基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印

曹辉¹, 张广明^{1*}, 杨建军¹, 朱晓阳¹, 宋银宝¹, 齐习猛¹, 贺健康², 李涤尘², 兰红波^{1*}

1. 青岛理工大学山东省增材制造工程技术研究中心, 青岛 266520;

2. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: ustbzgm@163.com; hblan99@126.com

2020-11-05 收稿, 2021-01-13 修回, 2021-01-18 接受, 2021-01-25 网络版发表

国家自然科学基金(51775288, 51805287)、山东省自然科学基金(ZR2020ZD04)和山东省重点研发计划(2019GGX104060)资助

摘要 现有微纳3D打印在实现多材料、宏/微跨尺度等方面面临诸多挑战性难题. 本文提出了一种基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印新工艺, 它不再将打印喷嘴作为电极, 只需平板电极与高压电源正极(或负极)连接. 通过理论分析和数值模拟, 揭示了其成形机理; 通过系统实验研究, 验证了喷嘴(导电和非导电)、基材(导电和非导电)、打印材料(导电和非导电)任意组合稳定打印的有效性; 进一步通过3个典型实验案例: 线宽 $1.139\ \mu\text{m}$ 的高宽比46.8:1微“墙”结构、高性能透明电极、精准可控的三维生物支架, 证明了该方法在高分辨率、多材料和宏/微跨尺度打印方面独特的技术优势. 该方法为微纳3D打印提供了一种低成本、高普适性的全新解决方案.

关键词 增材制造, 微纳3D打印, 单平板电极, 电场驱动喷射, 宏/微跨尺度制造

微纳尺度3D打印是一种基于增材制造原理制备微纳结构或者功能性产品的新型加工技术. 微纳尺度3D打印被美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology, MIT)的《技术评论》(MIT Technology Review)列为2014年十大具有颠覆性的新兴技术(<https://www.technologyreview.com/10-breakthrough-technologies/2014/>). 经过近十年的迅猛发展, 目前已经提出和研发了多种微纳尺度3D打印工艺、打印材料(聚合物、金属、陶瓷、生物材料、复合材料等)和装备, 并应用于诸多领域和行业. 基于成形原理、打印材料、分辨率的不同, 微纳尺度3D打印工艺可分为双光子光刻^[1]、微三维打印(材料喷射)^[2]、电流体动力喷射打印(电喷射)^[3]、微激光烧结^[4]、4D打印^[5]、电化学沉积^[6]、微立体光刻^[7]、气溶胶喷射^[8]. 2014年2月, 美国哈佛大学(Harvard University)研究人员打印出具有完整毛细血管的活性组织, 这是人类第一次用3D打印技

术获得功能性的“血管”, 嵌在复合的、排列好的细胞结构中^[9]. 2016年10月, 德国斯图加特大学(University of Stuttgart)的科学家使用纳米级双光子激光直写技术制造的微型透镜仅相当于人类头发直径的2倍^[10]. 弗吉尼亚理工大学(Virginia Polytechnic Institute and State University)与劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(Lawrence Livermore National Laboratory)共同合作, 利用纳米3D打印机打印出多尺度金属超材料^[4]. 2016年, 瑞士科学家3D打印出只有5 nm厚的传感器, 可以提高显微镜的灵敏度和检测速度, 而且能够检测到比以前检测对象小100倍的部件^[11]. 2019年, 美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室开发了一种新的纳米级3D打印技术——飞秒投影双光子光刻(femtosecond projection two-photon lithography, FP-TPL), 该技术能够在不牺牲分辨率的情况下实现微小结构的高速制造, 打印速度也比已有的双光子聚合3D打印快1000倍^[1]. 美国Optomec公司已将气溶

引用格式: 曹辉, 张广明, 杨建军, 等. 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印. 科学通报, 2021, 66: 2745–2757

Cao H, Zhang G M, Yang J J, et al. Electric-field-driven jet deposition micro-nano 3D printing based on a single-plate electrode (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2745–2757, doi: [10.1360/TB-2020-1434](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1434)

胶喷射(aerosol jet printing)用于量产3D打印电子产品(如共形天线和传感器等),目前已达到10 μm 的最高分辨率。

与以上微纳3D打印工艺相比,近年出现并快速发展的电流体动力喷射打印(电喷印)技术是一种基于电流体动力学(electrohydrodynamic, EHD)的微液滴喷射成形技术,具有材料兼容性好、成本低、结构简单、分辨率高等优点^[12]。目前,国内外学者在电流体喷印、电流体直写方面已经开展了较为深入的研究,并在多个方面取得了重要的突破^[13]。电喷印实验室最高精度已达到50 nm,结合自组装工艺分辨率已经达到15 nm。He等人^[14]提出活性细胞的静电打印技术,实现了细胞活性大于98%、最小线宽小于80 μm 的水凝胶活性结构的可控打印。Huang等人^[15]研究了电流体共形喷印新工艺与新装备,实现了尺度为(0.2~200) μm 结构的曲面共形喷印,并探索了其在新型柔性/曲面显示、飞行器智能蒙皮、曲面集成电路等领域的应用。因此,电喷印已经被看作最具有工业化应用前景的微纳3D打印工艺之一。

