

无机材料喷墨制备新方法的进展

王卓^{1,2}, 李永祥¹, 杨群保¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 近年来, 喷墨制备技术被用于无机材料复杂三维结构无模成型和材料芯片的制备中, 受到了国内外研究人员的广泛关注. 本文综述了喷墨制备技术在无机材料多个方面的研究进展, 包括不同驱动模式的喷墨设备选择, 材料墨水的性能、无机材料复杂结构和材料芯片喷墨制备过程中存在的问题以及目前研究的热点问题等. 并介绍了作者在喷墨制备应用研究方面的进展, 包括电极制作和制备材料芯片用电磁式喷墨打印设备的建立.

关键词: 喷墨制备; 陶瓷墨水; 导电路径; 材料芯片; 墨水干燥

中图分类号: O61; F19

文献标识码: A

Progress of Novel Inkjet Technique for Inorganic Materials Preparation

WANG Zhuo^{1,2}, LI Yong-Xiang¹, YANG Qun-Bao¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In the last few years, inkjet technique has attracted great attention for its use as a form-free fabrication method for building 3-D structure of inorganic materials and combinatorial material chips. This article reviews the progress of inorganic materials prepared by inkjet technique, including the development of inkjet printing system, the properties of different ink, applications, challenges and the hot of recent research. The fabrication of conducting circuits and setup of an electromagnetic inkjet fabricating system for material chip preparation in author's lab is briefly introduced as well.

Key words: inkjet fabricating; ceramic ink; conducting circuits; material chip; ink drying

喷墨打印技术是上世纪七十年代发展起来的一种非接触印刷技术. 图像或图形经过扫描仪、数码相机输入计算机, 或由计算机直接绘制图像, 计算机将其特征数字信号传输给打印机, 打印机再以电信号控制打印喷头系统, 喷头将喷射墨滴逐滴逐行在打印载体上形成图像, 它可以直接将原料成型而不需要掩模、图案或者模具. 喷墨打印技术中形成墨滴的方法包括热泡式、压电式^[1]和电磁式^[2]. 而根据墨滴使用的方式分为连续式和按需分配式两种类型^[3]. 喷墨打印技术已在个人办公及商业领域有着广泛应用. 同时, 这种能精确控制量及位置的按需分配的概念, 使得喷墨制备技术在快速成型、快速制造技术、微滴控制及精确流体分配等材料及相关领域有了新

的用途. 喷墨制备技术对材料的适应性广泛, 包括无机物如陶瓷或金属等, 有机物尤其是高分子, 甚至是细胞或者生物组织, 都可以制成“墨水”进行打印. 用无机材料制作墨水进行喷墨打印, 通常用来制备复杂的陶瓷结构或者金属导线或电路. 高分子基墨水主要用来制作 PLED (Polymer light-emitting diode) 显示器, 包括 Epson, Philips 等公司在内的众多研究机构正在致力于将喷墨打印技术应用于 PLED 显示器的制造中^[4]. 喷墨打印技术应用于生物学领域通常用来转移细胞或者组织制作生物芯片, 甚至可以直接架构器官. 本文系统地回顾喷墨制备技术在先进无机材料及部件制备等领域的应用和发展, 并就本课题组在相关领域的研究进展作一介绍.

1 喷墨打印系统的类型

喷墨打印技术中形成墨滴的方法包括热泡式、压电式和电磁式。热泡式是利用加热组件在喷头中将墨水瞬间加热,产生气泡形成压力,使墨水自喷头喷出,通常气泡产生的脉冲持续数毫秒,加热组件的温度可以达到 300°C ,接着再利用墨水的热胀冷缩使气泡消退,借此达到控制墨滴进出和大小的双重目的。采用这种技术的有如惠普、佳能和 LEXMARK 等。热泡式喷墨过程中,只有墨水本身在移动,没有其他机械运动,可以进行频繁操作。通常,热泡式喷墨打印机采用的是喷头墨盒一体化技术,更换新墨盒的同时也更换了新的喷头。这样的模块化设计可以降低成本同时简化喷墨打印机结构。但由于工作压力小,墨滴的大小和方向性不好控制,影响其打印质量。压电式是利用置于喷头处的压电陶瓷在电压信号作用下的形变改变喷头墨水腔体的体积使墨水喷出。压电式喷墨打印工作中,墨水是经过挤出这样一个较为温和的物理过程,形成的墨滴规则,均一性方向性较热泡式好,同时墨滴的大小可以通过压电信号控制。但相对热泡式,结构更复杂,喷头维护费用较高。电磁式则是利用外界动力如气压推动墨水,通过控制电磁阀的开关,使墨水经过喷头喷出。热泡式和压电式喷墨打印中,不同的喷头负责不同颜色的喷打,即墨水储藏、输送和喷打是相互独立的通路。而电磁式的本质是信号控制的管路的开闭,这使得对不同组分(颜色)的按比例分配和混合成为可能。同时,前述两种喷墨打印模式,只能形成离散的墨滴,而电磁式喷射系统可以获得离散的墨滴和连续的墨水。因此,这种模式拓展了喷墨打印的应用领域。而根据墨滴使用的方式,喷墨打印设备分为连续式和按需分配式两种类型。连续式喷墨打印系统中导电墨水通过喷嘴形成一束墨水流,在表面张力的作用下,在充电电场中墨水流分成一系列带电墨滴,然后通过偏转电场将带电墨滴引导沉积在设计位置,不参与打印的墨水将被回收。而对于按需分配式喷墨打印设备,充满墨水的储液腔受到压力波(压电或热泡产生)的作用,经过喷嘴产生离散的墨滴。当喷头移动到需要的位置时墨滴产生、喷出并沉积。

