PDMS/SiC功能梯度衬底3D打印制备和性能研究

张源值¹, 杨建军¹, 高凡¹, 朱晓阳¹, 齐田宇¹, 周龙健¹, 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

* E-mail: hblan99@126.com

收稿日期: 2019-09-13; 接受日期: 2019-11-26; 网络版发表日期: 2020-04-14

国家自然科学基金(批准号: 51775288)、山东省重点研发计划(编号: 2018GGX103022)和泰山学者工程专项(编号: ts20190941)资助项目

摘要 针对当前柔性电子、电子皮肤、可穿戴电子、软体机器人等领域使用的衬底面临挑战性的难题: 难以同时满足一侧具有很好的柔性而另一侧具有较高刚度(变刚度功能梯度特性), 以及散热性能和材料生物兼容性差的问题, 本文提出一种PDMS/SiC功能梯度衬底, 以PDMS为基体材料, SiC为增强相(填料); 并且SiC含量在PDMS基体中从一侧到另一侧逐渐增大, 呈现连续功能梯度和变刚度特性. 为了解决现有技术难以制造PDMS/SiC功能梯度衬底的问题, 提出一种基于多材料主动混合3D打印制造新方法, 它能实现PDMS/SiC功能梯度衬底高效低成本制造. 通过实验揭示了打印速度、背压、打印平台加热温度等主要工艺参数对打印衬底质量和性能的影响及其规律. 利用提出的制备方法并结合优化的工艺参数, 制造出高性能的PDMS/SiC功能梯度衬底. 与传统的PDMS衬底相比, 新型衬底其热导率提高了2.5倍; SiC含量50%一侧的杨氏模量增加了2.9倍, 电学性能稳定; 而且新型衬底刚度的空间变化呈现连续梯度特性. 实验结果显示, PDMS/SiC功能梯度同时具有较好的柔性和较高刚度, 而且还具有优良的散热性能, 良好的绝缘性和生物兼容性, 变刚度功能梯度特性, 为柔性电子、电子皮肤、可穿戴电子、软体机器人等领域亟需的新一代高性能衬底提供了一种新的解决方案.

关键词 柔性电子, 功能梯度衬底, PDMS/SiC, 多材料3D打印, 增材制造

1 引言

柔性电子是将有机/无机材料电子器件制作在柔性/可延性或可弯曲基板上的新兴电子技术, 它已经被用于柔性显示、OLED、柔性太阳能电池、可拉伸电子、电子皮肤、可穿戴电子设备、可植入医疗电子、软体机器人等诸多领域, 显示出广阔的工业化应用前景^[1~7]. 不同于传统电子产品所使用的硬质刚性衬底

(例如硅片、蓝宝石、玻璃等), 柔性电子通常使用柔软可变形弹性体作为基底(衬底、基板), 确保其在一定变形条件下(如弯曲、折叠、扭转、压缩或拉伸等)依旧具有稳定的工作性能. 目前柔性电子领域普遍采用的衬底主要有: 聚酰亚胺(polyimide, PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate, PEN)、聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、纸张、

引用格式: 张源值, 杨建军, 高凡, 等. PDMS/SiC功能梯度衬底3D打印制备和性能研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 593–602

Zhang Y Z, Yang J J, Gao F, et al. PDMS/SiC functionally gradient substrate fabricated by 3D printing and its performances (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 593–602, doi: 10.1360/SST-2019-0324

织物纤维等^[6~10]。但是,随着柔性电子应用领域不断扩大以及功能的不断增强,对于其性能、稳定性、使用环境和寿命等提出越来越高的要求,尤其对于其所使用的衬底、连接电路、使用电子元器件等也提出愈来愈高的要求。然而,现有的衬底存在明显的不足和固有的缺陷,如当柔性电子产品出现过大变形时,传统的单材质匀质衬底将极易引起连接电路和嵌入电子元件等出现损坏,导致柔性电子产品难以正常工作甚至失效。此外,伴随着器件功能的增强,所嵌入电子元件数量的不断增加,柔性电子的发热量也越来越大,然而现有衬底材料的散热性能普遍较差(导热系数低),制约了柔性电子等产品性能和功能的进一步提高和改进。尤其是传统单一材料衬底无法解决同时具有较好柔性和较高刚度的难题。因此,柔性电子、可穿戴设备、软体机器人等行业迫切需要开发新型衬底及其制造方法。

