16): 2501~2507.
- [91] Chen S R, Su M, Zhang C, Gao M, Bao B, Yang Q, Su B, Song Y L. Adv Mater, 2015,DOI: 10.1002/adma.201500225.
- [92] Benson J, Fung C M, Lloyd J S, Deganello D, Smith N A, Teng K S. Nanoscale Res Lett, 2015,10(127):1~8.
- [93] Zhao N, Chiesa M, Sirringhaus H, Li Y N, Wu Y L. J Appl Phys, 2007,101(064513):1~6.
- [94] Bishop P T, Ashfield L J, Berzins A, Boardman A, Buche V, Cookson J, Gordon R J, Salcianu C, Sutton P A. Gold Bull, 2010, 43(3):181~188.
- [95] Abulikemu M, Daas E H, Haverinen H, Cha D, Malik M A, Jabbour G E. Angew Chem Int Ed, 2014,53(2):420~423.
- [96] Cui W J, Lu W S, Zhang Y K, Lin G H, Wei T X, Jiang L. Colloid Surface A, 2010,358(1/3):35~41.
- [97] Wan H, Sun Q Y, Li H B, Sun F, Hu N, Wang P. Sens Actuator B-Chem, 2015,209(1):336~342.
- [98] Jensen G C, Krause C E, Sotzing G A, Rusling J F. Phys Chem Chem Phys, 2011,13(11):4888~4894.
- [99] Skotadis E, Tang J, Tsouti V, Tsoukalas D. Microelectron Eng, 2010,87(11):2258~2263.
- [100] Yang Q, Deng M M, Li H Z, Li M Z, Zhang C, Shen W Z, Li Y N, Guo D, Song Y L. Nanoscale, 2015,7(2):421~425.
- [101] Mannoor M S, Jiang Z W, James T, Kong Y L, Malatesta K A, Soboyejo W O, Verma N, Gracias D H, McAlpine M C. Nano Lett, 2013,13(6):2634~2639.
- [102] Galliker P, Schneider J, Eghlidi H, Kress S, Sandoghdar V, Poulikakos D. Nat Commun, 2012,3(890):1~9.

Patterning and Applications of Functional Inkjet Inks

SUN Jia-zhen¹, BAO Bin², WANG Si², ZHANG Xing-ye², SONG Yan-lin^{1, 2*}

(1. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Recently, Inkjet printing technology has aroused great attention due to its important application in materials patterning. Research on inkjet inks has become one of the advanced research hotspots in the field of new materials and devices. This paper reviewed the progress of patterning and applications of functional inkjet inks, including polymer inks, inorganic inks and metal inks. Besides, the prospects of the functional inks were proposed in advanced materials patterning, functional devices fabrication and 3D printing technology.

Key words: Inkjet printing; Functional inks; Patterning; Optoelectronic devices