激光直写柔性电路的研究进展

申超^{1,2}, 翁沛希^{1,2}, 王子杰^{1,2}, 武文杰^{1,2}, 谢小柱^{1,2,3*}

1. 广东工业大学机电工程学院激光微纳加工研究中心, 广州 510006;

2. 广东工业大学机电工程学院, 省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室, 广州 510006;

3. 广东工业大学实验教学部, 广州 510006

*联系人, E-mail: xiaozhuxie@gdut.edu.cn

收稿日期: 2020-08-06; 接受日期: 2020-09-04; 网络出版日期: 2021-04-20

国家自然科学基金(编号: 52075103, 51805093)和国家重点研发计划(编号: 2018YFB1107700)资助项目

摘要 目前柔性电子行业正处于一个重要的转型期, 各种外形新颖和功能丰富的柔性电子产品不断涌现, 从有限的柔性到具有形状适应性及延展性的柔性电子设备. 这极大地刺激了人们对柔性电子设备的需求, 在更大幅面基板上以更低的成本开发出特征尺寸更小, 以及性能更好的柔性电路制造技术备受关注. 在各种技术中, 激光直写技术已经被证明是一种高效灵活且能够大面积生产柔性电子电路的制造方法. 激光直写作为一种非光刻、非真空、在线式加工技术已经受到了越来越多的关注. 其可以应用于包括热敏柔性衬底在内的各种衬底的电路电极的制造中, 在生产柔性电子设备、柔性储能设备、传感器以及可穿戴电子设备等领域有着巨大的应用前景. 本文对激光直写柔性电路(Laser Direct Writing of Flexible Circuit, LDWFC)技术在柔性电路制造中的最新发展进行了总结, 重点介绍了激光直写技术在柔性电路制造中所适用的导电油墨材料种类和特点. 从激光烧结技术、激光还原技术、激光诱导改性技术、激光辅助电路制造技术4个方面详细介绍了LDWFC加工技术. 此外, 本文还介绍了LDWFC在柔性储能器件、柔性传感器以及柔性显示器中的应用, 并对LDWFC技术在柔性电路制造中的发展进行了展望.

关键词 激光直写, 柔性电路, 导电油墨, 柔性衬底

PACS: 42.62.Cf, 81.16.Mk, 79.20.Ds, 81.15.-z

1 引言

激光直写柔性电路(Laser Direct Writing of Flexible Circuit, LDWFC)技术是伴随着计算机控制技术和微细加工技术发展而产生的, 是一种激光作用于材料的成型技术方法, 可实现二维(Two Dimensional, 2D)

或三维(Three Dimensional, 3D)结构的加工. 通常LDWFC技术也可以称为激光直接写入技术、激光直接图案化技术、激光数字图案化技术或者激光选择性图案化技术等. 现今LDWFC已广泛运用在制备微电极、场效应晶体管、发光二极管、微机电系统等各个领域. 因为其具有烧结温度较低、加工周期短、效率

引用格式: 申超, 翁沛希, 王子杰, 等. 激光直写柔性电路的研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 084201

Shen C, Weng P X, Wang Z J, et al. Research progress in laser direct writing of flexible circuit (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 084201, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0304

高、精度高、能够大面积加工、可适应材料范围广和可设计性强等特点,所以LDWFC技术非常适合应用于聚合物柔性衬底上的电路图案化,成为制备柔性可拉伸设备的有效工具,在柔性电路制造中扮演着非常重要的角色^[1,2]。目前,LDWFC技术已经引起了人们极大的兴趣。根据所使用的材料,其具体过程会有些不同。例如,最常见的激光烧结技术,选用金属纳米油墨比常规的热烧结技术更具优势,除了能够选择性烧结固化材料外,激光烧结还具有能量集中、温度场热影响区域小以及能够及时的烧结和退火等特点,从而可以在热敏感聚合物衬底上加工堆叠和结构化金属图案^[3]。这一特点进一步表明LDWFC能够成为制造柔性电子元件的工艺方法。近年来,超快激光器(飞秒)已经被证明能够在各种衬底上,以最小热副作用烧结金属纳米颗粒制造高分辨率电路图案,是烧结微米/纳米粒子较热门和有前途的方法之一^[4-6]。

LDWFC技术在制造柔性电路过程中利用了激光与材料的独特特性,根据材料吸收光谱不同的特点,可以选择合适的激光波长,当激光作用于材料上时可以选择性地吸收或者透射激光,有效防止柔性衬底直接吸收激光造成的损坏。另外,连续激光器和脉冲激光器也会表现出不同的特性,例如在脉冲激光器中,不同激光器的脉冲宽度会不同,如纳秒(ns)、皮秒(ps)以及飞秒(fs)激光器,并且相同脉冲宽度下不同重复频率也会表现出不同的特性。LDWFC所使用的纳米材料,相较块状材料具有比表面积较大、熔点降低等特性。目前研究中广泛使用的一般为金属纳米材料,除此之外也有很多研究开始报道激光直写非金属材料制造柔性电路的技术方法。另外,柔性衬底的选择和印刷油墨的方法也非常重要,其中常用的柔性衬底有聚对苯甲酸乙二醇酯(PET)^[7-10]、聚乙烯(PEN)、聚酰亚胺(PI)^[10-12]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[7,8]和纸张^[13]等。在制备好纳米油墨之后,需要将油墨以挤出或者涂敷的方式印刷到柔性衬底上,采用的印刷方法也是多种多样的,从2D到3D柔性电路的制备,不断有新的方法出现,具体包括旋涂、喷涂、浸涂、刮涂、转印、油墨直写以及沉积等^[14]。总之,LDWFC在柔性电子产品的快速开发、大面积制备、小批量特殊定制等方面具有无可比拟的优越性,它制造柔性电路的效率较高、分辨率较高、工艺工序简单、可适应的纳米油墨材料广泛且具有加工2D和3D电路结构的能力。它为柔性电路

的发展起到了重要的推动作用,并为柔性电路的制造提供了灵活便利的方案,推动柔性电路朝着非标准功能器件的差异定制化方向快速发展。

本文从LDWFC策略的角度出发,总结了激光直写技术在柔性电路制造中所涉及的油墨分类,还介绍了几种比较常见的油墨材料并总结了几种适合激光直写油墨的优缺点,以及根据激光作用于油墨材料方式的不同,介绍了当下制造柔性电路具体激光技术的种类,回顾了激光直写制造柔性电路在传感器、超级电容器和柔性显示器的应用,最后探讨了目前激光直写技术在柔性电路的制造中的不足,并对未来发展作出展望。

2 LDWFC油墨材料

导电油墨材料是激光直写技术制造高性能柔性电路过程中的关键部分之一,LDWFC所使用的油墨主要以低成本、纳米级颗粒状的金属或非金属为主。LDWFC油墨材料可大体分为6大类:(1) 非金属油墨;(2) 单元素金属纳米油墨;(3) 金属氧化物纳米油墨;(4) 核壳双金属纳米油墨;(5) 合金金属纳米油墨;(6) 复合纳米油墨。具体的非金属油墨包括:石墨烯^[8]、氧化石墨烯(GO)^[11,15];单元素金属纳米颗粒油墨包括:Ag纳米油墨^[9,12,16-19]、Cu纳米油墨^[5,17,20-26]、Au纳米油墨^[17,27,28]、Zn纳米油墨^[17,29]等;金属氧化物纳米油墨包括:NiO纳米油墨^[30]、CuO纳米油墨^[8,31,32]、Cu₂O纳米油墨^[33,34]等;核壳双金属纳米油墨包括:Cu-Ag纳米油墨^[22];合金金属纳米油墨包括:铜镍合金纳米油墨^[17]、Au-Ag合金纳米油墨^[35]、镓铟液态金属合金油墨^[19]等。复合油墨包括:碳纳米管与银的复合油墨^[36]、PEDOT:多壁碳纳米管和聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PSS)^[37-40]、氧化石墨烯(GO)复合材料^[41]等。