2 喷墨制备技术在无机材料研究中的进展

2.1 复杂结构的无模成型

2.1.1 陶瓷材料复杂结构的成型

将喷墨制备技术应用于陶瓷材料领域是将待成

型的材料制成陶瓷墨水,用普通商用或工业用喷墨打印机将这种墨水按计算机指令逐点逐层直接喷打到载体上,形成所需形状和成分分布的无机材料结构。喷墨打印技术应用于无机材料的制备及陶瓷材料的快速成型始于上世纪九十年代。1995年, Brunel 大学的 Blazdell 等^[5]首次提出使用喷墨打印工艺来制备复杂形状的陶瓷坯体,利用分散剂 EFKA401 将 ZrO_2 粉体与聚乙烯醇缩丁醛树脂以及乙醇制备成适合喷打的墨水,使用连续式喷墨打印机直接在无灰滤纸和聚酯硝化纤维基板上喷打形成图案,热处理后获得陶瓷薄片。图1为获得的陶瓷厚膜图案。连续喷墨打印需要使墨水具有一定的导电能力,而改变有机基墨水导电性的添加剂往往又会导致墨水的不稳定及较低的固含量,同时又有大量墨水不能回收而浪费,因此这种喷墨设备必须进行改进。

1998年, Slade 等^[6]利用改装进纸系统的彩色喷墨打印机采用按需分配喷墨制备了 ZrO_2 氧化物的厚膜。按需分配式的喷墨打印模式相比较连续式喷墨打印模式更适合对喷打过程进行精确的设计与控制。利用它甚至可以获得成分连续变化的材料,同时没有原料的浪费。

最近 Cappi 等^[7]的研究将陶瓷材料的喷墨打印成型推到一个新的阶段,他们利用简单改装的商用热泡式打印机及水基墨水,成功制作了如图2所示结构更为复杂精细的 Si_3N_4 陶瓷齿轮。喷墨制备技术获得 Si_3N_4 样品显示出与干压成型样品相当的性能。

Evans 等^[8]选用改装的压电式喷墨打印机的进纸系统,将卷入式改为平行式进纸,并加装了连续供墨系统,使之适于材料墨水打印,并对 ZrO_2 及碳的有机基墨水的打印行为进行了研究。图3为利用这种

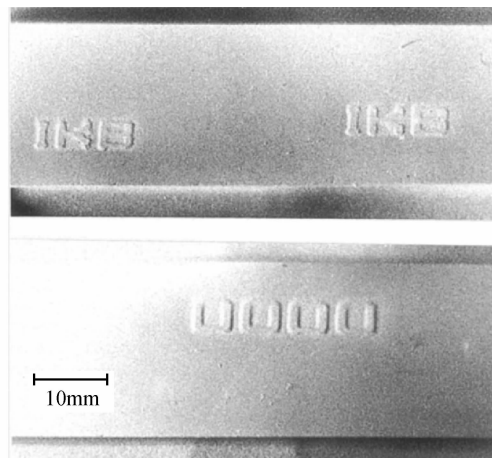


图1 硝酸纤维酯上沉积的 ZrO_2 图形化陶瓷膜(10层)^[5]

Fig. 1 Patterned ZrO_2 thick film deposited on nitrocellulose member (ten layers) by inkjet printing^[5]