2 PDMS/SiC功能梯度衬底

针对现有柔性电子衬底的不足和实际需求,理想的衬底应具有以下性能^[8~11]。(1)衬底具有变刚度功能梯度特性,即衬底从外表面到内表面(设置电子元器件、连接电路、电池等的一侧)刚度逐渐增大,柔性逐渐变小。衬底外表面良好的柔顺性确保其具有非常好的共形能力和可拉伸/弯曲特性,以适合实际工作环境和条件的要求;而衬底内表面一侧具有较高的刚度,以避免放置(嵌入)的电子器件和打印连接电路由于过大变形而出现损坏(通过提高刚度约束限制过大的形变)。(2)优良的散热性能,即衬底具有较高的导热系数。现有衬底材料大多是热的不良导体,其导热系数一般低于 $0.5 \text{ W}/(\text{m K})$,如PET的导热系数是 $0.29 \text{ W}/(\text{m K})$,PDMS是 $0.13\sim 0.18 \text{ W}/(\text{m K})$,柔性电子在工作过程中产生的热量无法及时散出,导致电子元件寿命变短、性能不稳甚至被烧坏。(3)优良的绝缘性,即较高的电阻率。特别是多层结构柔性电子和使用的工作电压较大时,对于衬底绝缘性能的要求更高。

综合考虑柔性衬底的性能要求和柔性电子产品的实际需求,本文提出一种适用于新一代柔性电子的衬底材料和结构:PDMS/SiC功能梯度衬底。提出的新型衬底以PDMS为基体材料,SiC为增强相(填料);并且SiC含量在PDMS基体中从一侧到另一侧连续增大,呈现连续功能梯度特性;随着SiC含量逐渐增加,衬底的

刚度和热导率相应地不断增大。如图1所述,圆点表示SiC颗粒,灰色为PDMS材料。基体PDMS材料是一种柔性高分子有机硅化合物,它具有良好的化学惰性且无毒,低杨氏模量,结构高弹性(柔软),生物兼容性好,易于成型等优点。而且它可与皮肤直接接触,具有高透明性,因此,可应用的领域非常广泛。填料SiC化学性能稳定且无毒、具有禁带宽度大、击穿电场高、导热系数高($120\sim 180 \text{ W}/(\text{m K})$)、热膨胀系数小、耐磨性能好等突出的优点。尤其是PDMS/SiC衬底具有连续功能梯度结构特性,随着SiC含量的不断增大,衬底的刚度和散热性能逐渐提高。同时SiC含量的渐变形成中间过渡层,能够增加层间的结合强度,从而使材料的物理性能呈渐变形式,避免或减小由于SiC材料含量变化过大导致其在使用过程中产生诸如应力集中、开裂及剥落等缺陷。因此,PDMS/SiC功能梯度衬底还具有良好的表面和界面性能。

本文提出的PDMS/SiC功能梯度衬底在使用时,将电子元器件与连接电路封装(或嵌入)在最高浓度梯度层,因此,它具有以下独特的性能:(1)衬底外侧具有非常好的柔性,而内部具有较高的刚度,尤其从外表面向内部刚度和柔性的变化呈现连续梯度变化和变刚度性能;(2)具有非常优良的散热性能;(3)绝缘性能高,生物兼容性能好;(4)电学性能稳定。

3 基于多材料主动混合3D打印PDMS/SiC功能梯度衬底制备方法和工艺流程

本文提出的PDMS/SiC衬底是一种典型的功能梯度材料。功能梯度材料是近年出现的一种先进材料和新型复合材料,其显著的特点是材料的微观要素(包括

图1 (网络版彩图)PDMS/SiC功能梯度衬底结构示意图
Figure 1 (Color online) Schematic diagram of PDMS/SiC functionally gradient substrate.