我们简要展示了几种应用于LDWFC中的油墨,在非金属油墨中石墨烯的性能是最好的,它具有超高的电导率和导热率、高的杨氏模量、高化学/物理稳定性、光透射率好、柔韧性强、机械性能出色并且生物相容性非常好等特点,因此石墨烯在LDWFC中是一种非常有前途的材料^[42-44]。但是石墨烯的大量获取非常困难,其通常采用机械剥落法得到单层或少层的石墨烯,该方法效率太低,极大地限制了石墨烯在LDWFC中的发展。目前实验室研究中获得高导电石墨烯的最

主要方法有GO还原法以及聚合物上的激光诱导石墨烯(Laser-Induced Graphene, LIG), GO还原法可以获得大面积的石墨烯材料, GO是类似石墨烯的2D结构, 但其单层碳原子被基面和石墨烯薄片剥落过程中引入的边缘含氧基团(Oxygen-Containing Groups, OCG)共价官能化^[43,45,46]. OCG (例如羟基、环氧基和羧基)能够使GO易于在分散液中, 并能够使GO在溶液中具有高胶体稳定性以及独特的光学性质, 因此非常适合制备成LDWFC油墨材料. 待还原有效去除OCG后, GO恢复共轭结构并恢复石墨烯的导电性. 此外, GO在整个光谱上都表现出良好的吸收特性, 因此可以使用连续或者脉冲激光器还原.

在单元金属纳米油墨中使用最多且性能最优异的是Ag纳米油墨, 虽然现在已经出现很多LDWFC油墨材料的替代品. 但目前Ag仍然是LDWFC中最常使用的一种油墨材料, 因为它在柔性基材上有持久的稳定性和优异的黏合性, 并且Ag具有出色的氧化稳定性, 在所有金属中具有高的导热性和导电性, 在273.15 K温度下其导热系数为429 W/(m K), 电阻率为1.59 $\mu\Omega$ cm. 不仅如此, 根据已有研究报道Ag纳米油墨已经能够通过激光直写技术在柔性基材上成功制造独立的3D柔性导电路. 除了Ag之外, 研究者们开发出的高导电性、低成本且易于获取的贵金属替代油墨也是一个重要的研究方向, 由于Cu具有高的导电性以及较低的成本, 是一种极佳的贵金属替代品. 但是Cu油墨有抗氧化性差的缺点, 阻碍了Cu像Ag油墨大规模使用. 目前大量研究人员围绕怎么克服Cu的氧化性合成稳定的Cu油墨和Cu油墨制备高性能高导电的柔性电路, 以及制备好的Cu电路是否具有长期可靠的性能等三个问题进行研究. 庆幸的是, 已有大量研究人员开始不断探索克服Cu油墨其氧化的问题, 比如使用Cu氧化物或者Cu核壳结构类的油墨. 这使得Cu纳米油墨逐渐成为Ag纳米油墨的替代品, 具有极大的应用前景.

现阶段对2D柔性电路的油墨已经有了很多研究并取得了重大的进展, 但用于3D立体电路的油墨报道相对较少. 值得注意的是, LDWFC从2D到3D的制造过程中, 油墨材料的特性有着明显的差异, 空间中的电路力学性能复杂多变, 要求变得更加苛刻. 3D电路需要克服自支撑和如何成型保型以及自身机械性能等问题. 这也要求在制造3D立体电路时, 墨水必须具有一定的固体颗粒密度和一定的黏弹性, 以及一定的自

支撑性能, 还需要一些方法辅助成型, 一般采用层层制造以及墨水直写的辅助方法等. 总之, 在LDWFC过程中, 油墨的特性很大程度上决定了激光直写制备出的导电电路的特性, 不同的材料和油墨添加剂会让油墨表现出不同的特性. 目前研究还需进一步优化油墨的流变性能、电气性能、干燥过程和激光直写过程中基材与油墨的相互作用, 不断地改进现有油墨配方以获得高导电的柔性电路.

3 LDWFC技术

作为传统沉积和光刻技术的替代方法, LDWFC技术已经被证明可以用来制造复杂微米尺度的2D和3D结构, 这种能力被认为是制造3D互联电路结构非常有前途的技术方法, 其在制造3D电路技术方法上比现有的一些3D电路制造技术(如: 直接书写技术、弯月面电沉积技术、局部电化学沉积等)更具一定的优势. 综合来讲, LDWFC技术适应的材料更加广泛, 从非金属、金属、氧化物到复合材料以及其他特殊性能的材料都适合. 不仅如此, LDWFC还能进行材料的改性, 增加柔性电路金属层与柔性衬底间的黏附性以及电气机械性能等. 随着激光技术的不断发展和进步, LDWFC技术的精度已经远比其他技术高, 最小成型尺寸已经达到纳米级别. LDWFC技术按照对材料的作用方式不同可分为: (1) 激光烧结技术; (2) 激光还原技术; (3) 激光诱导改性技术; (4) 激光辅助电路制造技术. 其中激光辅助电路制造技术包括激光辅助墨水直写技术、激光辅助化学气相沉积技术^[47]以及激光辅助电沉积技术等. 根据所使用金属或非金属纳米颗粒油墨的特性, 以及柔性电路制造工艺要求选择相应适合的LDWFC技术. 特别地, 针对有些油墨的图案化过程中可能包含几种激光加工技术, 例如, CuO纳米油墨制备柔性电路需要激光还原CuO之后再激光烧结成Cu电路图案^[48]. 为了使得制造的柔性电路具有良好的特性以及导电电路与衬底材料更好地适应, 不同的LDWFC技术会选择合适的激光和激光加工工艺参数, 以及一些其他的辅助方法配合激光直写一起制备柔性电路, 下面仅讨论现在主要的LDWFC技术.

3.1 激光烧结技术

激光烧结是以激光为热源, 通过激光照射将金属

纳米粉末材料快速熔化并凝固形成连续的导电结构. 与常规的热烧结相比, 激光烧结更适合于柔性的衬底材料, 如塑性聚合物以及纸张等. 如图1(a)所示, 激光烧结一般使用金属纳米油墨进行烧结, 因为未烧蚀的纳米油墨烧蚀阈值较低($<1 \text{ J cm}^{-2}$), 避免了对柔性衬底的损坏, 且烧蚀过程中产生的碎屑为纳米级, 对烧结过程后期干扰较小. 在激光烧结之前通常需要将金属纳米油墨印刷到柔性衬底上, 再进行干燥后通过激光烧结使油墨获得特定的电子性能, 一般是在环境温度下进行. 针对不同金属的性质特点, 采取合适的工艺方法才能制造出性能良好的电路图案. 例如, 在激光烧结Cu纳米油墨时, 为了避免更多的氧化, 必须将烧结持续时间最小化. 目前, 激光烧结已经广泛应用于柔性电路的制造中^[34].