然而,电喷印技术由于自身工作原理的限制,在打印材料、喷嘴、接收衬底、成形件高度、打印稳定性等方面还存在诸多的不足和局限性,难以实现宏/微尺度结构一体化打印(喷嘴与基材的高度一般被限定在3 mm以内),尤其是无法实现导电材料在导电基材上的打印。为了克服以上不足,兰红波课题组^[16-18]提出电场驱动喷射沉积3D打印,只需将导电喷嘴与高压脉冲电源正极连接,无需接地的对电极,利用静电感应作用激发(诱导)喷射所需电场。尽管提出的这种新工艺克服了传统电喷印的一些不足和局限性,但随着研究的深入,我们发现这种工艺仍然存在一些不足:该工艺也要求喷嘴必须导电,对于亚微尺度和纳尺度3D打印,一般采用玻璃喷嘴或者硅基喷嘴,这些材料都是不导电的,必须对这些非导电的喷嘴进行导电化处理,一方面增加了生产成本和准备时间,另一方面也限制了一些应用,例如在生物材料或者生物细胞打印时,不允许喷嘴施加高电压。针对以上问题,本文创造性地提出一种基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印新工艺。该工艺完全突破了对打印喷嘴和基材的约束或者限制,可以使用任何材料喷嘴和任何材料的基材,尤其是首次实现了导电材料在导电基材上的高稳定性打印。以下结合理论分析、数值模拟、实验研究具体阐述和揭示基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印的成

形原理和规律。

1 基本原理及工作模式

1.1 基本原理

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印系统的功能模块主要包括打印喷嘴(任意材料)、打印基材(任意材料)、平板电极、打印平台、高压电源、储料模块、精密背压控制模块、XYZ三轴精密运动平台、底座和连接架等。其中,平板电极与高压电源正极(或负极)相连,基材放置在平板电极上并加以固定。平板电极置于打印平台上,打印平台(绝缘和加热功能)固定在底座上。打印喷嘴通过连接架固定在Z向运动平台,Z向运动平台与XY精密运动平台连接。打印喷嘴中部与储料模块相连,打印喷嘴顶端与精密背压控制模块相连,用于喷嘴打印材料的挤出。图1(a)展示了整个系统的总体结构示意图。打印喷嘴和打印平台也可以采用其他的配置方式,进而实现3D共形打印和曲面打印。

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印是一种基于自激发静电感应电场驱动微喷射成形新技术。该方法将平板电极与高压脉冲电源正极(或负极)连接,无需接地的对电极,尤其是打印喷嘴和基材都不再作为电极(对),突破了传统电喷印和现有电场驱动喷射沉积微纳3D打印对喷嘴和基材导电性的约束和限制。其利用静电感应作用自激发(诱导)喷射所需电场,图1(b)是基本打印成形原理示意图。高压脉冲电源的正极与平板电极相连,使其具有高电势。根据接触起电原理,此时平板电极上会均匀排布正电荷,其形成的电场方向是从平板电极指向无穷远处。由于静电感应的作用,处于电场中的物体被极化,打印基材在平板电极产生的电场作用下表面和内部电荷发生迁移,电荷出现重新分布形成电矩,正电荷分布在上表面,负电荷分布在下表面。喷嘴处被挤出的呈弯液面形状打印材料在电场作用下也被极化,弯液面的外表面分布负电荷。在电场力作用下,喷嘴处的液(熔)体被拉伸形成泰勒锥,随着施加电压增大,出现稳定的锥射流喷射,打印材料喷射沉积到基材上,参见图1(b)。当对平板电极施加负极高压时,喷嘴液(熔)滴内部及表面分布着与施加正极高压相反的电荷,所形成电场仍将驱动打印材料喷射沉积到基材或者已成形结构上。

基于该成形原理,具体打印工作过程如下:(1) 喷嘴内打印材料在背压和自身重力作用下被挤出到达喷

图1 (网络版彩色)单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印总体结构、成形原理及打印模式。(a) 总体结构示意图;(b) 成形原理;(c) 脉冲锥射流模式;(d) 连续锥射流模式

Figure 1 (Color online) Structure, forming principle and printing modes of electric-field-driven jet deposition micro/nano-scale 3D printing based on a single-plate electrode. (a) Structure; (b) forming principle; (c) pulsed cone-jet mode; (d) continuous cone-jet mode

嘴末端形成弯液面,在喷嘴与平板电极间所形成自激发稳定静电场作用下,弯液面处的材料(微液滴或者微熔滴)被极化,外表面聚集负电荷。(2)在电场力、黏滞力、表面张力等多种力的综合作用下,弯液面被逐渐拉伸变形,形成泰勒锥。(3)一旦电场力(静电力)超过液(熔)体表面张力,泰勒锥尖端的液(熔)体将出现喷射,形成极细锥射流喷射至打印基材上,射流尺寸通常比喷嘴内径低1~2个数量级。(4)如果打印的材料黏度较低,表面张力较大时,已喷射出来的液(熔)体在表面张力作用下出现破裂,分裂成极小的微滴,沉积在基材或者已成形结构上;如果打印材料黏度较高,喷嘴与基材打印高度较小,打印速度小于临界速度,已喷射出来的液(熔)体以连续微细线(纤维)状沉积到基材或已成形结构上。(5)结合打印喷嘴XY方向运动以及喷射频率等