材料组分和微观结构)在某特定方向上呈连续(或准连续)的梯度变化,从而使材料的宏观性能也在同一方向上呈连续(或准连续)梯度变化的一种非均质复合材料.尽管国内外已经提出多种功能梯度材料制备方法,如粉末冶金法、离心法、等离子喷涂法、激光熔覆、电沉积法、气相沉积法、增材制造法等.但是,如何实现连续功能梯度材料低成本和高效批量化制造一直是当前国内外学术界和产业界所面临的一项挑战性国际难题^[12].尤其是本文提出的PDMS/SiC衬底是包含有机和无机复合材料;一种材料是液态,另一种材料是固体.现有的功能梯度材料制备方法难以实现PDMS/SiC功能梯度衬底的制造.

基于本课题组前期提出的一种多材料3D打印技术^[12,13],本文探索一种基于多材料主动混合3D打印制造新方法,它能实现PDMS/SiC功能梯度衬底高效和低成本制造.图2是用于制备PDMS/SiC功能梯度衬底的多材料主动混合3D打印工艺装置的基本原理和结构示意图.整个3D打印系统的主要功能模块包括:供料模块I、供料模块II、打印喷头、Z向工作台、打印平台(设有加热装置)、X-Y工作台、气路系统I(正压)、气路系统II(负压).其中打印喷头是一个多材料主动混合喷头,它包括混料模组(步进电机、联轴器、

混料叶片)、储料筒、控制阀、打印喷嘴.基于多材料主动混合3D打印工艺制备PDMS/SiC功能梯度衬底的具体方法和工艺流程如下.

(1) 预处理. 供料模块I(注射泵I)放置预混好的纯PDMS液体材料(如PDMS和固化剂按照10:1,均匀混合和抽真空处理);供料模块II(注射泵II)放置预混好的PDMS和SiC混合材料(如纯PDMS材料与SiC材料按照50%的质量比配制,超声震荡均匀混合和抽真空预处理).打印喷头控制阀关闭,开启打印平台加热功能,加热到设定的温度.

(2) 进料和混料. 根据设计要求和控制程序,分别使用供料模块I和供料模块II向打印喷头中按程序设定的比例定量输送纯PDMS材料、PDMS和SiC混合材料,开启混料模组,同时关闭正压气路,开启负压气路.使材料完全均匀混合,并抽真空去除气泡.

(3) 打印. 关闭真空气路,打开控制阀,开启正压气路,按照程序打印该梯度和层高的衬底.

(4) 该梯度和层高部分特征结构打印完成后,关闭控制阀.重复执行步骤(2)和步骤(3),直至完成所有梯度和相应层高结构的制造,最后完成整个衬底的打印.

(5) 关闭控制阀;关闭气路系统I和气路系统II;关闭混料模组;关闭供料模块I和供料模块II;关闭打印平台加热功能.将打印完成的衬底从打印平台上取下.

图2 (网络版彩图)用于制备PDMS/SiC功能梯度衬底的多材料主动混合3D打印工艺基本原理和结构示意图

Figure 2 (Color online) Principle and structure diagram of active-mixing multi-material 3D printing for fabricating PDMS/SiC functionally gradient substrate.

4 实验研究

4.1 实验装置和实验材料

根据本文提出的基于多材料主动混合3D打印制备PDMS/SiC功能梯度衬底的原理和方法,自主搭建的多材料主动混合3D打印实验装置如图3所示.

实验选用的PDMS材料为道康宁184,具体性能参数如表1所示,所用SiC材料具体性能参数如表2所示.纯PDMS材料基体材料与固化剂的配比10:1.

4.2 主要工艺参数对打印衬底结构和稳定性的影响及规律

利用多材料主动混合3D打印制备PDMS/SiC功能梯度衬底,影响其打印质量、效率和精度的工艺因素较多,如SiC浓度、打印速度、施加的背压(气压)、打印平台温度(影响材料固化)等;尤其是这些因素之间还存在相互作用和相互影响.由于单道成型轨迹的性

图 3 (网络版彩图)用于制备PDMS/SiC功能梯度衬底的多材料主动混合3D打印实验装置
Figure 3 (Color online) Experimental setup for fabricating the PDMS/SiC functionally gradient substrate.