金属纳米颗粒油墨在烧结中大致会经历三个步骤: (1) 蒸发溶剂; (2) 通过热分解去除分散剂和黏合材料; (3) 颈部形成和晶粒长大, 如图1(b)所示. Zenou等人^[20]研究了在环境条件下的Cu纳米油墨激光烧结避免氧化的条件, 通过Nd:YAG激光器的两种相同波长的相干光源对Cu电路进行烧结, 使用脉冲宽度为亚纳秒的脉冲激光来精确定义微米级的烧结线宽, 并使用最大功率为2 W的连续激光负责对Cu油墨层进行干燥和烧结. 当烧结速度适当时, 大气条件下与惰性气体条件下几乎没有区别. 值得一提的是, 该研究使用了一种新的电阻率测量方法, 通过反射率测量来描述Cu纳米

油墨在激光烧结过程中的动态变化, 这种非接触式测量方法对最佳工艺条件的选择具有指导意义. Roy等人^[49]介绍了一种微尺度选择性激光烧结技术. 该技术可以实现微米级别的3D互连结构的生产, 有望成为芯片封装的解决方案之一. 其可以显著增加晶体管封装密度, 减少芯片面积和功耗, 实现最佳的芯片性能. Roy等人主要的工作是使用连续激光和脉冲激光对Cu纳米油墨进行烧结, 通过烧结结果对比, 估算出激光器最佳的加工范围. 之后, Roy等人^[24]使用中心波长为800 nm, 重复频率为5 kHz, 脉冲持续时间为100 fs的飞秒激光器, 和中心波长为532 nm, 重复频率为5 kHz, 脉冲持续时间为5–35 ns的Nd:YAG激光器, 以及中心波长为532 nm, 3 W的连续激光器烧结Cu纳米油墨进行全面研究和优缺点比较, 研究了激光烧结加工窗口与同层厚度和激光工艺参数的关系, 更进一步提出估算脉冲激光下Cu纳米油墨的最佳烧结模型, 利用激光与纳米颗粒的相互作用机制, 得到更好的烧结和烧蚀阈值范围, 以此来研究良好烧结点的机械和电气性能, 确定烧结工艺参数与这些性能的关系. 同年, Roy课题组研究人员^[21]探究了连续与脉冲激光器烧结Cu纳米油墨的衬底初始温度对于激光烧结辐照度的影响, 发现在150°C–200°C衬底上烧结Cu纳米油墨激光辐照度比室温下低5–17倍.

激光烧结技术是目前金属纳米油墨(如Au纳米油墨、Ag纳米油墨、Cu纳米油墨等)制备柔性电路使用

图1 (网络版彩图) (a) 激光烧结工艺流程简图, 将金属纳米油墨涂覆在聚合物上并在干燥处理之后进行激光烧结, 再冲洗留下导电层; (b) 激光烧结过程中金属纳米油墨的变化过程示意图

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of the laser sintering process. The metal nano ink is coated on the polymer and laser sintered after drying, and then rinsed to leave the conductive layer; (b) the schematic diagram of the change process of the metal nano ink during the laser sintering process.

比较广泛的技术. 其分辨率高、光束能量集中引起局部瞬时加热、穿透能力小, 特别适合在柔性和温度敏感聚合物上烧结出导电图案. 目前常用的激光器为连续激光器以及飞秒和纳秒脉冲激光器, 连续激光是通过光子不断地给纳米油墨提供能量, 通过光热相应地在较短的持续时间内使得纳米油墨达到烧结和熔化阈值, 使得纳米油墨之间发生熔融颈缩. 脉冲激光器相比于连续激光器热影响区更小, 对功率的控制要求更高, 但是短脉冲激光器烧结纳米颗粒会出现纳米颗粒堆叠现象. 另外脉冲激光与连续激光对纳米颗粒的作用机制不同, 脉冲激光烧结纳米油墨往往与曝光时间无关, 特别是著有“冷加工”的飞秒脉冲激光, 其单个脉冲的能量对烧结特性的影响几乎可以忽略, 但通过高频的脉冲不断地作用在纳米油墨上, 细微的能量来不及扩散并不断累积, 使得纳米油墨发生热量的非线性吸收, 造成颗粒尖端发生熔融颈缩, 这样对于柔性基材的损伤会特别小. 因此, 脉冲激光在柔性电路的制造中有着非常好的发展前景.

3.2 激光还原技术

激光还原常运用在金属氧化物或非金属氧化物纳米油墨制备柔性电路中, 常见的油墨材料有GO, CuO, Cu₂O, NiO及一些复合油墨等, 以下主要讨论激光还原GO以及CuO. 激光还原GO带动了石墨烯基的柔性电子产品的发展, 是目前实验室制备石墨烯的最佳方法之一, 在大气常温条件下, 还原程度可控且高效. 激光还原GO原理一般可分为两种: 光化学还原^[50]和光热还原^[51]. 光化学还原是当激光照射到GO表面时, 光子的能量引起的电子发生跃迁, 产生一对可以自由移动的电子和空穴使得GO发生还原反应; 光热还原是当激光光子能量没有引起电子发生跃迁, 即未发生光热还原时, 随着激光功率密度的增大, 其作用区域会产生高温使得GO发生还原反应. 在还原下消除了GO中的含氧基团(羟基和环氧基), 并促进电路图案的形成和结构化以及材料特性的改变调整. 另外, CuO纳米油墨的激光还原也有光热和光化学作用, 当激光作用在CuO纳米油墨上时, 由于热作用使得乙二醇脱水为乙醛, 乙醛再将CuO纳米颗粒还原为Cu纳米颗粒, 最后Cu在激光烧结作用下重熔为Cu电路的过程.

现阶段激光还原GO或者CuO可用的激光器可分为两种, 即连续激光器和脉冲激光器. 脉冲激光器在柔

性电路的制造中更具优越性, 因为脉冲激光热响应更可控, 在同等条件下脉冲激光对GO还原程度会高很多. 迄今为止, 越来越多研究开始使用脉冲激光器制备高分辨率的导电图案, 最典型的为飞秒激光器, 因为飞秒激光在光斑尺寸上更具优势, 适合制造精细化的柔性电路. Zhang等人^[52]证明还原态石墨烯的电阻率和电导率对飞秒激光器的输出功率有很大的依赖性, 并成功通过中心波长为790 nm, 脉冲宽度为120 fs的飞秒激光还原GO制备出了石墨烯微电路, 为石墨烯材料在柔性电子设备中的应用奠定了基础. Kang等人^[53]使用在空气中高度稳定且价格便宜的CuO纳米油墨来制备导电Cu电路, 对比了两种类型的激光(波长为1070 nm的连续波和脉冲激光)照射CuO纳米油墨产生光热以及光化学反应, 并直接在柔性衬底上成功制作了厚度约为10 μm的铜电极, 其装置示意图和工艺流程图如图2所示. 这是一种具有很高成本效益的方法, 简单快速、对环境友好, 为未来柔性电路的更好制造提供了很好的解决方案.

激光还原金属或非金属氧化物油墨材料更具经济效益, 因为金属或非金属氧化物油墨材料相比于单元素金属油墨材料更加容易获得, 在大气环境下更加稳定, 价格也更低廉. 例如, CuO纳米颗粒油墨兼具了Cu纳米颗粒油墨的优点, 同时解决了Cu纳米颗粒在空气中容易氧化的问题, 是解决易氧化金属油墨制备柔性电路困难的方案之一, 在未来大规模柔性电路的制备中具有一定优势. 但同时激光还原金属或非金属氧化物可能存在还原不充分或者还原后再氧化的情况, 导致激光还原制备的导电电路性能较差, 未来仍然需要不断探索激光还原金属或非金属氧化物油墨的工艺方法以获得电气机械性能优异的导电电路.