的精确控制,实现微滴或者连续微细射流在基材上的精准沉积/堆积和图案化。(6)每完成一层打印后,Z向运动平台带动打印喷嘴向上移动一个层厚的高度,实现下一层特征结构的打印。不断重复上述过程,直至完成整个3D实体的制造。

1.2 工作模式

与传统的宏尺度3D打印和微纳尺度3D打印不同,对于宏/微跨尺度3D打印,即宏结构几何形状和微纳特征结构一体化打印,打印时需要同时兼顾打印精度和效率。为使基于单平板电极电场驱动喷射微纳3D打印能够更好地满足多尺度3D打印要求,更好地实现宏/微结构跨尺度一体化制造,提出并定义了两种新的打印工作模式:脉冲锥射流模式和连续锥射流模式。针对打印

材料性能(黏度、表面张力等)、打印特征结构的不同,采用不同的工作模式.如果材料的黏度较低、表面张力较大或者打印特征结构非常微细,考虑使用脉冲锥射流模式打印,保证被打印微纳特征结构的精度/分辨率(精度优先);如果材料的黏度较高,或者打印宏观尺度结构时,优先考虑采用连续锥射流模式打印,在满足精度前提下实现高效打印(兼顾精度,效率优先).图1(c)~(d)分别展示了两两种打印模式的示意图.

脉冲锥射流模式下采用脉冲直流/交流电压,在脉冲高电压作用下,喷嘴末端材料经历拉伸变形-锥射流喷射-回缩-破裂等过程,最终形成单个微液(熔)滴.利用极细的锥射流,能够产生远远小于喷嘴内径尺寸的微滴,结合脉冲电压不同参数设置(峰值、频率、占空比、偏置等)和打印喷嘴运动的精准控制,实现微滴精确按需喷射沉积.对于连续锥射流模式,其使用直流或者交流高电压,持续的电场力驱动液(熔)体在喷嘴尖端处形成稳定的泰勒锥,锥射流不间断喷射,打印材料以连续微细线沉积到打印基材或已形成结构上.连续锥射流模式下打印具有较高的打印效率.结合提出的两种工作模式,电场驱动喷射沉积微纳3D打印能够具有能够同时兼顾打印精度和打印效率的优势.

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印是通过将平板电极与高压电源相连,在喷嘴处被挤出的材料与平板电极之间形成稳定的电场.因此,与传统电喷印和课题组已提出的电场驱动喷射沉积微纳3D打印工艺相比较,该新方法具有以下显著的优势和特点:(1)突破了喷嘴和基材材料性能的限制和约束,可实现喷嘴(导电和非导电)、基材(导电和非导电)以及打印材料(导电和非导电)任意组合的稳定打印;(2)喷嘴不直接施加高电压,而是通过静电感应,克服了传统电喷印在打印导电材料时由于出现短路、放电击穿等现象导致无法实现稳定连续打印的问题;(3)拓展了打印材料范围,尤其对不允许直接施加较高电压的生物材料和生物细胞,能更好保证其生物活性;(4)对于亚微尺度和纳尺度3D打印,通常使用的玻璃喷嘴或者硅料喷嘴属于易损件,打印时不再需要进行导电化处理(诸如喷金等处理),减少了成本,简化了生产工艺,大大降低了微纳制造技术的门槛.

2 数值模拟

利用Comsol Multiphysics仿真软件对平板电极与喷嘴的电场分布和强度进行数值模拟.为了更加全面

地揭示平板电极、基材、喷嘴之间静电感应和相互作用机制,分别研究了3种典型基材(绝缘玻璃、半导体硅、导体铜)、两种代表性喷嘴(导电不锈钢喷嘴、绝缘玻璃喷嘴)的电场分布和强度以及最大场强与喷嘴导电率关系、最大场强与平板电极导电率关系.仿真模拟结果如图2所示,其中平板电极施加1000 V直流电压.

根据仿真结果得到以下结论:(1)相同材料平板电极、不同材料打印基材(玻璃、硅片、铜板)的场强分布和最大场强如图2(a)、(d)和(e).结果显示,在相同喷嘴和平板电极条件下,打印基材为导体、半导体、绝缘体时的最大场强依次减小.对于导体,通常施加较小的电压.(2)相同材料平板电极,两种代表性喷嘴(绝缘玻璃和导电不锈钢)的场强分布和最大场强如图2(a)和(b),最大场强与打印喷嘴导电率关系如图2(c).结果显示,在相同基材和平板电极条件下,由于导体内部存在大量自由电子,当电场进到导体以后,在场强的作用下电子将定向移动形成电流,使导体发热,电场能量变成热能.电导率越大,电流就越大,能量的转换就越快.对电导率较小的导体,内部可移动的自由电子相对较少,加上电场后产生的电流也较小,转换成热能的那一部分较少,所以电导率越大,打印时的最大强度越小.(3)最大场强与平板电极导电率关系如图2(f).结果显示,在相同喷嘴与打印基材条件下,不同金属平板电极与喷嘴间的场强大小不同,且随导电性能的降低而降低.图2(a)、(b)、(d)、(e)最大场强依次为375.78、369.08、383.18、438.43 V/mm.