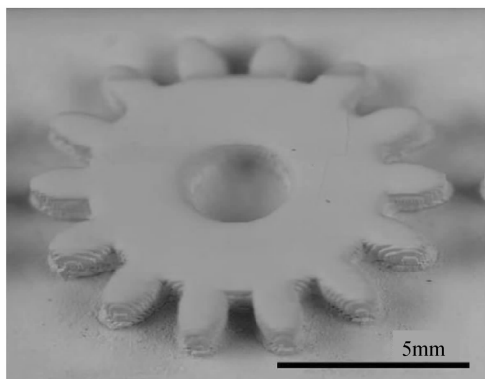


图 2 利用热泡式喷墨打印机制备的 Si_3N_4 齿轮素坯^[7]
Fig. 2 Printed green Si_3N_4 -gearwheel by bubble-driven inkjet printer^[7]

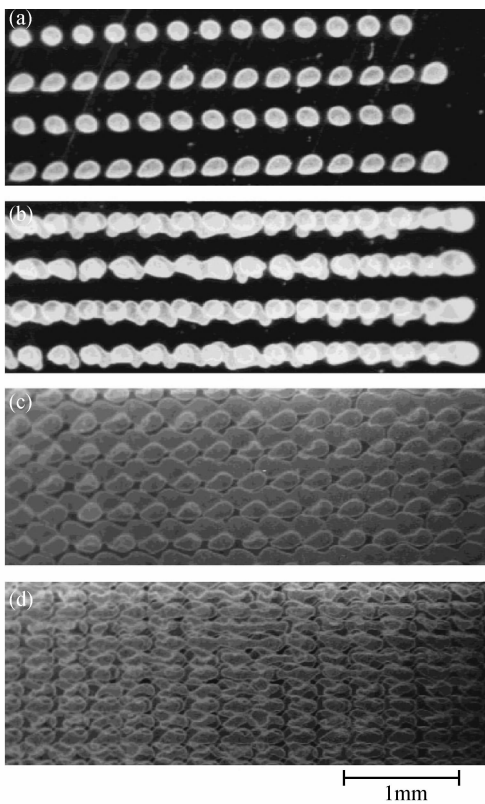


图 3 改装压电式喷墨打印机单次和多次打印的墨滴阵列^[8]
Fig. 3 Single/multi-layer of ink dots deposited by inkjet printer^[8]

改装的压电式喷墨打印机获得的单次及多次打印的陶瓷墨滴阵列. 与热泡式^[9]比较, 压电式工作模式在控制墨滴大小, 墨滴飞行方向等方面显示出更优越的性能.

Zhao 等^[10]用工业压电式喷墨打印设备(Xaar Ltd)及有机基墨水在载体上成功制备出了具有较大高宽比的 ZrO_2 垂直“墙壁”构成的复杂结构, 如图 4 所示.

Derby 等^[11]将这项技术应用到功能陶瓷领域, 他们使用压电式喷墨打印机及水基 PZT 墨水, 获得

图案清晰的陶瓷厚膜. 后续又使用压电柱环驱动的玻璃毛细管喷头, 研究了 PZT 陶瓷墨水的物理性能及对喷墨打印技术的适用性^[12]. Bhatti 等^[13]利用改装的压电喷墨打印设备^[8]及有机基墨水成功地制备出了较大高径比的 PZT 陶瓷的微柱阵列, 如图 5 所示. 相比较传统的陶瓷整体机械切割的方法, 使用喷墨制备简化了工艺过程, 可以加工更为精细的微柱阵列.

Noguera 等^[14]将喷墨制备的 $\phi 90\mu\text{m}$ PZT 微柱阵列与高分子材料组合作为医学成像探头的 1-3 复合材料, 通过精细的陶瓷结构获得高分辨率. 而 Kaydanova 等^[15]选择钛酸锶钡溶胶作为墨水, 这样可以避免悬浮液墨水可能带来的喷头堵塞, 同时获得了良好的陶瓷厚膜.

2.1.2 金属电极布线

喷墨打印技术在无机材料的成型领域的另一个重要应用主要集中在电路导线的制作方面. 普通的电路制作采用的是刻蚀法, 这包括化学湿法刻蚀和半导体光刻工艺. 但这两种方法都有成本高和材料浪费严重的问题. 相比较传统的工艺, 喷墨打印技术

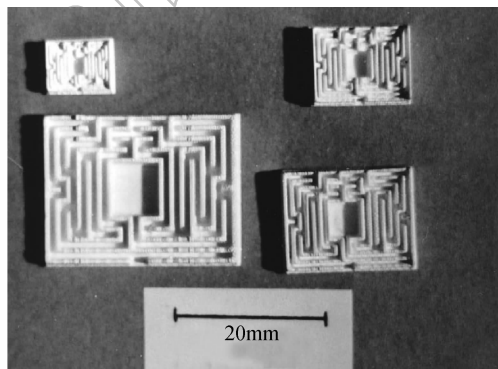


图 4 利用工业压电喷墨打印设备制作的复杂陶瓷结构^[10]
Fig. 4 Sintered models of the maze built by direct ceramic inkjet printing^[10]