3.3 激光诱导改性技术

随着LDWFC的进步, 柔性电路得到迅猛发展, 应用在越来越多的领域和场合, 对柔性电路的电气、机械性能要求也越来越高. 在常规的柔性衬底上制备出性能优良的导电电路, 需要考虑电路与衬底的结合可靠性. 常规的柔性衬底改性方法主要分为化学改性和物理改性, 其中激光改性是非常具有吸引力和发展前景的方法. 激光诱导改性具有可以实现柔性电路的精细化、可定制活化区域、能够大批量改性等特点. 因此许多研究人员对LDWFC在柔性衬底聚合物的加工

图 2 (网络版彩图) (a) 激光还原CuO的实验装置示意图; (b) 激光还原CuO纳米油墨的工艺流程图, 通过光化学作用和光热作用将CuO纳米油墨转化为Cu膜^[53]. 图片来自文献^[53], 已获得授权

Figure 2 (Color online) (a) Schematic diagram of experimental device for laser reduction of CuO; (b) process flow chart of laser reduction of CuO nanoparticle ink, which converts CuO nanoparticle ink into Cu film through photochemical and photothermal effects ^[53]. Reprinted from ref. ^[53] with permission.

和表面改性进行了研究^[42,54–62], 目的是为了增强电路层与柔性衬底的结合, 让电路与衬底更好地“焊接”在一起, 提高柔性电路的机械可靠性能. 激光诱导改性技术在柔性电路制造中主要是LIG和激光诱导聚合物改性辅助制造柔性电路等. LIG方法是使用激光在含有芳香族和酰亚胺官能团的聚合物上直接诱导出多层石墨烯和无定型碳的方法^[63], LIG工艺示意图以及图像如图3(a)和(b)所示. 而激光诱导聚合物柔性衬底改性原理性质较为复杂, 目前尚未掌握其详细的机制, 但其仍然是光热或光化学过程, 或者两者皆有^[64]. 该技术最常使用的激光器主要包括CO₂激光器和飞秒激光器等. 每种激光器各有特点, 其中CO₂激光器主要是发出长波红外激光, PI柔性衬底对该类的波长表现出较强的吸收能力, 利用光热过程进行诱导改性. 飞秒激光器有着“冷加工”的特点, 其细小的光斑和超短的脉宽, 为激光诱导柔性衬底提供了优异的加工精度和保护衬底不会被损坏, 是激光诱导柔性衬底制造柔性电路的最佳选择.

Lin等人^[63]报告了一种在柔性聚合物薄膜上一步法LIG高导电结构, 使用波长为10.6 μm, 脉冲持续时间为14 μs的CO₂红外激光、3.6 W功率对PI薄膜进行写入, 红外LIG光热效应产生的能量导致局部温度高于

2500°C产生晶格振动, 这些原子重新排列, 芳族化合物形成石墨结构. 该报道发现, 激光诱导聚合物石墨化的机理与芳香族和酰亚胺重复单元中存在的结构特征密切相关. 目前该研究试验了十几种不同聚合物, 包括: 聚酰亚胺(PI)、聚醚型聚氨酯(PEI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等, 证明了只有PI以及PEI能够LIG出导电碳化结构. Parmeggiani等人^[65]报道了一种新型的聚合物复合材料, 将PI粉末分散到PDMS中得到弹性的聚合物衬底. 并成功使用CO₂激光器在弹性衬底上LIG, 利用衬底的弹性轻松地生产任何形状和表面的电极结构. 该方法还可根据PI粉末的浓度调节LIG的机械和电气性能, 其中PI粉末在激光诱导过程中的变化示意图如图3(c)所示.

此外, 激光诱导技术还能对柔性衬底进行改性, 增加图案化后的柔性电路的黏附性不容易被剥落, 以及电气机械性能得到了增强, 是解决LDW制造柔性电路稳定可靠性的另一种技术方法. Du等人^[61]使用纳米级脉冲UV激光器(波长为355 nm, 最大输出功率9.5 W, 最大脉冲频率为100 kHz)在PI薄膜上纹理化, 改变PI薄膜表面的化学性质以及粗糙度增加了PI薄膜表面的润湿性能, 使得在PI上图案化的导电电路黏附性和抗剥离性得到增强. Liu等人^[11]报道了一种一步制造柔性

图 3 (网络版彩图) (a) LIG示意图; (b) PI上LIG的光学图像; (c) PI粒子形态在LIG过程中转化的FESEM图像和不同转换阶段3D渲染图^[65]. 图片来自文献^[65], 已获得授权

Figure 3 (Color online) (a) The schematic diagram of the laser-induced graphene; (b) the laser-induced on the polyimide film optical image of graphene; (c) the FESEM image of the transformation of the polyimide film particle morphology during the laser-induced graphene process and the 3D rendering of different conversion stages ^[65]. Reprinted from ref. ^[65] with permission.

电容器的方法, 在环境温度中通过CO₂连续激光诱导有KOH涂层的PI薄膜同步感应和活化3D多孔石墨烯, 该方法进一步优化和解决了在PI膜上LIG石墨烯多孔化的问题, 改善了多孔石墨烯的质量, 增强了LIG后多孔石墨烯的电化学性能. 制造的柔性电容器具有良好的稳定性和出色的机械柔韧性.

激光诱导聚合物石墨化目前针对的聚合物衬底主要是PI薄膜, 其柔软、机械性能优良、耐高温、耐腐蚀等特性, 以及在制造过程中聚合物链的优先取向表现出明显的各项异性, 是目前制造柔性电子设备理想的柔性衬底材料. 值得注意的是, 激光诱导PI薄膜表面形成石墨烯时, 需要考虑合适波长的激光, 使得PI膜能快速有效地吸收激光作用于其表面的能量, 致使PI内部原子激发并生成碳化蒸汽, 最后在PI膜表面形成一层LIG. 总之, 通过激光诱导聚合物产生的导电多孔石墨烯薄膜兼具了激光诱导GO的优点, 是一种理想的制造柔性电路的技术方法.

3.4 激光辅助电路制造技术

随着LDWFC技术的不断发展, 为了更好地制造出高性能的柔性电路, 许多研究人员采用激光直写与其

他技术相结合的方法来制造柔性电路, 如激光辅助墨水直写、激光辅助电沉积以及激光辅助化学沉积等. 其中激光辅助墨水直写技术是利用墨水直写技术能够在空间任意构型的优点, 再结合激光直写在线式加工方式, 让油墨在空间任意构型制备出复杂的3D立体电路, 为3D电路的制造提供了很好的解决方案. 哈佛大学的Skylar-Scott等人^[9]最先提出使用激光退火与LDWFC相结合制备3D立体电路. 值得一提的是, 激光退火与激光烧结不同, 其需要一段动态保温的过程, 并且要达到材料的某个临界温度以上, 但据文献描述, 激光退火涵盖了激光烧结的过程. 在适当的激光功率密度下进行激光退火, 金属纳米油墨的光吸收产生热作用, 油墨中的有机物会蒸发去除, 金属晶格缺陷层在吸收光之后会产生再结晶, 使得金属油墨晶粒生长和致密化, 进而完成整个激光退火制造的柔性电路的过程.

2009年, Ahn等人^[12]率先提出对浓缩的Ag纳米颗粒进行退火, 制备高纵横比的3D空间立体柔性电路方法. 该方法探究了高浓度Ag纳米油墨在150°C–550°C退火温度内微结构的变化, 其平均粒径从180 nm增加到3 μm, 电阻率在该温度范围内急剧下降, 得出在250°C, 短时间(≤30 min)退火接近散装银电阻率值(10⁻⁶ Ω cm)

的结论. 该结论为激光退火制造柔性电路做好了坚实的铺垫. 后来, 该课题组使用 5 W, 808 nm 连续二极管激光器在 PET 柔性衬底上激光实时退火^[9], 一步法制造出了复杂的 3D 导电金属结构(如微弹簧结构), 且制造 3D 立体电路的速度比弯月面打印速度快 1000 倍, 这种弹簧结构能够非常轻松地承受周期性的拉伸弯曲应变, 如图 4 所示. 值得一提的是, 被挤出的 Ag 纳米油墨在空中实时激光退火与热炉中长时间退火不同, 其热扩散系数比热退火低近 50 倍. 此时激光退火的持续时间和最高温度会变得不均匀, 但利用此特点, 恰当地调节局部的激光强度(连续激光和高频脉冲激光)可以创建电阻区域不同的电路, 为 3D 立体电路的探索性应用提供了很好的思路.