3 实验研究

为了验证基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印的工作特点,并展示其普适性,对不同平板电极(铜电极、铝电极、钢电极)、不同基材(导体、半导体、绝缘体)、不同打印材料以及不同喷嘴(导电、非导电)等实验条件下的打印行为开展了系统的研究.

3.1 导电材料在导电基材上的打印

传统电喷印与电场驱动喷射微纳3D打印在打印高黏度导电材料时产生放电甚至短路现象,无法保证打印的稳定性和连续性.为了验证本文方法导电材料在导电基材上的稳定打印能力,分别采用传统电喷印、电场驱动喷射微纳3D打印和基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳打印进行实验,打印材料均采用纳米导

图2 (网络版彩色)不同材质基材、平板电极、喷嘴电场分布: (a) 铜平板电极+玻璃基材+非导电(玻璃)喷嘴; (b) 铜平板电极+玻璃基材+导电喷嘴; (d) 铜平板电极+硅基材+非导电(玻璃)喷嘴; (e) 铜平板电极+铜板基材+非导电(玻璃)喷嘴. 影响最大场强的因素: (c) 喷嘴电导率对最大场强的影响; (f) 平板电极电导率对最大场强的影响

Figure 2 (Color online) Electric field distribution of different materials of substrate, plate electrode and nozzle: (a) Copper plate electrode + glass substrate + non-conductive (glass) nozzle; (b) copper plate electrode + glass substrate + conductive nozzle; (d) copper plate electrode + silicon substrate + non-conductive (glass) nozzle; (e) copper plate electrode + Copper substrate + non-conductive (glass) nozzle. Factors affecting the maximum field strength: (c) The influence of nozzle conductivity on the maximum field strength; (f) the influence of plate electrode conductivity on the maximum field strength

电银浆, 导电基材分别使用硅片(导电率: $2.92 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$)、ITO(indium tin oxide)导电玻璃(导电率: $8.77 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$), 如表1所示. 打印结果如图3所示, 在传统电喷印和电场驱动喷射3D打印中均存在明显的放电现象, 无法完成导电材料在导电基材上的打印. 然而, 不同于两者, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术在不同导电率导电基材上, 施加相同电压后不会出现放电击穿和短路现象, 且能实现稳定连续打印.

3.2 不同材质平板电极及基材打印

平板电极是实现基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印最重要的工艺要素, 对打印精度、质量和稳定性有着决定性的影响. 选取三种典型的平板电极: 铜平板电极(导电率: $5.96 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$)、铝平板电极(导电率: $3.78 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$)、钢平板电极(导电率: $1.03 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$), 以微纳3D打印广泛使用的高固银含量高黏度纳米导电银浆(黏度为35000 mPa s)为打印材料, 打

表1 三种不同工艺打印具体参数

Table 1 Three different printing process parameters

打印方法	打印基材	打印电压(V)	结果
传统电喷印	硅片	900	强烈放电
	ITO导电玻璃	700	强烈放电
电场驱动喷射微纳3D打印	硅片	900	中度放电
	ITO导电玻璃	700	中度放电
基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印	硅片	900	稳定打印
	ITO导电玻璃	700	稳定打印

印基材选择玻璃, 实验结果显示(图4(a)~(c)), 三种平板电极均能形成泰勒锥, 实现稳定的锥射流喷射打印. 与数值模拟结果相同, 实验过程中发现, 平板电极导电性越差, 确保实现稳定打印所需施加的临界电压越高(对于铜、铝、钢三种平板电极, 分别为900 V、1.1 kV、1.2 kV).

传统电喷印需要打印基板(基材)具有导电性或者

图3 (网络版彩色)三种不同打印工艺下导电材料在导电基材上打印实验对比。(a), (d) 传统电喷印; (b), (e) 电场驱动喷射沉积微纳3D打印; (c), (f) 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印

Figure 3 (Color online) Comparison of printing experiments of conductive materials on conductive substrates by using three different printing technologies. (a), (d) Electrohydrodynamic jet printing; (b), (e) electric-field-driven jet deposition micro-nano 3D printing; (c), (f) electric-field-driven jet deposition micro/nano-scale 3D printing based on a single-plate electrode

需要导电支撑的限制, 给实际工程应用带来约束和不便。图4(d)~(f)展示了纳米导电银浆在PET、玻璃和硅片上的打印结果。结合图4(a)结果显示, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术在不同材质基材(导体、绝缘体、半导体)上均能实现稳定打印。

实验结果表明, 对于不同导电率平板电极, 通过调整工艺参数均能实现纳米导电银浆的稳定连续打印, 并且随着导电率的增强, 实现稳定打印所需的电压逐渐减小。因此, 实验中选择导电率较高的铜平板电极进行打印; 对于不同材质(导体、半导体、绝缘体)的打印基材, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术进行纳米导电银浆打印时具有良好的普适性。

3.3 不同材料打印

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印适合打印的材料非常广泛, 诸如高分子材料、纳米材料、生物材料、金属材料、陶瓷材料、复合材料等, 尤其是适合打印材料的黏度范围非常大, 目前, 实验室已经实现了黏度高达35000 mPa s的超高黏度材料的打