表 1 道康宁184 PDMS性能参数

Table 1 Parameters of Dow Corning 184 PDMS

参数	数值
黏度	3900 mPa s
温度范围	-50~200℃
导热系数	0.17 W/(m K)
体积密度	1.03 g/cm ³
杨氏模量	1 MPa

能对最终成形件的精度与质量起到决定性作用, 因此本文将单道成型轨迹宽度和单道成型轨迹的稳定性作为评价打印性能的主要指标.

本实验SiC质量分数分别为0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%. 所用喷嘴为不锈钢喷嘴, 型号21G(外径为0.81 mm, 内径为0.51 mm); 喷嘴与打印平台的距离设为0.2 mm.

4.2.1 打印速度

工作台的移动速度(打印速度)决定单位时间内材料在打印平台的沉积量, 打印速度与喷头挤出速度的匹配程度直接决定单道成型轨迹的线宽、形貌和稳定性. 实验工艺参数设置如下: 打印平台加热温度80℃,

表 2 SiC性能参数

Table 2 Performance parameters of SiC

参数	数值
莫氏硬度	9.5级
体积密度	3.2 g/cm ³
粒度	800 nm
热膨胀系数	4.7×10 ⁻⁶ K ⁻¹
导热系数	150 W/(m K)
杨氏模量	410 GPa

气压(背压)30 kPa. 当打印速度分别为5, 10, 15, 20 mm/s时, 对于不同浓度SiC, 其打印速度与轨迹线宽的关系如图4(a)所示.

实验结果表明, 随着打印速度的增加, 各浓度材料的轨迹线宽均逐渐减小. 其原因: 打印速度越高, 单位时间内材料的沉积量越少, 因而线宽逐渐减小. 在相同打印速度条件下, 线宽随着SiC浓度的增大, 逐渐减小. 其原因: 随着SiC浓度的增大, 喷头内混合材料的黏度也相应地逐渐增大, 在其他工艺参数相同的条件下, 其单位时间内材料的沉积量相应地减少. 当SiC浓度为50%, 打印速度为20 mm/s, 打印轨迹发生变形, 无法实现稳定打印. 但是, 如果增大背压, 能够进一步提高打印的稳定性.

图 4 (网络版彩图)不同因素对线宽的影响及其规律. (a) 打印速度; (b) 打印平台加热温度; (c) 背压

Figure 4 (Color online) Influence of different parameters on line width. (a) Printing speed; (b) printing platform temperature; (c) back pressure.

4.2.2 打印平台加热温度

打印平台的加热温度(固化温度)决定了PDMS基材料的固化速度,进而影响单道成型轨迹的线宽和打印效率.实验工艺参数设置如下:打印速度10 mm/s,气压为30 kPa.当打印平台加热温度分别为80℃,90℃,100℃,110℃时,对于不同浓度SiC,其打印平台加热温度与轨迹线宽的对应关系如图4(b)所示.

实验结果显示,随着固化温度的增加,各个浓度材料的轨迹线宽逐渐降低,其原因:固化温度越高,PDMS基材料的固化速度越快,线宽相应地减小.在相同的固化温度条件下,随着SiC浓度的增大,线宽逐渐减小.其原因:随着SiC浓度的增大,混合材料的黏度逐渐增大,同时热导率也越高,固化时间大大减小.

4.2.3 背压(喷头正压)

背压大小直接决定喷头内材料的挤出量.为了保证单道成型轨迹的连续性和稳定性,必须要确保供料

稳定.实验工艺参数设置如下:打印平台加热温度80℃,打印速度10 mm/s.当背压分别为20, 30, 40, 50 kPa时,对于不同浓度SiC,其背压对于轨迹线宽的影响及其规律如图4(c)所示.