激光辅助电沉积也是目前制造高性能柔性电极的解决方案之一, 如图 5 所示. Gao 等人^[8]利用激光直写工艺辅助电沉积制造出了机械电气性能优异的微弹簧柔性金属电极, 该电极还显示出了高导电性和透明性, 其中薄层电阻为 $4.8 \Omega/\text{m}^2$, 透射率为 83%, 拉伸率超过 75% 时电阻变化率不超过 5%, 弯曲超过 5000 次时电阻变化率不超过 2%, 有望应用于与皮肤相容的可穿戴电子的开发与制造.

总而言之, 上述用于 LDWFC 的激光加工技术现阶段

已经取得很好的进展, 每种技术各有特点, 适用的油墨种类也有所差别. 在 LDWFC 中仍然存在一些挑战: 如何提高柔性电路的各项特性, 如何改善激光直写过程中的工艺方法, 如何研制出性能优异的导电油墨, 仍然是未来需要关注的重点方向. 这里我们简单对比了激光直写技术方法以及油墨特性, 如表 1 所示.

4 LDWFC 应用

目前大多数 2D 和 3D 柔性电子产品的应用, 大部分都处于初级研究制造阶段和工艺优化阶段, 还有很多领域尚待发掘, 现阶段常见的柔性电路应用如下: 柔性储能器件(柔性超级微电容器^[59,66-68]、柔性薄膜太阳能电池^[69]、柔性传感器(化学传感器^[69,70]、电阻温度传感器^[69]、加热器^[53]、应变压力传感器^[71]、湿度传感器^[31,34]、生物传感器^[72]等)、柔性显示设备(透明导体^[73]、柔性触摸面板显示器^[22])、其他柔性设备(薄膜晶体管(TFT)、RFID 标签、柔性天线、光发射设备等)、3D 柔性电子设备^[4,74](微传感设备、电磁屏蔽、微天线、可伸缩的微电子、芯片引脚键合、液体和气体传感器等). 由于 3D 柔性电路的研究较少, 大部分应用还处于初级研究制造阶段和工艺优化阶段, 还有很

图 4 (网络版彩图) (a) 激光直写辅助墨水直写制造 3D 电路装置示意图^[9]; (b) 不同退火温度下 Ag 油墨晶粒的生长 SEM 图像^[12]; (c), (d) 激光直写辅助墨水直写方法制造的微螺旋弹簧导体^[9]. 图片来自文献^[9,12], 已获得授权

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of 3D circuit device for laser direct writing auxiliary ink direct writing manufacturing [9]; (b) SEM image of grain growth of Ag inks at different annealing temperatures [12]; (c), (d) micro spiral spring conductor manufactured by laser direct writing auxiliary ink direct writing method [9]. Reprinted from refs. [9,12] with permission.

图 5 (网络版彩图) (a) 激光直写辅助电沉积制造柔性金属电极工艺的示意图, 具体包括激光直写示意图和电子沉积过程示意图以及基板反转过程示意图; (b) 具有微弹簧结构的镍电极的光学显微镜图像以及佩戴在手指关节、手腕上的电极测试图像; (c) 电沉积过程示意图^[8]. 图片来自文献^[8], 已获得授权

Figure 5 (Color online) (a) The schematic diagram of the laser direct writing assisted electro-deposition manufacturing process of flexible metal electrodes, including the schematic diagram of laser direct writing, the schematic diagram of the electron deposition process and the schematic diagram of the substrate turning process; (b) the optical microscope image of the nickel electrode with the micro-spring structure and wearing it on the finger test image of electrodes on joints and wrists; (c) schematic diagram of electrodeposition process ^[8]. Reprinted from ref. ^[8] with permission.

表 1 激光直写技术方法和油墨特性的对比

Table 1 Comparison of various laser direct writing technology methods and characteristics of typical inks

油墨类型	LDWFC技术				油墨特性	
	激光烧结	激光还原	激光诱导改性	激光辅助制造	3D成型能力	导电性
石墨烯	No	No	Yes	No	No	Higher
GO	No	Yes	No	No	No	Higher
Ag纳米油墨	Yes	No	No	Yes	Yes	Higher
Cu纳米油墨	Yes	No	No	Yes	Yes	High
CuO纳米油墨	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Medium
液态金属油墨	Yes	No	No	No	Yes	Lower

多应用领域尚待挖掘, 因此我们将简要讨论LDWFC在2D柔性电子产品中的几种应用.

4.1 柔性储能器件

Stanford等人^[75]使用红外激光将PI膜表面直接LIG制造出了LIG/PI的双层复合膜, 并成功使用该复合材

料制成了各种摩擦电纳米发电机(Triboelectric Nanogenerators, TENGs), 如图6所示为该TENGs示意图, 它可将无用的机械能转化为电能, 可通过与皮肤的接触产生动力, 其开路电压大于3.5 kV, 峰值功率大于8 mW. 这项研究为可穿戴设备希望减少传统储能介质的重量和体积提供了一个很好的解决方案, 有望在检测人类

身体健康和周围环境条件的柔性穿戴设备和传感器上得到应用。

Li等人^[76]首次提出一种基于平面串联构架的柔性高压微型超级电容器(Miniature Supercapacitor, MSC), 使用CO₂红外激光器(波长10.6 μm, 激光光斑直径200 μm)在PI薄膜上激光诱导得到数百个3 mm×3 mm

的正方形石墨烯图案, 再选择性涂覆H₂SO₄-PVA电介质将数百个正方形石墨烯图案串联起来得到MSC, 如图7(a)所示. 在1.0 μA的电流下, 6 V的MSC电容容量达到10.0 μF, 可实现对6 V的压阻微传感器供电, 如图7(b)和(c)所示. 该研究为柔性高压储能设备奠定了基础, 具有非常重大的意义。

图 6 (网络版彩图) (a) 使用LIG/PI双层复合膜的TENG工作示意图, 其中LIG为一个电机, PI为电介质层; (b) 基于LIG/PDMS复合材料组成的TENG工作示意图; (c) 由单张PI制成的柔性无金属TENG示意图^[75]. 图片来自文献^[75], 已获得授权

Figure 6 (Color online) (a) Working diagram of TENG using LIG/PI double-layer composite film, where LIG is a motor and PI is a dielectric layer; (b) working diagram of TENG based on LIG/PDMS composite materials; (c) a single sheet of PI schematic diagram of flexible metal-free TENG ^[75]. Reprinted from ref. ^[75] with permission.

图 7 (网络版彩图) (a) 平面柔性高压MSC制备示意图, 左图为激光诱导制备石墨烯正方形图案, 右图为H₂SO₄-PVA电介质将正方形串联示意图; (b) 激光诱导的蛇形石墨烯电路图案, 转移到PDMS上作为压阻式微传感器示意图, 并且该压阻式微传感器由一个6 V的MSC驱动; (c) 手指按压压阻式微传感器照片^[76]. 图片来自文献^[76], 已获得授权

Figure 7 (Color online) (a) Schematic diagram of the preparation of planar flexible high-voltage miniature supercapacitors. The left picture is the laser-induced preparation of graphene square patterns, and the right picture is the schematic diagram of H₂SO₄-PVA dielectric connecting squares in series; (b) the laser-induced snake-shaped graphene circuit pattern is transferred to the PDMS which used as a schematic diagram of a piezoresistive microsensor, and the piezoresistive microsensor is driven by a 6 V miniature supercapacitor; (c) a photo of the piezoresistive microsensor pressed by a finger ^[76]. Reprinted from ref. ^[76] with permission.