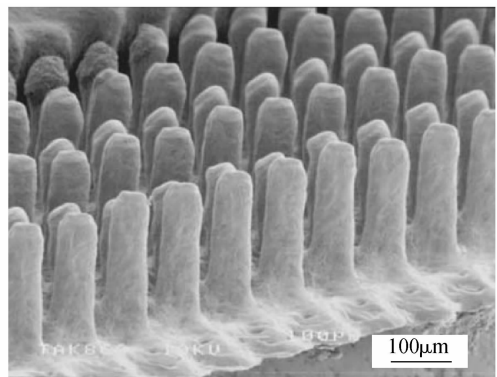


图 5 商用压电喷墨打印机制作的 PZT 陶瓷微柱阵列^[13]
Fig. 5 Arrays of PZT pillars made by commercial piezoelectric printer^[13]

是一种“增加”的过程,其优势在于按需分配节省原材料,同时能将电路的设计修改随时反映在产品上,这种灵活的制备模式更有利于满足市场的需求. Cheong 等^[16]使用压电式喷墨打印机,以有机铜前驱体作为墨水在非晶硅衬底上制作金属图案. Rozenberg 等^[17]选择另一种性能更加优秀的有机铜前驱体,在更低的热处理温度下获得导电性良好的金属铜线条. 由于有机铜的前驱体价格昂贵不易大规模使用,研究人员将研究的重点转移到银的胶体及可溶性银、铜盐溶液上. Lee 等^[18]使用 PVP 作为保护剂通过还原硝酸银获得纳米银墨水,并使用商用喷墨打印制作了导线图案,简单低温热处理后获得低电阻率的银导线. Lee 等^[19]采用类似的方法获得图案清晰的集成电路金属银布线,图 6 为其制成的集成电路银布线.

Liu 等^[20]为了克服纳米银悬浮液作为喷墨打印的墨水存在的喷头堵塞和固含量低等缺点,选用硝酸银等可溶性银盐作为墨水,通过适当的热处理,在聚酰亚胺柔性衬底上制出导电性能较好的银导线. 如图 7 所示为硝酸银墨水打印热处理后获得的银导线,并进一步与高分子复合制作薄膜三极管的源/漏电极^[21].

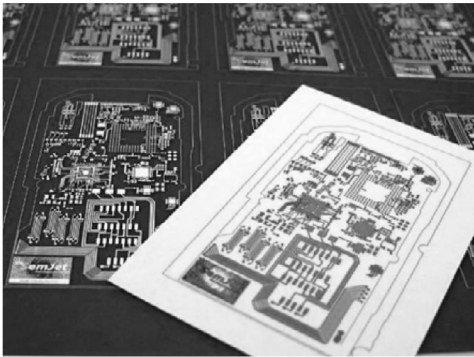


图 6 利用喷墨技术制成的集成电路银布线^[19]
Fig. 6 View of integrated circuits fabricated by inkjet printer^[19]

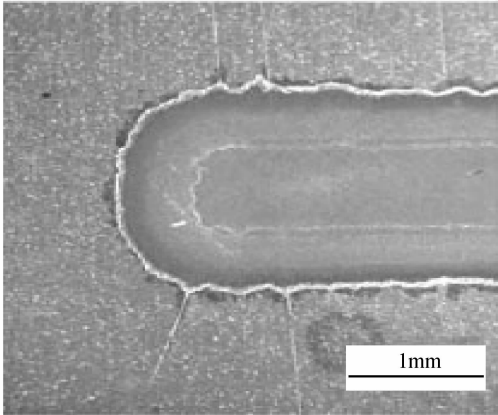


图 7 硝酸银墨水打印热处理后获得的银导线^[20]
Fig. 7 Conducting line printed by AgNO₃ ink after heat treatment^[20]

笔者使用硝酸银溶液作为墨水,利用原位反应在较低温度下获得良好导电性的 PET 基柔性电路. 同时,利用在氧化铝载体上引入牺牲层达到防止打印线路模糊,获得边界清晰的线路板^[22],如图 8(a)和(b)所示.