实验结果显示,随着背压的增大,各个浓度材料的单道成型轨迹的线宽呈稳定上升趋势.其原因:背压越大,单位时间内喷头挤出材料的量就越多,线宽越大.在相同速度条件下,随着浓度的增大,线宽逐渐减小.其原因:随着SiC浓度的增大,混合后的PDMS基材料的黏度也相应地逐渐增大,同等条件下其单位时间内材料的挤出量减少.当SiC浓度为50%时,混合后的PDMS基材料浓度过大,在背压为20 kPa时,材料挤出量严重不足,无法稳定打印成线.如果希望在该背压下打印,则需减小打印速度.

5 案例研究

以下通过一个典型PDMS/SiC功能梯度衬底制造

案例, 展示和验证本文提出方法的可行性和有效性.

5.1 PDMS/SiC功能梯度衬底实验样件的制备

本实验所制备的PDMS/SiC功能梯度衬底从一侧(外表面)到另一侧(内部)SiC与PDMS的质量比分别为0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%. 打印层高为0.2 mm, 当SiC的质量比为0%, 10%, 20%时, 线间距设为0.8 mm, 当SiC的质量比为30%, 40%, 50%时, 黏度随着浓度的增加而增大, 故而线间距设为0.6 mm. 依据上文打印参数与线宽的对应关系, 各功能层参数设置如表3所示.

具体制备打印过程. (1) 供料模块I和供料模块II原材料制备. 将PDMS和固化剂按照10:1均匀混合并抽真空后, 作为供料模块I的原材料. 进行变组分打印液的配置(供料模块II原材料), 使用超声波振动法制备SiC含量50%的PDMS-SiC混合液, 进行搅拌混合, 使SiC颗粒均匀分散在PDMS溶液中. (2) 底层结构打印. 关闭正压、负压气路, 关闭控制阀. 利用供料模块I(注射泵I)将设定量的PDMS送入到打印喷头储料筒中, 送完PDMS材料后, 开启负压气路(负压值设为100 kPa), 抽真空去除气泡, 气泡完全消除后, 关闭负压气路. 打开正压气路, 打开控制阀, 打印平台加热温度达到80℃, 按照打印程序设定的工艺参数, 打印底层结构(纯PDMS). (3) 梯度层打印. 底层结构打印完成后, 进行SiC含量10%梯度层的打印. 关闭正压气路, 按照程序中设定的供料模块I和供料模块II的送料速度和送料量, 向打印喷头储料筒中供料, 达到所需要的供料量时, 停止供料. 开启混料模组和负压气路(负压值设为100 kPa), 混料(步进电机转速为150 r/min, 搅拌时长为15 s)并抽真空除气泡, 气泡完全消除后, 关闭负压气路. 打开正压气路, 打开控制阀, 打印平台加热温度达

表3 各功能层对应的打印工艺参数

Table 3 Printing process parameters corresponding to each functional layer

SiC含量 (%)	打印速度 (mm/s)	平台加热温度 (°C)	气压 (kPa)	线间距 (mm)
0	20	80	30	0.8
10	10	80	20	0.8
20	10	100	30	0.8
30	20	80	30	0.6
40	10	90	30	0.6
50	5	80	30	0.6

到80℃, 按照打印程序设定的工艺参数和打印路径, 完成10%梯度层的打印. (4) 重复执行步骤(3)的操作, 分别完成20%, 30%, 40%, 50%梯度层的打印.

制备的PDMS/SiC功能梯度衬底如图5(a)所示, 样件尺寸为长20 mm, 宽20 mm, 高1.2 mm, 图5(b)为使用USB数码放大器在黑色背景下拍摄的SiC含量为0%~50%时的功能衬底截面图.