印。图5展示了三种典型材料打印时高速相机的观测以及打印结果: 纳米导电银浆(黏度: 35000 mPa s)、光刻胶(黏度: 800 mPa s)、PLA(poly(lactic acid))(打印温度130°C, 黏度: 30000 mPa s)。本实验采用相同的基材(玻璃), 平板电极均为铜平板电极, 其具体几何尺寸为180 mm×180 mm×10 mm。其中, 图5(a)~(d)采用连续锥射流模式进行打印, 以纳米导电银浆为打印材料进行导电图案打印, 并使用高速相机进行实时观测, 所打印导电银线宽20 μm。纳米导电银浆在气压的作用下被挤出喷嘴尖端, 形成的弯液面底端与喷嘴尖端距离 d_1 为60 μm(图5(a)); 施加电压后, 在电场力的作用下弯液面处纳米导电银浆被拉伸变形, 弯液面底端与喷嘴尖端的距离 d_2 为75 μm(图5(b)); 随着电场力不断增大, 喷嘴尖端被挤出的纳米导电银浆拉伸和变形成泰勒锥直至喷射沉积到打印基材上(图5(c))。纳米导电银浆打印主要工艺参数: 30 G(内径160 μm)喷嘴; 背压120 kPa; 打印速度20 mm/s; 喷嘴与打印基材的距离 H 为150 μm; 直流电压900 V。图5(e)~(h)采用脉冲锥射流模式, 以光刻胶为打印材料进行微透镜阵列打印, 并采用高速相机进行

图4 (网络版彩色)不同材质平板电极和基材打印。(a)~(c)铜、铝、钢平板电极下打印时的锥形貌;(d)~(f)PET、玻璃、硅片基材下微细电路打印;(g)~(i)PET上打印的微细电路扫描电子显微镜图

Figure 4 (Color online) Printing on different materials of substrates and plate electrodes. (a)~(c) Cone shape in printing on different materials of plate electrodes: Copper, aluminum and steel; (d)~(f) micro-grids printed on different substrates: PET, glass, silicon wafer; (g)~(i) SEM (scanning electron microscope) diagram of micro-grids printed on PET

实时观测,所打印微透镜的直径是20 μm。图5(e)为光刻胶仅在气压作用下被挤出到喷嘴尖端时的状态(显示缩颈现象),末端材料与喷嘴尖端距离 d_1 为50 μm;当电场力超过液体表面张力时,泰勒锥尖端的液体发生喷射,喷射过程中在表面张力作用下出现破裂,分裂成极小的微滴,沉积在打印基材上(图5(f));电压作用完成一个脉冲周期后电场力不断减小,喷嘴尖端处的材料逐渐恢复至弯液面状态(图5(g))。光刻胶打印主要工艺参数:30 G(内径160 μm)喷嘴;背压100 kPa;打印速度1 mm/s;喷嘴与打印基材的距离 H 为150 μm;脉冲电压1300 V,波形为方波,脉冲频率5 Hz,占空比为50%。

微纳3D打印通过逐层累加生成三维微纳结构。与传统的宏尺度结构3D打印工艺相比,微纳3D打印通过微纳尺度的线(点)来成形三维微纳结构,微纳尺度线

(点)逐层精准叠加面临更大的挑战。由于机械、环境等因素的影响,例如实现线宽3 μm的结构精准对齐累加是极为困难的,大面积纳米尺度的线精准对齐几乎是不可能的。基于单平板电极电场驱动喷射微纳3D打印具有自对正效应(正负电荷作用机制),可实现层层精准累加,确保打印的精度和表面粗糙度。图5(i)~(l)是以PLA为打印材料,进行大高宽比“墙”结构打印过程中采用高速相机的实时观测。其中,图5(i)展示了材料在气压及电压作用下形成的泰勒锥状态,喷嘴尖端形成的泰勒锥锥尖距离 d_1 为100 μm;图5(j)是打印材料在进行首层打印时的实时观测;图5(k)是PLA在进行10层打印时的实时状态观测。打印主要工艺参数:料筒加热温度130°C、喷嘴加热温度125°C;内径200 μm武藏喷嘴;背压6 kPa;打印速度40 mm/s;直流高压1055 V;喷嘴与

图5 (网络版彩色)不同材料打印。(a)~(d) 高速相机下纳米导电银浆打印实时观测及打印结果; (e)~(h) 高速相机下光刻胶打印实时观测及打印结果; (i)~(l) 高速相机下PLA打印实时观测及打印结果

Figure 5 (Color online) Printing with different materials. (a)~(d) The jet behavior when printing nano silver paste observed by the high speed camera; (e)~(h) photoresist printing observed by the high speed camera; (i)~(l) multi-layer stacking of PLA with the high speed camera

打印基材的距离 H 为200 μm 。

该工艺使用纳米导电银浆、光刻胶、PLA三种不同性质的打印材料,黏度范围为800~35000 mPa s,材料性质从介电到导电,材料状态从液态到熔融,验证了该方法对不同性质材料均能实现高精度的打印。

3.4 不同材料的喷嘴(导电和非导电)