2.1.3 功能梯度厚膜的制备

按需分配式喷墨打印机中,喷头负责不同墨水的喷打,即墨水储藏,输送和喷打是相互独立的通路. 因此,将不同的材料制成适合喷打的墨水,经过不同的喷头喷出来,通过调节不同材料墨水喷出的量及分布,可以获得成份垂直方向和水平方向梯度变化的厚膜. Mott 等^[9]研究了利用加装连续供墨系统的 Epson 压电式喷墨打印机制备 ZrO₂/Al₂O₃ 功能梯度厚膜, Wang 等^[23]则直接将 ZrO₂ 和 TiO₂ 粉体与普通商用墨水混合制成陶瓷墨水,利用热泡式喷墨打印机在纸衬底上打印出成分复杂分布的厚膜图案,如图 9 所示为喷墨打印形成的 ZrO₂ 与 TiO₂ 的复杂厚膜图形,不同颜色的墨水包含不同的氧化物.

2.2 材料芯片

材料芯片是组合化学技术与材料科学相结合的产物,用于快速筛选和发现材料新体系. 通常制备材料芯片的方法是使用物理沉积与扩散,采用传统方法的缺点在于沉积设备昂贵. 喷墨打印本质上是一种进行液体微滴控制、分配与转移的技术,将不同组

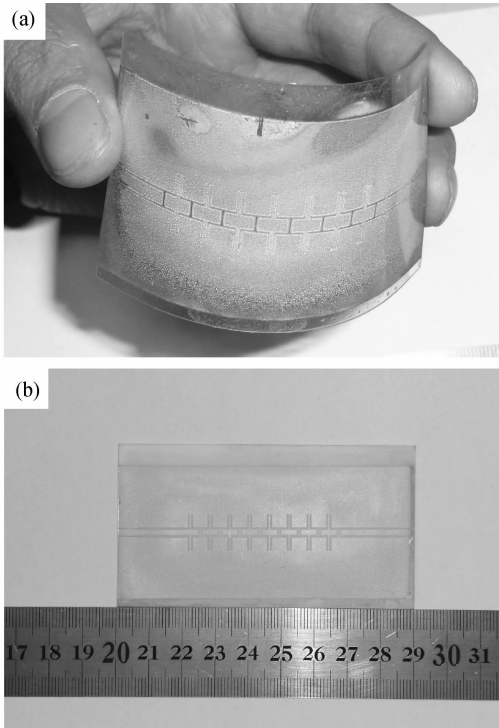


图 8 (a) PET 基柔性电路; (b) 牺牲层法获得的银布线^[22]
Fig. 8 (a) Flexible PET-based circuits made in author's lab; (b) Patterned Ag conducting lines by sacrifice layer method^[22]

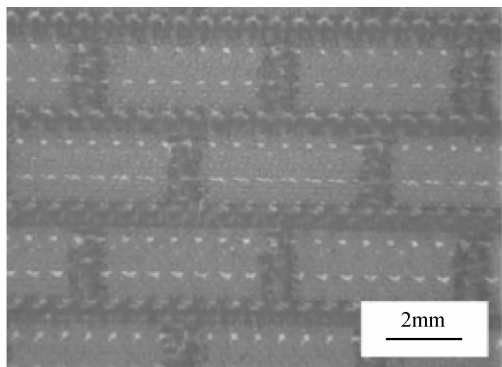


图9 喷墨打印形成的 ZrO_2 与 TiO_2 的复杂厚膜图形^[23]

Fig. 9 Complicated patterned ZrO_2 and TiO_2 thick film by inkjet printing^[23]

分液体(溶液或悬浮液)依照设计量混合沉积同时获得大量材料样品形成材料芯片. 传统的按需分配式打印机应用于制作材料芯片的工艺是将不同成份的墨水按照设计比例组分通过不同的喷头喷射到载体的同一位置, 经超声等方式混合, 热处理后, 获得包含大量不同组分样品的材料芯片. 显然, 这种方法对于溶液型墨水的混合是有效的, 但考虑到众多无机材料(陶瓷)墨水是以悬浮液形式存在, 其较高的粘度和较差的流动性, 使得传统方法难以获得混合均匀的样品. 因此, 本实验室设计制造了以气压为动力的电磁式喷墨打印设备^[24]. 图10为气压动力电磁式喷墨打印设备的原理图和实物照片.