5.2 PDMS/SiC功能梯度衬底结构和性能的表征

(1) PDMS/SiC功能梯度衬底SiC颗粒分布

图6为功能梯度衬底扫描电子显微镜图, 给出了PDMS/SiC功能梯度衬底SiC颗粒分布情况, 当SiC含量从10%增加到50%时, 可以看出整个衬底显示出较好的连续梯度变化特性, 而且SiC在每个梯度层中混合的比较均匀. 因此, 本文所提出的打印喷头和3D打

图5 (网络版彩图)制备的PDMS/SiC功能梯度衬底(a)和截面图(b)

Figure 5 (Color online) PDMS/SiC functionally gradient substrate (a) and section diagram (b).

图6 PDMS/SiC功能梯度衬底梯度层中SiC颗粒的含量和分布

Figure 6 Content and distribution of SiC particles in PDMS/SiC functionally gradient substrate gradient.

印方法能够实现PDMS/SiC衬底功能梯度衬底的制备.

(2) PDMS/SiC功能梯度衬底的热导率

材料的热导率由上海普简仪器有限公司测试中心完成. 采用瞬态热线法测量SiC含量分别为0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%时, 所制备衬底的热导率以及热导率变化规律, 如图7所示.

实验结果表明, 随着SiC含量的增加衬底的热导率也相应地逐渐增加. 当SiC含量在20%~30%时, 热导率增幅较大; 当SiC含量在40%~50%时, 热导率也有明显的提高. 因此, SiC含量对于热导率影响呈现非线性特性. 本实验纯PDMS材料的热导率为0.172 W/(m K), 但当混入含量50%的SiC时, 材料热导率达到0.612 W/(m K), 热导率增加了2.5倍. 因而, PDMS/SiC功能梯度衬底克服PDMS具有较差热导率的缺陷, 该衬底用于柔性电子产品等领域能够有效地提高散热速度, 提高柔性电子的使用寿命和工作性能.

(3) PDMS/SiC功能梯度衬底的杨氏模量

使用DMA动态机械分析仪分别对SiC含量为0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%的不同样件进行杨氏模量测试, SiC含量对衬底杨氏模量的影响及其规律如图8所示.

由测量结果可知, 随着SiC含量增加, 衬底的杨氏模量也随之增大. 本实验所制造纯PDMS衬底的杨氏模量0.5 MPa, 当混入含量50%的SiC时, 其杨氏模量达到1.97 MPa, 提高了2.9倍. 因此, 在柔性电子受力发生形变过程中, 相比于单一PDMS材料衬底, PDMS/SiC

图 7 SiC含量对热导率影响及其规律

Figure 7 Effect of SiC content on thermal conductivity.

图 8 SiC含量对衬底杨氏模量的影响及其规律

Figure 8 Effect of SiC content on Young's modulus of the substrate.

功能梯度衬底能够更好地保护嵌入内部电子元器件和连接电路.

PDMS/SiC功能梯度衬底弹性模量的增加在一定程度上会导致拉伸性能的降低, 实验测试结果显示, 该工艺制造的PDMS衬底拉伸率为272%, SiC含量50%的衬底拉伸率为153%, PDMS/SiC功能梯度衬底拉伸率为203%.

5.3 器件性能测试和对比

实验采用中科纳通NT-ST201可拉伸银浆, 分别在单一柔性PDMS衬底与PDMS/SiC功能梯度衬底打印连接电路, 并对这两种衬底分别进行抗外力和散热性能的比较. 验证本文提出和制造PDMS/SiC功能梯度衬底在柔性电子实际应用中的效果, 设置银浆打印参数: 喷嘴为21 G, 打印速度为2 mm/s, 气压为400 kPa, 线间距为5 mm, 喷嘴距衬底高度为0.1 mm, 打印出银线线宽为1027 μm . 实验使用的银浆的性能参数见表4.

(1) 抗外力性能(电阻变化)

分别在传统单一PDMS衬底和PDMS/SiC功能梯度衬底上打印连接电路, 其中图9(a)为在传统PDMS衬底打印包含连接电路的样件, 图9(b)为在PDMS/SiC功能梯度衬底打印包含连接电路的样件(连接电路封装在SiC含量50%的梯度层中). 分别对两个实验样件施加0.25 N拉力, 使用直流电阻测试仪测量两种衬底内部电路电阻值及形变量. 测试结果如表5所示.