4.2 柔性传感器

Lee等人^[77]利用连续激光在PZT薄膜上制造了一种基于无机的压电声纳米传感器(Inorganic-Based Piezoelectric Acoustic Nanosensor, IPANS), 如图8(a)所示, 目的是仿生人造毛细胞模仿人类原始的毛细胞功能, 它可将外界的声音转换为电能, 并刺激听觉神经, 如图8(b)所示为IPANS具体应用示意图. 在图8(c)所示的IPANS中有一层有机硅膜(Silicone-Based Membrane, SM), 其主要目的是分离传入声音的可听频率范围并根据不同音频的不同位置产生振动, 再将振动转换为电感应输出, 达到仿真效果.

Tao等人^[58]在柔性PI膜上直接LIG, 制造出了一种集成了检测和产生声音的柔性传感器. 该传感器可以应用于人造喉领域, 它可以检测到人喉咙振动的不同强度和频率, 并将其转换为可控制的声音. 当在设备上施加交流电压时, 周期性的焦耳热会引起空气的膨胀, 从而产生声波. 当施加低偏置电压时, 喉线的振动会引起电阻的变化, 导致电流波动. 因此可作为检测和产生声音的人造喉, 其利用LIG技术可以高效率、低成本地获取, 在语音控制和可穿戴领域有很好的应用前景.

4.3 柔性显示器

Park等人^[78]全面分析了激光烧结Cu纳米油墨的物理和化学烧结机理特性, 在热敏聚合物衬底上制备出了弯曲性能和黏附性能优异的Cu栅, 该Cu栅表现出95%的高透射率以及 $30 \Omega/\text{m}^2$ 的低薄层电阻, 其中Cu栅制造示意图如图9(a)所示. 如图9(b)和(c)所示, 他们展示了在PET膜上的多点触控铜栅触摸屏, 它有着响应速度快、灵敏度高、耐用性好等优点. Kwon等人^[79]使

用激光烧结工艺在空气环境中快速加工制备出了Cu NPs薄膜, 并与常规Ar氛围下的管式炉加热烧结工艺进行对比, 显示出激光烧结工艺制备的Cu NPs薄膜具有更好的电性能和化学稳定性能, 以及能够降低Cu的氧化性能. 并在PEN薄膜上成功制备出了电气性能和机械性能良好的柔性触摸屏, 极大地提高了柔性电子的开发效率, 图9(d)–(f)为该方法制备的Cu栅透明导电体展示图以及触摸演示图.

5 总结与展望

本文从LDWFC策略的角度总结了激光直写技术在制造柔性电路中现阶段取得的进展, 总结了目前激光直写技术在柔性电路制造中所涉及的油墨分类, 还挑选地介绍了几种比较常见的油墨材料; 介绍了当下制造柔性电路中, 激光直写技术的具体技术类型, 以及激光直写技术制造的柔性电路应用.

目前, LDWFC技术还有很多机理和现象的解释不够完善, 还需要不断地深入研究和攻克才能推动LDWFC的不断进步. 另外, LDWFC中所使用的油墨材料还有很多局限性, 因为该技术中油墨材料大部分使用金属或非金属的纳米颗粒制备而成, 油墨中含有大量的纳米颗粒, 在激光直写加工后, 导电的电路薄膜层厚度和密度具有不均匀性, 内部存在一定的孔隙以及表面有一定的粗糙度. 当柔性衬底拉伸或者弯曲时引起电路薄膜层电阻发生变化, 导致薄膜电路导电性不稳定或者薄膜脱落等情况发生. 当然很多研究人员很好地利用了柔性电路电阻率不稳定的特性, 并借此开发出了一些特定的应用. 但是制造出高导电率以及电气机械稳定的柔性电路仍是必要的, 因此还需

图8 (网络版彩图) (a) 分频器上完整的IPANS单元和玻璃棒上的PZT薄膜设备; (b) 哺乳动物耳蜗中柯蒂氏器官的概念示意图; (c) 有机硅基底膜通过声波振动, 导致人造基底膜上PZT薄膜的机械变形^[77]. 图片来自文献^[77], 已获得授权

Figure 8 (Color online) (a) Complete IPANS unit on the divider and PZT film equipment on the glass rod; (b) conceptual schematic diagram of Corti's organ in the mammalian cochlea; (c) the organic silicon base film is vibrated by sound waves, causing mechanical deformation of the PZT film on the artificial base film ^[77]. Reprinted from ref. ^[77] with permission.

图 9 (网络版彩图) (a) Cu 栅网格的 TSP 一步制造示意图; (b), (c) 演示制造的电容型多点触摸板^[78]; (d), (e) 通过激光烧结 Cu Nps 在 PEN 膜上的柔性 Cu 栅透明导体; (f) 在柔性 PEN 膜上的触摸屏演示图^[79]. 图片来自文献^[78,79], 已获得授权

Figure 9 (Color online) (a) Schematic diagram of TSP one-step manufacturing of Cu grid; (b), (c) demonstration of capacitive multi-touch panel^[78]; (d), (e) flexible Cu grid transparent conductor on PEN film by laser sintering Cu nanoparticles; (f) demonstration diagram of touch screen on a flexible PEN film^[79]. Reprinted from refs. ^[78,79] with permission.

要不断克服和解决激光直写纳米油墨制造柔性电路现存的问题, 努力完善 LDWFC 的详细机理.

目前, 利用激光直写制造 3D 柔性电路(例如, 弹簧、跨越灯丝之类的电路)的研究较少, 但 3D 电路在未来存在非常大的应用前景. 因为 3D 电路比 2D 电路布线更加灵活、空间的利用率更高、应用更加广泛. 截至目前, 高固体含量高黏度的油墨已经被证明是非常适合制造 3D 电路的, 但是对于制备好的 3D 电路, 其内部会存在大量的孔隙, 并且表面粗糙度高, 电气机械性能还有待提高, 很难在复杂多变的柔性电子设备中应

用. 并且, 其还面临油墨种类和特性仍有很多局限性, 不能大面积推广运用等问题, 还需要今后大量研究人员投入开发.

总之, 激光直写技术是非常适合用来制造柔性电路的, 其高精度能够满足电子设备集成度越来越高的求; 高灵活性能够赋予任意电路图案的构筑(包括 2D、3D 电路图案); 低温加工的特点, 能够在很多热敏柔性基材上加工; 油墨材料适用广, 能够在很多场所适用可以大面积推广, 因此激光直写技术在柔性电路的制造中有着巨大的前景和市场.

致谢 感谢黄亚军博士在写作激光直写具体技术种类时给予的建设性建议.