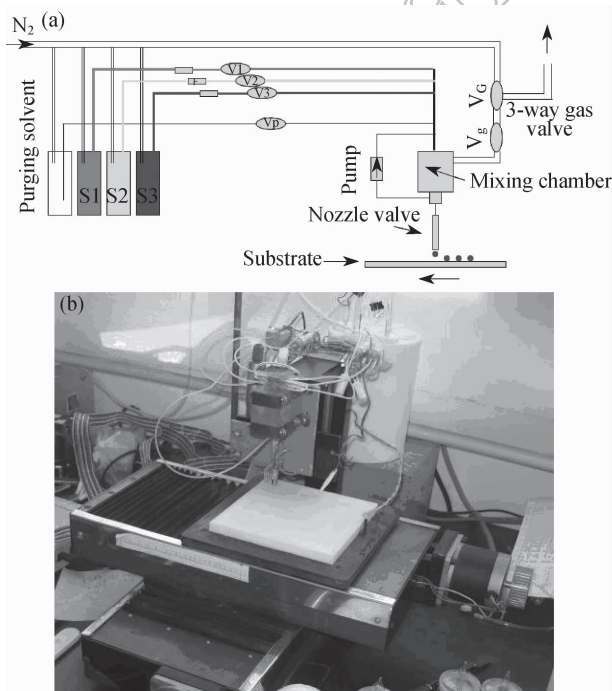


图10 气压动力电磁式喷墨打印系统设计原理图(a)和实物照片(b)^[24]

Fig. 10 Schematic design (a) and outlook (b) of gas-driven electromagnetic inkjet fabricating system^[24]

这种打印设备由四部分构成: 流体管路系统, 控制电磁阀(含喷头), 电磁阀驱动控制器以及 X-Y 位置控制平台. 电磁式喷墨打印系统本质是利用外界动力如气压推动墨水, 通过控制电磁阀的开关, 对不同组分(颜色)按比例分配和混合, 然后将混合好的墨水经过喷头喷出. 电磁式与热泡式和压电式喷墨打印最大的不同在于, 后两者不同的喷头负责不同颜色的喷打, 即墨水储藏、输送和喷打为相互独立的通路. 电磁式喷墨制备模式使喷墨成型设备的选择更加广泛. 我们利用自行开发电磁式喷墨设备, 研究了单一组分 TiO_2 陶瓷材料的成型行为, 通过调节动力气压和电磁阀喷头的开关时间可以获得一系列不同尺寸的墨滴. 另外, 针对电磁式制备设备可以对不同组分(颜色)按比例分配和混合的特点, 将组合化学的方法与喷墨技术相结合, 研究了 KNbO_3 - NaNbO_3 - LiNbO_3 三元体系的混合喷打与电磁式喷射硬件参数之间的关系, 结果显示混合材料体系中各成分的含量与设计含量相符合, 因此可以作为发现新材料体系的组合芯片制备技术. 图11所示为不同工作模式的喷墨打印机制作材料芯片的流程示意图. 对于传统的热泡式或压电式打印机, 需要将设计量不同的组分墨水喷打在载体上后经机械外力(如超声)混合, 而对于电磁式, 则是通过控制不同电磁阀的开闭时间获得设计量的不同组分墨水, 在喷射前混合均匀, 然后喷射在载体的适当位置形成材料芯片.

2.3 其他应用

喷墨打印微制备技术提供了一种微量控制、分配与转移的方案. 因此, 对于不同的应用对象, 只需要对其进行微量分配与转移操作, 均可以利用喷墨打印技术. 因此, 除了上述的主要应用外, 喷墨打印还被应用在其他方面, 如 Mougnot 等^[25]利用压电式喷墨打印机制作了介孔硅的微滴阵列, 并指出其在传感器方面的潜在应用. Lee 等^[26]利用喷墨打印技术将多种纳米粒子的微量悬浮液转移到热的硅片或者 GaAs 等载体上, 获得均匀分布的纳米颗粒. Kordas

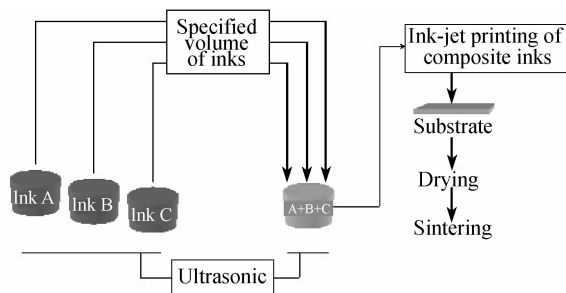


图11 利用喷墨打印技术制备材料芯片的两种不同流程

Fig. 11 Schematic diagram of different methods to prepare material chip by inkjet printing

等^[27]则将碳纳米管制成墨水打印形成导电的图案。Small等^[28]则是利用喷墨打印机制备了透明的碳纳米管电极并将其应用于电致变色显示领域。

3 存在的问题及研究的热点

喷墨制备技术在无机材料领域的应用经历了一个由浅到深的过程。开始的研究主要集中在墨滴的形成阶段,这包括选择合适的喷墨打印设备以及制备适合打印的墨水。所用设备经历了一个从连续式到按需分配式喷墨打印模式的过程,这使得对喷头的控制更加精确,包括墨滴的大小和沉积的位置。