表 4 银浆参数

Table 4 Parameters of silver paste

参数	数值
密度	$2.0 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$
黏度	$120000 \pm 20000 \text{ cps}$
固含量	$90\% \pm 2\%$
体积电阻率	$1.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$
固化参数	$180^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$

图 9 (网络版彩图)抗外力实验样件. (a) PDMS衬底; (b) PDMS/SiC功能梯度衬底
Figure 9 (Color online) Test sample of resistance to external force. (a) PDMS substrate; (b) PDMS/SiC functionally gradient substrate.

实验结果显示: 在施加相同的外力作用条件下, 传统PDMS衬底内部电路电阻增大大约3.8倍; 但是PDMS/SiC功能梯度衬底内部电路电阻仅增大了0.8倍, 电阻的变化远远低于传统的PDMS衬底. 其原因是传统PDMS衬底中的电路发生较大的形变, 而PDMS/SiC功能梯度衬底中的电路形变则较小.

(2) 散热性能

该功能梯度衬底在使用时将连接电路与电子元件封装在高浓度(SiC含量50%)梯度层, 热交换主要发生在高浓度梯度层与空气之间. 在相同的导电银线上分别封装4 mm厚的PDMS材料和PDMS/SiC混合材料(SiC含量为50%), 在相同的电功率(15 W)条件下, 单位时间内连接电路(银线)通电产生的热量相同. 比较纯PDMS表面和PDMS/SiC混合材料表面升温速度的快慢, 即可直观地对比两种衬底散热性能的优劣. 图10(a)和

表 5 两种衬底抗外力性能对比

Table 5 Comparison of the resistance of two substrates to external forces

衬底材料	未施加力电阻 (m Ω)	施加力后电阻 (m Ω)	施加力后形变量 (mm)
PDMS衬底	0.046	0.223	3
PDMS/SiC功能 梯度衬底	0.047	0.085	0.8

(b)为使用热成像仪分别测量接通电源后在0, 40, 60, 80, 100, 120 s时PDMS衬底和PDMS/SiC功能梯度衬底表面温度, 温度变化折线图如图10(c)所述.

实验的结果显示: PDMS/SiC功能梯度衬底的散热性能优于传统PDMS衬底, 相同的时间内, 功能梯度衬底表面温度大约高出11 $^\circ\text{C}$. 因此, PDMS/SiC功能梯度衬底具有良好的散热性能, 这有助于嵌入电子元器件的快速散热, 提高柔性电子产品的性能和稳定性, 尤其是能延长柔性电子使用寿命.

6 结论

(1) 针对柔性电子、电子皮肤、可穿戴电子、软体机器人等领域现有衬底存在的不足和固有缺陷, 提出了一种PDMS/SiC功能梯度衬底, 以PDMS为基体材

图 10 (网络版彩图)PDMS衬底和PDMS/SiC功能梯度衬底散热性能对比. (a) PDMS衬底表面温度; (b) PDMS/SiC功能梯度衬底表面温度; (c) 表面温度变化折线
Figure 10 (Color online) Comparison of thermal performance between PDMS substrate and PDMS/SiC functionally gradient substrate. (a) The surface temperature of PDMS substrate; (b) the surface temperature of PDMS/SiC functionally gradient substrate; (c) the curve of surface temperature.

料, SiC为增强相(填料); 并且SiC含量在PDMS基体中从一侧到另一侧连续增大, 呈现连续功能梯度特性; 随着SiC含量逐渐增加, 衬底的热导率和刚度相应地不断增大. 提出的新型衬底解决了衬底应同时具有较好柔性和较高刚度的难题, 而且还具有优良的散热性能, 良好的绝缘性和生物兼容性.

(2) 为了解决现有技术难以制造PDMS/SiC功能梯度衬底的问题, 提出基于多材料主动混合3D打印制备PDMS/SiC功能梯度衬底新方法, 揭示了主要工艺参数对于打印衬底结构和稳定性的影响及规律, 实验结果

显示, 提出的方法能实现高性能PDMS/SiC功能梯度衬底高效低成本制造.

