

## 热点追踪

【编者按】印刷电子是全新的、正在全球悄然兴起的工业。印刷电子聚焦了多学科和多技术领域，是在传统硅基电子技术、纳米技术、新材料、电化学、有机/无机化学和不同印刷技术发展的基础上诞生的，是传统硅基电子工业的延伸，不是取代。印刷电子产品是通过不同的印刷技术将具有功能性的材料印刷在不同基材上而产生的。这些产品包括薄膜印刷显示器、逻辑器、存储器、电源、二极管、三极管、电阻、电容等。这些产品通过系统集成的方式而形成的最终产品将具有重大的应用价值。这类应用产品一般具有柔性、超薄、高附加值、低价和环保的特征，可提供 1~2 个基本的功能，比传统电子产品的功能会少一些。印刷电子产品生产所需的设备投入仅为传统硅基电子产品生产投入的 10% 以下。纸电池是印刷电子应用产品可以实现其功能的电源，是通过在基材上多次印刷的方式来实现和生产的，具有其他印刷电子产品所具有的特征。纸电池大小可以按照用户需求来定制。纸电池与电子射频结合起来将构成半有源电子射频标签，在食品、药品、资产管理和人员定位等方面具有广泛的应用价值。例如与化妆品或医疗产品结合起来将构成电子化妆品贴膜和家用医疗器件等。印刷电子的市场价值在不断攀升，全球预期的市场价值将在数千亿美元以上。本刊特邀荣获首届“影响世界华人”称号的纸电池发明人张霞昌博士就其开展的相关系列研究及应用进行深度报道，以期与国内相关领域人员分享交流。

# 纸电池和印刷电子

张霞昌

(昆山恩福赛印刷电子有限公司, 江苏 昆山 215321)

印刷电子是多学科、多技术领域交叉发展起来的新技术和新学科，它集不同印刷技术、纳米材料技术、传统硅基电子技术、电化学、有机/无机化学、聚合物化学等于一体。印刷电子工业是目前在全球范围内发展最迅速的新兴工业之一，与正在全球快速发展的物联网、云技术和通信技术产业有着不可分割的联系。印刷电子产品就是通过印刷的方式在不同的基材上印刷不同功能性材料而产生的电子产品。同传统硅基电子产品比较，印刷电子产品的最大特征是：①具有柔性、超薄、环保、超值低价；②生产工艺简单、原材料损耗小；③规模生产投资少、生产能耗低；④功能单一、电子性能（迁移率）低等。可以说印刷电子产品是传统电子产品的扩大或延伸，而不是取代。

## 1 印刷电子的历史、现状及前景

印刷电子的发展起源于 1977 年，Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid 与 Hideki Shirakawa 报道了一种高导电性聚合物。这种聚合物的发现最初源于聚乙炔合成实验过程中错误地将催化剂用量加大了 1 000 多倍而产生的银色薄膜。随后，他们用碘蒸气氧化聚乙炔并测量其导电性，得到了非常令人振奋的结果：这种碘掺杂的聚乙炔的导电性提高了几千万倍。这 3 位学者由于在导电聚

合物方面的突出贡献，在 2000 年被授予诺贝尔化学奖。导电聚合物的发现，对于印刷电子的发展起到了里程碑式的作用。以往人们对高分子聚合物的认识停留在其绝缘性，而聚合物导电性的发现极大地提高了这类材料的功能性，使得用传统印刷方法制造电子器件成为可能。

从 20 世纪 70~90 年代，印刷电子发展的先阶段主要集中在大学研究机构中，针对不同导电材料本身性能的研究，各种其它功能材料以及导电墨水浆料等的机理研究。从 20 世纪 90 年代起，陆续有分拆公司出现。直至 2000 年，由于相关研究已经相对成熟，涌现了大量印刷电子公司的成立，并不断推出具有商业化价值的演示产品。与此同时，国际打印电子产业联盟 (Organic and Printed Electronics Association, OE-A) 在此背景下也应运而生，其目的在于产业联盟、市场化及标准化。目前该联盟已有来自欧洲、北美和亚太地区的 200 多家成员公司。另外，OE-A 和 IDTECHEX 每年会分别举办打印电子产品展示与技术交流会议。