传统电喷印喷嘴是电极对中的一个电极,喷嘴必须具有导电性。通常金属喷嘴最小的内径尺寸是60 μm ,对于更小内径尺寸的喷嘴,尤其是亚微尺度和纳尺度内径喷嘴,由于制造工艺等的限制,通常采用玻璃或者塑料等非导电材料喷嘴,其在使用时必须要进行喷金等导电化处理。基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印由于喷嘴不再被作为其中一个电极,其所使用喷嘴材料也就没有限制,可以使用导电喷嘴,也可以使用非导电喷嘴。分别采用不锈钢导电喷嘴和玻璃喷嘴进行打印,打印材料选择为纳米导电银浆,其中不锈钢喷嘴内径160 μm 、距打印基材高度为150 μm ,玻璃喷嘴内径30 μm 、距打印基材高度为50 μm ,打印时的锥射流形貌采用高速相机进行拍摄,如图6所示。

实验结果表明,该工艺使用任意材料的喷嘴均能实现稳定可靠打印,尤其是使用导电喷嘴打印导电材料时,没有发生短路、电击穿等现象,降低了生产成本,对亚微尺度和纳尺度打印具有更为重要的意义。

4 案例研究

以下通过三个典型案例,展示基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印工艺的能力和在实际工程中的具体应用: (1) 超微细线、大高宽比微结构; (2) 透明电极; (3) 组织工程支架。案例所采用的铜平板电极尺寸为180 mm×180 mm×10 mm。

4.1 超微细线、大高宽比微结构

大高宽比微结构的制备一直是微纳制造领域的挑战性难题。热塑性高分子材料如PLA、PCL(polycaprolactone)、ABS(acrylonitrile butadiene styrene plastic)、PMMA(polymethyl methacrylate)等的高分辨率打印在组织支架、生物医疗、微模具、微透镜等领域有着非常广泛的应用。

采用热熔融型单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置,打印材料为生物可降解热塑性聚合物PCL,使

图6 (网络版彩色)高速相机观察不同材质喷嘴打印时锥射流形貌。(a) 不锈钢标准喷嘴; (b) 玻璃喷嘴

Figure 6 (Color online) The cone jet shape observed by the high speed camera when printing with different nozzles. (a) Standard stainless steel nozzle; (b) glass nozzle

用导电喷嘴进行打印时的参数: 内径 $200 \mu\text{m}$ 武藏喷嘴; 储料筒加热温度 125°C ; 喷嘴加热温度 120°C ; 打印速度 60 mm/s ; 喷嘴与打印基材的距离 0.25 mm ; 平板电极施加 1055 V 直流电压; 气压 5 kPa 。图7(a)~(c)展示了打印出的大高宽比微尺度“墙”结构, “墙”结构线宽 $2 \mu\text{m}$ 、高 $75 \mu\text{m}$, 高宽比达到 $37.5:1$ (100层)。图7(a)交叉点处高度达到 $130 \mu\text{m}$ 。使用非导电喷嘴进行打印时的参数: 内径 $30 \mu\text{m}$ 玻璃喷嘴; 出料筒加热至 135°C ; 喷嘴加热块加热温度 130°C ; 为防止打印材料过早固化, 打印平台辅助加热至 50°C ; 打印速度 40 mm/s ; 喷嘴与打印基材的距离 0.1 mm ; 平板电极施加 1100 V 直流电压; 气压 55 kPa 。图7(d)和(e)展示了打印的大高宽比“墙”结构,

“墙”结构线宽 $1.139 \mu\text{m}$ 、高 $53.26 \mu\text{m}$, 高宽比达到 $46.8:1$ 。图7(f)采用 $20 \mu\text{m}$ 内径玻璃喷嘴进行超微细线打印, 打印出的超微细线线宽为 540 nm 。

实验结果表明, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术在使用导电喷嘴或非导电(玻璃)喷嘴时, 非常容易实现多层堆叠打印, 该技术在实现高分辨率、大高宽比微“墙”结构方面具有特别突出的优势。

4.2 透明电极

透明导电电极(transparent conducting electrodes, TCEs)需同时具有良好的导电性能和透光性能。目前, 透明导电电极已经成为触摸屏、OLED(organic light-

图7 (网络版彩色)大高宽比“墙”结构及超微细线。(a)~(c) 线宽 $2 \mu\text{m}$, 高宽比 $37.5:1$; (d), (e) 线宽 $1.139 \mu\text{m}$, 高宽比 $46.8:1$; (f) 540 nm 超微细线

Figure 7 (Color online) Microscale “wall” structure with large aspect ratio and a ultra-fine line with line width. (a)~(c) Line width of $2 \mu\text{m}$ and aspect ratio of 37.5 ; (d), (e) line width of $1.139 \mu\text{m}$ and aspect ratio of 46.8 ; (f) a ultra-fine line with line width of 540 nm

图8 (网络版彩色)透明电极。(a)~(c) 银网格透明电极;(d) 银网格透光率曲线

Figure 8 (Color online) Transparent conducting electrodes. (a)~(c) The printed silver grids transparent electrode; (d) transmittance curve of silver grid

emitting diode)、柔性显示、太阳能电池、透明电子、电子纸、智能窗等的重要组成部分。

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术打印透明导电电极以高固银含量、高黏度纳米导电银浆为打印材料(黏度35000 mPa s, 银含量80%, 表面张力32 dynes/cm), 喷嘴选择30 G(内径160 μm), 气压100 kPa, 打印速度20 mm/s, 打印高度0.2 mm。打印出的透明电极如图8(a)~(c), 透明电极尺寸为50 mm×50 mm, 周期为500 μm, 线宽为20 μm。通过紫外可见分光光度计测得不同波段透光率, 结果如图8(d), 其中可见光波段550 nm处透光率为90.17%, 采用四探针法测得方阻为4.26 Ω/sq。