(3) 利用提出的多材料主动混合3D打印制备方法, 并结合优化的工艺参数, 制备出高性能的PDMS/SiC功能梯度衬底. 与传统的PDMS衬底相比, 新型衬底热导率提高了2.5倍, SiC含量50%一侧的杨氏模量增加了2.9倍, 衬底刚度的空间变化呈现连续梯度特性, 力学变形导致电学性能不稳定, 是柔性电子器件面临的一个普遍问题, 制造的PDMS/SiC功能梯度衬底在外力作用下电阻的变化小, 电学性能稳定.

参考文献

- 1 Rogers J A, Someya T, Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. *Science*, 2010, 327: 1603–1607
- 2 Lim H R, Kim H S, Qazi R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment. *Adv Mater*, 2019, 1901924
- 3 Wehner M, Truby R L, Fitzgerald D J, et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots. *Nature*, 2016, 536: 451–455
- 4 Mohammed M G, Kramer R. All-printed flexible and stretchable electronics. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604965
- 5 Park J, Lee Y, Barbee M H, et al. A hierarchical nanoparticle-in-micropore architecture for enhanced mechanosensitivity and stretchability in mechanochromic electronic skins. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808148
- 6 Markvicka E J, Tutika R, Bartlett M D, et al. Soft electronic skin for multi-site damage detection and localization. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900160
- 7 Lin Y, Gritsenko D, Liu Q, et al. Recent advancements in functionalized paper-based electronics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20501–20515
- 8 Zardetto V, Brown T M, Reale A, et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2011, 49: 638–648
- 9 Adly N, Weidlich S, Seyock S, et al. Printed microelectrode arrays on soft materials: From PDMS to hydrogels. *npj Flex Electron*, 2018, 2: 1–9
- 10 Yao B, Zhang J, Kou T, et al. Paper-based electrodes for flexible energy storage devices. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700107
- 11 Gong S, Yap L W, Zhu B, et al. Multiscale soft–hard interface design for flexible hybrid electronics. *Adv Mater*, 2019, 1902278
- 12 Cheng K, Lan H B, Zou S T, et al. Research on active mixing printhead for multi-material and multi-scale 3D printing (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 149–162 [程凯, 兰红波, 邹淑亭, 等. 多材料多尺度3D打印主动混合喷头的研究. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 149–162]
- 13 Zhu X Y, Xu Q, Li H K, 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

PDMS/SiC functionally gradient substrate fabricated by 3D printing and its performances

ZHANG YuanZhi¹, YANG JianJun¹, GAO Fan¹, ZHU XiaoYang¹, QI TianYu¹, ZHOU LongJian¹, LI DiChen² & LAN HongBo¹

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

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

Substrates used in flexible electronics, electronic clothing, wearable devices, soft robotics, etc., need to have the properties that include functionally gradient variable rigidity, excellent heat dissipation, and biocompatibility. Nevertheless, these criteria cannot be met well by the current substrates. A functionally gradient substrate PDMS/SiC is proposed using the PDMS as a matrix material and the SiC as a reinforcing step (filler) and the SiC content gradient distribution. To address the challenging issue of manufacturing PDMS/SiC functionally gradient substrate, a novel method of manufacturing using a multi-material 3D printing process with active mixing nozzle is proposed to create the functionally gradient substrate at low cost and high throughput. The PDMS/SiC functionally gradient substrate is obtained by combining the proposed approach with optimized parameters. Compared to traditional PDMS substrates, the latest substrate's thermal conductivity is increased by 2.5 times, and 50% side Young's module of SiC material is increased by 2.9 times. Besides, the substrate's rigidity varies gradually. The experimental findings show that the functionally gradient substrate PDMS/SiC provides a new high-performance substratum for flexible electronics, electronic skin, wearable electronics, soft robot, etc.

flexible electronics, functionally gradient substrate, PDMS/SiC, multi-material 3D printing, additive manufacturing

doi: [10.1360/SST-2019-0324](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0324)