## 2 印刷电子产业的构成

构成印刷电子产业的内容包括：①原材料；②功能性浆料；③印刷工艺及装备；④印刷电子产品的设计和制造等。原材料主要包括印刷电子产品基材的选择；构

功能性浆料的主要有硅基电子材料、金属氧化物电子材料、纳米材料、导电有机聚合物、导电银基、铜基浆料、有机金属化合物、半导体有机聚合物、有机发光材料等等。功能性浆料是构成印刷电子元器件的重要原材料,是印刷电子的核心技术。这些元器件包括印刷电池、印刷显示器、其他印刷元器件(电阻、电容、电感、天线、晶体管、逻辑门、存储器等)、印刷传感器与智能标签等。印刷工艺和装备是印刷电子商业化的基础,其吸引力在于它们大多能够以简单且较少的工序实现最优的成本效益。印刷电子工艺主要可以分成2种:①平张印刷。典型实例是喷墨打印和丝网印刷。有些喷墨打印机的分辨率可以达到几微米,而且该方法为非接触式,极大降低了对基材以及印刷物的污染。另外,喷墨打印为数字化生产方式,消除了传统电子制造对模板的需求,任何打印图形只需计算机辅助设计软件来完成,方便快捷,省时省力,极大降低了生产成本。②卷材印刷。分为凹版印刷、凸版印刷和胶版印刷等。这些传统的打印方式应用在打印电子上最大的优势在于其产量极大地提高了,但在精度上还具有一定限制。这2种方法在产量上有所限制,但能达到的印刷分辨率较高,特别是喷墨打印技术。印刷方法的选择取决于待印薄膜的性质、印刷材料自身的性质以及成本等诸多因素。一般来讲,喷墨打印可用于多种元件的制造,但其墨水必须满足一定的粘度和颗粒度要求,否则会造成无法产生液滴或者喷头堵塞。丝网印刷所使用的油墨粘度远大于喷墨打印,一般为膏状,可用于较厚膜的制作。凹版印刷尤其适合对质量要求较高且敏感的结构,如半导体薄膜等的生产。凸版印刷与胶版印刷可用于导电层和介电层的制造。

### 3 纸电池及其应用

#### 3.1 纸电池

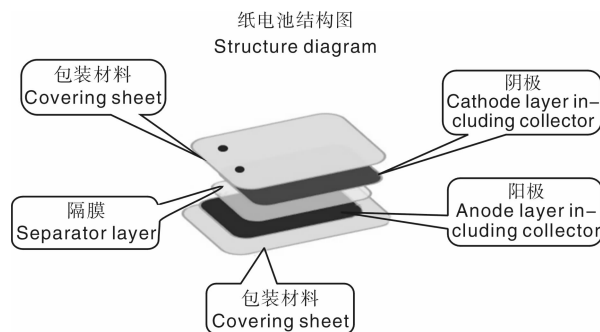
“纸电池”是印刷电子元器件,属于印刷电子范畴,同时也是许多印刷电子应用产品不可或缺的重要器件,是未来新型电池。其技术在国内外荣获众多奖项,其中包括 DAVOS 技术先锋奖、欧洲清洁技术 100 强。“纸电池”采用全程印刷方式制成,其核心与其他印刷电子元器件一样在于它的功能性浆料材料。左图是某款纸电池的产品图。

“纸电池”技术在印刷电子产业中扮演着重要的角色,该技术也走在印刷电子领域前沿。“纸电池”因其特性而

得名,整体厚度不超过 0.7 mm,最薄可以做到 0.5 mm 以下,并具有一定柔性,整体结构为层状分布。“纸电池”是通过卷对卷的印刷方式生产,高速的生产能力意味着成本更低。与传统电池生产不同的是,“纸电池”从生产到使用再到丢弃环节,对环境的污染都是极小的,用完的纸电池也不需要特殊回收,可同生活垃圾一起丢弃。

#### 3.2 纸电池结构

“纸电池”制作所采用的方法是在片状基材上印刷不同功能浆料,以构成电池的正负极。纸电池的结构如下图所示。相对于传统电池,它能提供一个长期、稳定的功率输出,并能像超级电容器一样快速放出“高”能量。传统电池是将数个单独的组件组合起来,而纸电池却是将所有部件集合在单一的结构内,让“纸电池”更高效。单个“纸电池”的电压为 1.5 V,通过串联的方式可以组成更高电压的电池,并且可以按照具体要求调整电池的形状、大小、厚度以及电池正负极的位置等。纸电池的工作原理和传统的锌锰电池一致,主要的活性材料为锌、二氧化锰和电解液氯化锌等。昆山恩福赛印刷电子有限公司已经建立了国际上唯一一条卷对卷全自动生产线,年产量可达 4 000 万片。



“纸电池”的出现改变了人们对一次性电池固有的观念,也赋予一些传统产品新的生命。例如:让静态的卡片变成可发光或发声卡片、普通商品包装变成智能包装、取代以往扣式电池的一些应用等等,让最终产品做得更薄、更富有柔性、并且以不易察觉的方式更好地整合在最终产品中,符合产品的美学设计。

#### 3.3 纸电池的应用

作为印刷电子的主要元器件,“纸电池”的市场价值非常巨大。它是许多印刷电子产品能正常工作的源动力。目前已开发的主要应用包括:①智能标签(包括 RFID 标签和 RFID 传感器标签);②电子报纸;③智能门票;④智能卡;⑤智能包装;⑥化妆品面膜;⑦医疗贴膜;⑧防伪标签;⑨家用型的新颖医疗设备等等。在化妆品面膜和医用电子药贴产品中加入柔性纸电池的元素,可以提高使用者的使用效率、缩短作用时间、减少作用