实验结果表明, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术在玻璃基材上使用高黏度材料打印出的透明电极具有生产成本低、材料利用率高、制造周期短、透光率高、导电性能强、方阻低等突出优势。

4.3 组织工程支架

组织工程支架(管腔支架)是为细胞生长输送营养及排泄代谢产物的三维多孔结构, 具有典型的宏/微跨尺度特征。热熔融型单平板电极电场驱动喷射沉积微纳

3D打印技术以PLA为打印材料, 主要打印工艺参数: 内径200 μm武藏喷嘴; 储料筒加热温度135°C; 喷嘴加热温度120°C; 打印速度20 mm/s; 喷嘴与电极的距离0.4 mm; 平板电极施加1500 V直流电压; 背压5 kPa。打印的组织支架如图9所示。其中, 图9(a)~(c)的组织支架线宽20 μm、周期500 μm; 图9(d)~(f)线宽20 μm, 每个结点处由三段不同方向的线相连, 堆叠处的高度为200 μm。

实验结果表明, 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印通过精确控制喷射出的高分辨率细丝(纤维)分布, 可以打印出具有理想一致性的有序三维结构, 在微尺度3D打印及宏/微结构跨尺度制造方面具有突出的能力。

5 结论

针对现有微纳增材制造技术普遍存在的设备昂贵、打印材料有限、工作窗口小(普适性差)等问题, 本文提出一种基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印新工艺, 它突破了现有材料喷射沉积3D微纳打印在喷嘴、基材、打印材料、宏/微跨尺度制造方面的限制和约束, 尤其是能实现导电材料在导电基材上的高分辨率打印, 解决了亚微尺度和纳尺度3D打印喷嘴低

图9 组织工程支架。(a)~(c) 方形孔隙组织工程支架; (d)~(f) 三角形孔隙组织工程支架

Figure 9 Tissue engineering scaffold. (a)~(c) Tissue scaffolds with square pores; (d)~(f) tissue scaffolds with triangular pores

成本制造的难题。通过成形原理、数值模拟、实验研究与观测、典型样件制造的系统研究,得到以下重要结论:

(1) 基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印是一种基于自激发静电场的微喷射成形新技术,只需将平板电极与高压电源正极(负极)连接,无需接地的对电极。因此,该方法适用于任意材料的喷嘴和基材、多种打印材料、宏/微结构跨尺度制造;即使使用导电喷嘴和导电基材打印导电材料,也能实现高精度连续稳定打印。工艺普适性好,应用领域几乎不受限制。

(2) 通过理论分析和数值模拟,揭示了基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印的成形原理,证实了提出的两种打印工作模式:脉冲锥射流模式和连续锥射流模式。数值模拟验证了平板电极导电性越强、

喷嘴导电率越弱,打印时的最大场强越大。

(3) 结合优化的打印工艺,使用导电武藏喷嘴实现了线宽 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、高宽比37.5:1(100层)的微“墙”结构打印;使用非导电(玻璃)喷嘴实现了线宽 $1.139\text{ }\mu\text{m}$ 、高宽比46.8:1的微“墙”结构打印;使用非导电(玻璃)喷嘴实现了 540 nm 的PCL超微细线打印;实现了透光率90.17%、方阻 $4.26\text{ }\Omega/\text{sq}$ 的高性能透明电极以及高一致性精准可控的三维组织支架的制造。

基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D是一种全新的微纳3D打印技术,后续在理论模型、电荷诱导自对正机制、单平板电极优化、工艺参数对打印制件的影响规律,亚微尺度和复杂三维微纳结构制造等方面开展更为深入的研究,以期开发一种具有工业化应用前景的微纳3D打印新技术。

参考文献

- 1 Saha S K, Wang D, Nguyen V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing. *Science*, 2019, 366: 105–109
- 2 Lewis J A, Ahn B Y. Three-dimensional printed electronics. *Nature*, 2015, 518: 42–43
- 3 Liashenko I, Rosell-Llompart J, Cabot A. Ultrafast 3D printing with submicrometer features using electrostatic jet deflection. *Nat Commun*, 2020, 11: 753
- 4 Zheng X, Smith W, Jackson J, et al. Multiscale metallic metamaterials. *Nat Mater*, 2016, 15: 1100–1106
- 5 Spiegel C A, Hippler M, Münchinger A, et al. 4D printing at the microscale. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1907615
- 6 Reiser A, Lindén M, Rohner P, et al. Multi-metal electrohydrodynamic redox 3D printing at the submicron scale. *Nat Commun*, 2019, 10: 1853
- 7 Guo S Z, Qiu K, Meng F, et al. 3D printed stretchable tactile sensors. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701218
- 8 Lan H B, Li D C, Lu B H. Micro-and nanoscale 3D printing (in Chinese). *Sci Sin-Techol*, 2015, 45: 919–940 [兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度