喷墨打印过程可以分为墨滴形成、墨滴沉积和墨滴干燥三个阶段。墨滴形成的阶段主要受到墨水流变性和打印设备参数的影响。对于使用最为广泛的压电式喷墨打印系统,墨滴的形成经历如下过程:压电驱动器将电压信号转化为体积突变,从而产生压力波并在墨水腔中传播,当正压力波到达喷头处,墨水将被喷出。喷出墨水所需要的能量高于形成墨滴表面能的增量。墨滴的速度取决于能量的转化,通常初始速度为每秒数米以克服外界空气的阻力。通过改变驱动电压,可以改变墨滴的大小及速度。考虑到压力波的传播,墨水的粘度是重要的影响因素。许多研究集中在墨滴如何形成以及如何调节墨滴大小^[29]。通过调节墨滴大小,希望获得重复性良好大小均一的墨滴,这将有利于精确的沉积材料,即形成细的线、很薄的膜材料或精细的三维结构的部件。

检验喷墨成型技术的最终标准则是在载体上形成材料结构的形貌以及打印获得材料结构表现出的性能。而从某种意义上说对最终形貌和性能影响最大的是墨滴沉积和墨滴干燥两个过程。通常可以通过打印设备的步进电机系统精确地控制墨滴在基板上的沉积位置。但是,墨滴与载体间的润湿性强烈影响着墨滴的最终沉积位置。研究人员已经成功地通过降低表面能改变了载体的润湿优先性^[30],从而获得边界自准直的图案。虽然预处理工艺使打印过程复杂化,但是由润湿优先性获得的自准直图案是喷墨打印下一步的研究重点。

墨水的干燥过程是另一个重要的影响因素。研究发现墨水在未处理的基板上的干燥往往会分相,造成素坯或成分分布不均匀^[31-32],通常称之为“咖啡污点”^[33]。这种现象是由于液体倾向于在边缘沉积。Deegan等^[34]认为这种现象是由于被钉扎的液体边界较中心的蒸发更快。因此会形成一股流向边缘的补偿流以防止边界缩进,从而将物质更多的沉积在边界。通常墨水的配方、载体材质和打印条件等因素都会使干燥后形成“污点”。由于物质在边缘的沉积是

和时间相关的,因此可以加快干燥时间减小这种效应。例如通过将载体加热控制墨水干燥过程中的分相。但是这种方法仅局限于某些体系,同时载体带来的热辐射会增加喷头堵塞的风险。另一种方法则是通过高/低沸点溶剂的搭配^[35-36],来控制干燥过程。当混合溶剂的墨水沉积在载体表面,边界处的墨水中低沸点组分的蒸发较快,高沸点组分的浓度增大抑制边界蒸发,这样在边界与中间产生了表面张力的梯度,当Marangoni数足够大时,会有液体从低表面张力区向高表面张力区流动,从而削弱“污点”效应,获得分布均匀的材料。这是一种有效且通用的办法,但是对于不同的体系需要选择不同的溶剂及配比。Moon等^[35,37]的研究表明,墨水的润湿角对干燥的图案会有影响,具有较大润湿角的墨水相比较于低润湿角的墨水在干燥的过程中不易形成“污点”。Smith等^[38]的研究指出,墨水在载体上的接触角会影响喷墨打印线条的宽度。通常,较大的润湿角可以获得较小的线宽。但是,在打印线条的过程中,过大的润湿角会形成一系列周期性的膨胀^[39]。Duineveld^[40]将这种现象归因于墨水线条中增大的内压力。

通过喷墨打印制备的用于显示器的厚膜的厚度均匀性有差别,但是这种厚度的差别不会对性能产生影响,那么这种制备方案批量使用就是可行的。因此将加热载体和采用混合不同沸点溶剂的两种方法综合,可以获得理想的均匀的喷墨打印图案。但是,针对不同体系的混合溶剂需要进行选择和优化。因此,墨水沉积和墨水干燥的控制是喷墨打印技术研究存在的主要问题和研究的重点。

4 结束语

喷墨打印制备作为一种新型的无机材料成型技术,涉及材料制备、材料成型、自动化控制、计算机科学、机械设计与制造、流体力学等多学科和技术领域。从初始的连续式到按需分配式,从改装商业打印机到设计制造新型的喷墨制备专用装置,从结构材料的成型到集成电路的金属布线以及材料芯片的制备,喷墨制备技术在无机材料研究领域越来越展现出其强大的功能及潜力。而将喷墨制备复杂材料结构或材料芯片技术实用化,还有许多问题亟待解决。喷墨制备设备的选择与优化,如压电式按需分配喷头的性能优化与成本控制,电磁式喷墨系统的改进与应用等;针对不同体系墨滴的形成过程及优化,墨水沉积的过程中,墨水与载体的润湿关系的调节与控制,墨水干燥中的分相问题都将是重点需要解决的。毫无疑问,这些问题的研究与解决将会促进喷墨制备技术在更广阔的领域得到应用。