参考文献

- 1 Chen L, Tang X W, Zhou H, et al. Direct ink writing, inkjet printing and direct laser writing techniques and their applications in microelectronics (in Chinese). *Mat Rev*, 2017, 31: 158–164 [陈燎, 唐兴伟, 周涵, 等. 墨水直写、喷墨打印和激光直写技术及其在微电子器件中的应用. *材料导报*, 2017, 31: 158–164]
- 2 Nam V B, Giang T T, Koo S, et al. Laser digital patterning of conductive electrodes using metal oxide nanomaterials. *Nano Convergence*, 2020, 7: 23

- 3 Zacharatos F, Theodorakos I, Karvounis P, et al. Selective laser sintering of laser printed ag nanoparticle micropatterns at high repetition rates. *Materials*, 2018, 11: 2142
- 4 Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond-laser direct writing of metallic micro/nanostructures: From fabrication strategies to future applications. *Small Methods*, 2018, 2: 1700413
- 5 Cheng C W, Chen J K. Femtosecond laser sintering of copper nanoparticles. *Appl Phys A*, 2016, 122: 289
- 6 Noh J, Kim D. Femtosecond laser sintering of silver nanoparticles for conductive thin-film fabrication. *Appl Phys A*, 2020, 126: 124
- 7 Back S, Kang B. Low-cost optical fabrication of flexible copper electrode via laser-induced reductive sintering and adhesive transfer. *Opt Lasers Eng*, 2018, 101: 78–84
- 8 Gao L, Wang X, Dai W, et al. Laser direct writing assisted fabrication of skin compatible metal electrodes. *Adv Mater Technol*, 2020, 5: 2000012
- 9 Skylar-Scott M A, Gunasekaran S, Lewis J A. Laser-assisted direct ink writing of planar and 3D metal architectures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 6137–6142
- 10 Bhat K S, Nakate U T, Yoo J Y, et al. Cost-effective silver ink for printable and flexible electronics with robust mechanical performance. *Chem Eng J*, 2019, 373: 355–364
- 11 Liu H, Xie Y, Liu J, et al. Laser-induced and KOH-activated 3D graphene: A flexible activated electrode fabricated via direct laser writing for in-plane micro-supercapacitors. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124672
- 12 Ahn B Y, Duoss E B, Motala M J, et al. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. *Science*, 2009, 323: 1590–1593
- 13 Balliu E, Andersson H, Engholm M, et al. Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns. *Sci Rep*, 2018, 8: 10408
- 14 Kamysny A, Magdassi S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1712–1740
- 15 Gao W, Singh N, Song L, et al. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 496–500
- 16 Yaqoob A A, Umar K, Ibrahim M N M. Silver nanoparticles: Various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—A review. *Appl Nanosci*, 2020, 10: 1369–1378
- 17 Tan H W, An J, Chua C K, et al. Metallic nanoparticle inks for 3D printing of electronics. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1800831
- 18 Syafiuddin A, Salmiati A, Salim M R, et al. A review of silver nanoparticles: Research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *J Chin Chem Soc*, 2017, 64: 732–756
- 19 Liu S, Yuen M C, Kramer-Bottiglio R. Reconfigurable electronic devices enabled by laser-sintered liquid metal nanoparticles. *Flex Print Electron*, 2019, 4: 015004
- 20 Zenou M, Ermak O, Saar A, et al. Laser sintering of copper nanoparticles. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 47: 025501
- 21 Roy N K, Dibua O G, Cullinan M A. Effect of bed temperature on the laser energy required to sinter copper nanoparticles. *JOM*, 2018, 70: 401–406
- 22 Li W, Sun Q, Li L, et al. The rise of conductive copper inks: Challenges and perspectives. *Appl Mater Today*, 2020, 18: 100451
- 23 Yu J H, Jung H S, Jeong J K, et al. Sintering behavior of copper nanoparticle ink by laser in air. *J Nanosci Nanotech*, 2019, 19: 1261–1268
- 24 Roy N K, Dibua O G, Jou W, et al. A comprehensive study of the sintering of copper nanoparticles using femtosecond, nanosecond, and continuous wave lasers. *J Micro Nano-Manuf*, 2018, 6: 010903
- 25 Roy N, Jou W, Feng H, et al. Laser sintering of copper nanoparticles: A simplified model for fluence estimation and validation. In: Proceedings of the ASME 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2017
- 26 Yu J H, Kang K T, Hwang J Y, et al. Rapid sintering of copper nano ink using a laser in air. *Int J Precis Eng Manuf*, 2014, 15: 1051–1054
- 27 Yamaguchi M, Araga S, Mita M, et al. On-demand infrared laser sintering of gold nanoparticle paste for electrical contacts. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Tech*, 2015, 5: 1160–1168
- 28 Watanabe A. Laser sintering of gold nanoparticles on a copper substrate toward an alternative to gold plating. In: Laser-based Micro- and Nanopackaging and Assembly. San Francisco: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2013, 8608: 86080O
- 29 Shou W, Mahajan B K, Ludwig B, et al. Low-cost manufacturing of bioresorbable conductors by Evaporation-Condensation-Mediated laser printing and sintering of Zn nanoparticles. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700172
- 30 Lee D, Paeng D, Park H K, et al. Vacuum-free, maskless patterning of ni electrodes by laser reductive sintering of NiO nanoparticle ink and its application to transparent conductors. *ACS Nano*, 2014, 8: 9807–9814

- 31 Zhou X, Guo W, Fu J, et al. Laser writing of Cu/CuO integrated structure on flexible substrate for humidity sensing. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 684–690
- 32 Rahman M K, Lu Z, Kwon K S. Green laser sintering of copper oxide (CuO) nano particle (NP) film to form Cu conductive lines. *AIP Adv*, 2018, 8: 095008
- 33 Lee H S, Yang M Y. The effect of negative pressure aging on the aggregation of Cu₂O nanoparticles and its application to laser induced copper electrode fabrication. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 4360–4366
- 34 Mizoshiri M, Ito Y, Arakane S, et al. Direct fabrication of Cu/Cu₂O composite micro-temperature sensor using femtosecond laser reduction patterning. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 06GP05
- 35 Nguyen T B, Nguyen T D, Tran T D, et al. Laser-induced synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles in polyvinylpyrrolidone (C₆H₉NO)_n solution. *J Clust Sci*, 2015, 26: 1787–1799
- 36 Oluwalowo A, Nguyen N, Zhang S, et al. Electrical and thermal conductivity improvement of carbon nanotube and silver composites. *Carbon*, 2019, 146: 224–231
- 37 Gutiérrez-Fernández E, Gabaldón-Saucedo I A, Rodríguez-Rodríguez Á, et al. Laser nanostructuring of thin films of PEDOT:PSS on ITO: Morphology, molecular structure and electrical properties. *Appl Surf Sci*, 2020, 509: 145350
- 38 Hong S, Lee J J, Gandla S, et al. Resistive water sensors based on PEDOT:PSS-g-PEGME copolymer and laser treatment for water ingress monitoring systems. *ACS Sens*, 2019, 4: 3291–3297
- 39 Smith E A M, Liu Y, Stirling C, et al. Plasma functionalisation of few-layer graphenes and carbon nanotubes for graphene microsupercapacitors. *Electrochim Acta*, 2019, 317: 348–357
- 40 Rajeev K P, Beliatas M, Georgakopoulos S, et al. Laser patterned polymer/carbon nanotubes composite electrodes for flexible silicon nanowire transistors. *J Nanosci Nanotech*, 2019, 19: 4765–4770
- 41 Zhang L F, Tang J, Liu S Y, et al. A laser irradiation synthesis of strongly-coupled VO_x-reduced graphene oxide composites as enhanced performance supercapacitor electrodes. *Mater Today Energy*, 2017, 5: 222–229
- 42 Ye X, Long J, Lin Z, et al. Direct laser fabrication of large-area and patterned graphene at room temperature. *Carbon*, 2014, 68: 784–790
- 43 Liu Y Q, Zhang Y L, Liu Y, et al. Surface and interface engineering of graphene oxide films by controllable photoreduction. *Chem Record*, 2016, 16: 1244–1255
- 44 Tarcan R, Todor-Boer O, Petrovai I, et al. Reduced graphene oxide today. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 1198–1224
- 45 Antonelou A, Sygellou L, Vrettos K, et al. Efficient defect healing and ultralow sheet resistance of laser-assisted reduced graphene oxide at ambient conditions. *Carbon*, 2018, 139: 492–499
- 46 Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 101–105
- 47 Xu Q, Deng Z, Sun Q, et al. Electrically conducting graphene/SiC(111) composite coatings by laser chemical vapor deposition. *Carbon*, 2018, 139: 76–84
- 48 Mizoshiri M, Hata S. Selective fabrication of p-type and n-type thermoelectric micropatterns by the reduction of CuO/NiO mixed nanoparticles using femtosecond laser pulses. *Appl Phys A*, 2018, 124: 64
- 49 Roy N, Dibua O, Foong C S, et al. Preliminary results on the fabrication of interconnect structures using microscale selective laser sintering. In: *Proceedings of the ASME International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2017
- 50 Plotnikov V G, Smirnov V A, Alifimov M V. Photophysical processes and the photodissociation of chemical bonds in polyatomic molecules. *High Energy Chem*, 2007, 41: 131–152
- 51 Lin S, Buehler M J. Thermal transport in monolayer graphene oxide: Atomistic insights into phonon engineering through surface chemistry. *Carbon*, 2014, 77: 351–359
- 52 Zhang Y, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano Today*, 2010, 5: 15–20
- 53 Kang B, Han S, Kim J, et al. One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 23664–23670
- 54 Mizoshiri M, Kondo Y. Direct writing of Cu-based fine micropatterns using femtosecond laser pulse-induced sintering of Cu₂O nanospheres. *Jpn J Appl Phys*, 2019, 58: SDDF05