- 3D打印. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 919–940]
- 9 Kolesky D B, Truby R L, Gladman A S, et al. 3D bioprinting of vascularized, heterogeneous cell-Laden tissue constructs. *Adv Mater*, 2014, 26: 3124–3130
- 10 Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, et al. Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives. *Nat Photonics*, 2016, 10: 554–560
- 11 Dukic M, Winhold M, Schwalb C H, et al. Direct-write nanoscale printing of nanogranular tunnelling strain sensors for sub-micrometre cantilevers. *Nat Commun*, 2016, 7: 12487
- 12 Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat Mater*, 2007, 6: 782–789
- 13 Behroozfar A, Daryadel S, Morsali S R, et al. Microscale 3D printing of nanotwinned copper. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705107
- 14 He J, Zhao X, Chang J, et al. Microscale electro-hydrodynamic cell printing with high viability. *Small*, 2017, 13: 1702626
- 15 Huang Y A, Ding Y, Bian J, et al. Hyper-stretchable self-powered sensors based on electrohydrodynamically printed, self-similar piezoelectric nano/microfibers. *Nano Energy*, 2017, 40: 432–439
- 16 Zhang G, Lan H, Qian L, et al. A microscale 3D printing based on the electric-field-driven jet. *3D Print Add Manufact*, 2020, 7: 37–44
- 17 Liu M Y, Qi X M, Zhu X Y, et al. Fabrication of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film via electric-field-driven jet microscale 3D printing and roller-assisted thermal imprinting (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 1151–1162 [刘明杨, 齐习猛, 朱晓阳, 等. 基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜. 科学通报, 2020, 65: 1151–1162]
- 18 Zhu X, Xu Q, Li H, et al. Fabrication of high-performance silver mesh for transparent glass heaters via electric-field-driven microscale 3D printing and UV-assisted microtransfer. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902479

Summary for “基于单平板电极电场驱动喷射沉积微纳3D打印”

Electric-field-driven jet deposition micro-nano 3D printing based on a single-plate electrode

Hui Cao¹, Guangming Zhang^{1*}, Jianjun Yang¹, Xiaoyang Zhu¹, Yinbao Song¹, Ximeng Qi¹, Jiankang He², Dichen Li² & Hongbo Lan^{1*}

¹ Shandong Engineering Research Center for Additive Manufacturing, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

² State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding authors, E-mail: ustbzgm@163.com; hblan99@126.com

Micro/nano-scale 3D printing has become one of the most popular research topics of additive manufacturing due to its wide range of applications in biological tissue engineering, flexible electronics, new energy, new materials, microelectromechanical systems, and many other fields. Recent work on micro/nano-scale 3D printing has presented a series of advanced techniques, such as microstereolithography, two-photon stereolithography, micro-laser sintering, electrochemical fabrication, and electrohydrodynamic (EHD) jet printing, to directly fabricate 3D micro/nano-scale structures. However, these existing technologies are still faced with challenges in realizing multi-material, macro/micro multi-scale 3D printing. Here, we propose a new electric-field-driven jet deposition micro/nano-scale 3D printing based on a single-plate electrode. Differing from the traditional EHD printing with two counter electrodes and our previously proposed electric-field-driven jet deposition 3D printing with a single nozzle electrode, this 3D printing is achieved using technology based on a self-induced electrostatic field. In this method, the nozzle is no longer used as the electrode, and only a single-plate electrode is needed to connect to the positive electrode of high voltage power supply while the negative electrode is directly grounded, which not only overcomes the mandatory requirement of nozzle conductivity in traditional EHD jet printing, but also solves the discharge and breakdown problem of printing conductive materials on the conductive substrate. The micro/nano-scale additive manufacturing by this proposed method can be achieved by combining the necking effect of Taylor cone formed by the self-induced electrostatic field between the printing material on the nozzle tip and the top surface of the substrate, and multi-layer precise stacking by the polarization charges attraction between the printing material and the already printed materials on the substrate. In addition, considering the high-resolution and high-efficiency printing of various materials with different viscosities, we propose two working modes, including the pulsed cone-jet mode and the continuous cone-jet mode.

To prove the advantages and features of the proposed method, we carried out a series of research work systematically. Firstly, the printing mechanism is revealed through theoretical analysis and numerical simulation. The higher the conductivity of the single-plate electrode is and the lower the conductivity of the nozzle is, the greater the electric field intensity is. Then, the feasibility of printing with the nozzle (conductive steel nozzle and non-conductive glass nozzle), substrate (conductive copper plate, semiconductor silicon wafer, and insulating glass plate), and printing material (conductive silver paste and non-conductive polymer) has been verified by systematic experiments. Finally, three typical cases, micro “wall” structure of polylactic acid (PLA) with a line width of 1.139 μm and a high aspect ratio of 46.8:1, high-performance (transmittance of 90.17% and sheet resistance of 4.26 Ω/sq) transparent electrode made of high viscosity silver paste, and multi-layer 3D scaffold with a line width of 20 μm and a total height of 200 μm , have been printed successfully. The new method has been proved to have unique technical advantages in high-resolution printing, multi-material, and macro/micro multi-scale printing. Therefore, it provides a new solution with low cost and high universality for micro/nano-scale additive manufacturing and macro/micro cross scale 3D printing, especially in the field of biological tissue engineering and printing electronics.

additive manufacturing, micro/nano-scale 3D printing, single-plate electrode, electric-field-driven jet, macro/micro-scale manufacturing

doi: [10.1360/TB-2020-1434](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1434)