参考文献:

- [1] Calvert P. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 3299-3305.
- [2] Wright M J, Evans J R G. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**: 99-101.
- [3] Derby B, Reis N. *MRS Bulletin*, 2003, **28(11)**: 815-818.
- [4] de Gans B-J, Duineveld P C, Schubert U S. *Adv. Mater.*, 2004, **16(3)**: 202-213.
- [5] Blazdell P F, Evans J R G, Edirisinghe M J, *et al.* *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14(22)**: 1562-1565.
- [6] Slade C E, Evans J R G. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17(19)**: 1669-1671.
- [7] Cappi B, Özkol E, Ebert J, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(13)**: 2625-2628.
- [8] Mott M, Song J H, Evans J R G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(7)**: 1653-1658.
- [9] Mott M, Evans J R G. *Materials Science and Engineering A*, 1999, **271**: 344-352.
- [10] Zhao X L, Evans J R G, Edirisinghe M J, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85(8)**: 2113-2115.
- [11] Windle J, Derby B. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18(2)**: 87-90.
- [12] Lee D H, Derby B. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24(6)**: 1069-1072.
- [13] Bhatti A R, Mott M, Evans J R G, *et al.* *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20(13)**: 1245-1248.
- [14] Noguera R, Lejeune M, Chartier T. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(12)**: 2055-2059.
- [15] Kaydanova T, Miedaner A, Perkins J D, *et al.* *Thin Solid Films*, 2007, **515(7/8)**: 3820-3824.
- [16] Cheong M H, Wagner S. *IEEE Electron Device Lett.*, 2000, **21(8)**: 384-386.
- [17] Rozenberg G G, Bresler E, Speakman S P, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2002, **81(27)**: 5249-5251.
- [18] Lee H H, Chou K S, Huang K C. *Nanotechnology*, 2005, **16(10)**: 2436-2441.
- [19] Lee K J, Jun B H, Kim T H, *et al.* *Nanotechnology*, 2006, **17(9)**: 2424-2428.
- [20] Liu Z C, Su Y, Varshramyan K. *Thin Solid Film*, 2005, **478(1/2)**: 275-279.
- [21] Xue F L, Liu Z C, Su Y, *et al.* *Microelectronic Engineering*, 2006, **83(2)**: 298-302.
- [22] 李永祥, 王卓, 朱南飞, 等. 一种导电路路的制作方法, 中国发明专利, CN101227796A, 2008.07.23.
- [23] Wang J W, Shaw L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(10)**: 3285-3289.
- [24] 李永祥, 王卓, 王东. 制备组合材料芯片的方法及所使用的电磁喷射系统, 中国发明专利, CN101342525A, 2009.01.14.
- [25] Mougenot M, Lejeune M, Baumard J F, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(6)**: 1876-1882.
- [26] Lee K M, Duchamp M, Kulik G, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2007, **91**: 173112-1-3.
- [27] Kordas K, Mustonen T, Tóth G, *et al.* *Small*, 2006, **2(8/9)**: 1021-1025.
- [28] Small W R, Masdarolomoor F, Wallace G G, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**: 4359-4361.
- [29] Tekin E, Smith P J, Schubert U S. *Soft Matter*, 2008, **4(4)**: 703-713.
- [30] de Gans B-J, Kazancioglu E, Meyer W, *et al.* *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25(1)**: 292-296.
- [31] Sele C W, Von werne T, Friend R H, *et al.* *Adv. Mater.*, 2005, **17(8)**: 997-1001.
- [32] Wang J, Evans J R G. *Physical Review E*, 2006, **73(2)**: 021501-1-8.
- [33] Zhang Y, Chen L F, Evans J R G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(12)**: 3858-3860.
- [34] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, *et al.* *Nature (London)*, 1997, **389(23)**: 827-829.
- [35] Park J H, Moon J H. *Langmuir*, 2006, **22(8)**: 3506-3513.
- [36] Zhang Y, Yang S, Chen L, *et al.* *Langmuir*, 2008, **24(8)**: 3752-3758.
- [37] Ko H, Park J, Shin H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, **16(22)**: 4212-4215.
- [38] Smith P J, Shin D Y, Stringer J E, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 2006, **41(13)**: 4153-4158.
- [39] Van den Berg A M J, de Laat A W M, Smith P J, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**: 677-683.
- [40] Duineveld P C. *J. Fluid Mech.*, 2003, **477**: 175-200.