- 55 Tiliakos A, Ceaus C, Iordache S M, et al. Morphic transitions of nanocarbons via laser pyrolysis of polyimide films. *J Anal Appl Pyrol*, 2016, 121: 275–286
- 56 Luo S, Hoang P T, Liu T. Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays. *Carbon*, 2016, 96: 522–531
- 57 In J B, Hsia B, Yoo J H, et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide. *Carbon*, 2015, 83: 144–151
- 58 Tao L Q, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene. *Nat Commun*, 2017, 8: 14579
- 59 Tang Y, Liu H L, Lu L S, et al. Research progress and perspective trend of laser-machined in-plane micro-supercapacitors (in Chinese). *JME*, 2019, 55: 189–206 [汤勇, 刘辉龙, 陆龙生, 等. 激光加工平面型微超级电容器的研究进展与发展趋势. 机械工程学报, 2019, 55: 189–206]
- 60 Hwang D J, Kuk S, Wang Z, et al. Laser scribing of CIGS thin-film solar cell on flexible substrate. *Appl Phys A*, 2017, 123: 55
- 61 Du Q, Ai J, Qin Z, et al. Fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic patterns on polyimide surface by ultraviolet laser direct texturing. *J Mater Proc Tech*, 2018, 251: 188–196
- 62 Moraczewski K, Mróz W, Budner B, et al. Laser modification of polylactide surface layer prior autocatalytic metallization. *Surf Coatings Tech*, 2016, 304: 68–75
- 63 Lin J, Peng Z, Liu Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat Commun*, 2014, 5: 5714
- 64 Schmidt H, Ihlemann J, Wolff-Rottke B, et al. Ultraviolet laser ablation of polymers: Spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained. *J Appl Phys*, 1998, 83: 5458–5468
- 65 Parmeggiani M, Zaccagnini P, Stassi S, et al. PDMS/Polyimide composite as an elastomeric substrate for multifunctional Laser-Induced graphene electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 33221–33230
- 66 Xie B, Wang Y, Lai W, et al. Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components. *Nano Energy*, 2016, 26: 276–285
- 67 Yang D, Bock C. Laser reduced graphene for supercapacitor applications. *J Power Sources*, 2017, 337: 73–81
- 68 Bhattacharjya D, Kim C H, Kim J H, et al. Fast and controllable reduction of graphene oxide by low-cost CO₂ laser for supercapacitor application. *Appl Surf Sci*, 2018, 462: 353–361
- 69 Rager M S, Aytug T, Veith G M, et al. Low-thermal-budget photonic processing of highly conductive Cu interconnects based on CuO nanoinks: Potential for flexible printed electronics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 2441–2448
- 70 Ankireddy K, Druffel T, Vunnam S, et al. Seed mediated copper nanoparticle synthesis for fabricating oxidation free interdigitated electrodes using intense pulse light sintering for flexible printed chemical sensors. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 11128–11137
- 71 Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, et al. Laser-induced graphene strain sensors produced by ultraviolet irradiation of polyimide. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1805271
- 72 Lin S, Feng W, Miao X, et al. A flexible and highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on DVD-laser scribed graphene substrate. *Biosens Bioelectron*, 2018, 110: 89–96
- 73 Pan C, Kumar K, Li J, et al. Visually imperceptible liquid-metal circuits for transparent, stretchable electronics with direct laser writing. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706937
- 74 Wan Z, Streed E W, Lobino M, et al. Laser-reduced graphene: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater Tech*, 2018, 3: 1700315
- 75 Stanford M G, Li J T, Chyan Y, et al. Laser-induced graphene triboelectric nanogenerators. *ACS Nano*, 2019, 13: 7166–7174
- 76 Li X, Cai W, Teh K S, et al. High-voltage flexible microsupercapacitors based on laser-induced graphene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 26357–26364
- 77 Lee H S, Chung J, Hwang G T, et al. Flexible inorganic piezoelectric acoustic nanosensors for biomimetic artificial hair cells. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 6914–6921
- 78 Park J H, Jeong S, Lee E J, et al. Transversally extended laser plasmonic welding for oxidation-free copper fabrication toward high-fidelity optoelectronics. *Chem Mater*, 2016, 28: 4151–4159
- 79 Kwon J, Cho H, Eom H, et al. Low-temperature oxidation-free selective laser sintering of Cu nanoparticle paste on a polymer substrate for the flexible touch panel applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 11575–11582

Research progress in laser direct writing of flexible circuit

SHEN Chao^{1,2}, WENG PeiXi^{1,2}, WANG ZiJie^{1,2}, WU WenJie^{1,2} & XIE XiaoZhu^{1,2,3*}

¹ *Laser Micro/Nano Processing Lab, School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;*

² *State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment, School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;*

³ *Department of Experiment Teaching, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*

At present, the flexible electronics industry is in an important transitional period, and various flexible electronic devices with novel properties and enhanced functions are constantly emerging, from limited flexibility to flexible electronic devices with shape adaptability and ductility. This has greatly stimulated demand for flexible electronic devices. The development of manufacturing technologies for flexible circuits with smaller feature sizes and better performance on larger-format substrates at lower costs has attracted increasing attention. Among various technologies, laser direct writing has proven to be an efficient and flexible manufacturing method that can produce large-area flexible electronic circuits. As a nonlithographic, nonvacuum, and online processing technology, laser direct writing has received considerable attention. It can be employed in the production of circuit electrodes of various substrates, including heat-sensitive flexible substrates, and it has huge application prospects in the production of flexible electronic and energy storage devices, sensors, and wearable electronic devices. On this basis, this article summarizes the latest development in the laser direct writing of flexible circuit (LDWFC) technology for manufacturing flexible circuits. It focuses on the material types and characteristics of the conductive inks suitable for LDWFC in the production of flexible circuits. The LDWFC processing technology is introduced in detail from four aspects: laser sintering technology, laser reduction technology, laser-induced modification technology, and laser auxiliary circuit manufacturing technology. In addition, the application of LDWFC in flexible energy storage devices, tenderness sensors, and flexible displays is introduced, and the development prospects of LDWFC technology in flexible circuit manufacturing are highlighted.

laser direct writing, flexible circuit, conductive ink, flexible substrate

PACS: 42.62.Cf, 81.16.Mk, 79.20.Ds, 81.15.-z

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0304](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0304)