液的浪费、降低产品成本、让产品更具市场竞争力。

“纸电池”在物联网领域也有很大的市场。无线电子射频标签是物联网应用中不可或缺的一部分,需要具有持久性、信息接收传播穿透性强、内部存储信息量大、芯片处理速度快等特点,有些还需要具有可读可写的功能。无线电子射频标签从工作方式区分,可分为有源与无源电子标签。从技术上来说无源电子标签没有电池,标签的工作能量完全来自阅读器的射频信号。有源电子标签工作能量则主要来自标签内部的电池,时刻保持信号外发的状态,工作频率一般都在超高频以上频段,同时也可以是高频频段,主要取决于用途。有源标签在读写距离和速率、以及抗干扰性能方面都要比无源标签强,但有源标签在使用周期上没有无源标签长。对于特定的应用来说,对标签使用周期有一定的要求,这个要求其实是针对电池的容量,一般使用扣式锂电池工作周期大致为 4 a 以上,厚度在 2~5 cm,并且不具有柔性。在现实应用环境中有时这 2 种都不能完全满足使用要求,主要原因在于价格和性能的匹配。基于对市场的了解和分析,采用“纸电池”作为电源,成功开发了可用于作为资产管理的半有源标签和带有温度传感器的半有源标签。新开发的标签具有无源标签的物理特征,如薄和柔性。在性能上则具有有源标签的功能,如抗干扰能力更强、读写距离更长。温度标签还具有数据采集、存储和报警的功能。在价格上,这类标签比有源标签更加经济。

目前采用“纸电池”供电的半有源标签和温度传感器标签(半有源)的基础研发已经完成,正在进行性能验证并进行商业推广,如下图所示。温度传感器标签主要用于物联网冷链环节中的食品与药品库存和运输管理,这些标签可以检测食品与药品从生产到消费前全过程温度情况,检测是一个全过程,且可以追溯和提供报警,以确保这些食品和药品在库存和运输环节中不会出现或及时发现因为温度超标造成的质量问题,杜绝食品药品不安全事件发生。同时可以通过标签中存储的详细信息如生产厂家、生产日期、有效期等便于质量和物流管理。这些功能的实现均有赖于“纸电池”的帮助。



2013 年 6 月国家食品与药品监督管理部门下发了《药品经营质量规范》,对药品的储运过程中温度自动监测及药品冷链物流管理提出具体要求,而美国的食物与药品管理局(FDA)此前早已有明确要求,这意味着我国将对此类温度传感器标签的需求大增。欧美有少数同类产品,价格都超过 100 元 RMB,而采用“纸电池”供电的温度传感器标签价格远低于他们,未来可降至 10 元 RMB 左右甚至更低。据市场统计,2012 年国内使用血浆 4 000 万包,抗生素 400 万管以上,生长激素 1 000 万管。国际上仅美国每年抗体药物的销售量为 3 000~4 000 万支,这些药物的单价为几千元甚至更高,标签价格相对于药品成本是可以接受的。另外我国每年疫苗的使用量非常之大,平均每年甚至超过数亿支,虽然疫苗单支价格偏低,但标签可以使用在整盒或整箱上。如果血浆、抗体药物、生长激素以及疫苗都用上温度传感器标签,数量将数亿计算。

## 4 结 语

“纸电池”和印刷电子产业是同步发展的,目前还处于市场开拓和新产品的开发阶段。除以上电子技术本身需要进一步发展和提高外,在其新产品的开发方面,还存在许多有待进一步解决的技术和生产难题,主要包括:印刷电子应用产品的集成技术和集成生产。集成技术主要是研发不同印刷电子元器件之间的可靠性、有效性和经济性的连接,集成生产主要在自动化的卷对卷生产设备上实现。目前在全球范围里,尚无现成的自动化卷对卷生产线供应。这意味着印刷电子新产品开发者必须根据集成技术和工艺条件的要求与设备制造商进行密切合作来开发适用于该新产品的生产设备。“纸电池”和其他部件的集成有多种方式:①可以使用机械手将单个的纸电池整合到已经含有其他部件的卷对卷半成品上;②将单个的其他部件整合到纸电池的卷对卷生产线上。印刷电子的最终目标是在同一基材上连续地印刷不同器件,从而在一条生产线上完成印刷电子产品的生产。这样完整连续的生产将有助于高效和经济的印刷电子产品制造。因为不同印刷电子元器件的印刷生产工艺不一致,一般情况下,每一步印刷后都需要加温干燥,干燥后有些部件又怕高温处理,这就给自动化连续生产带来了巨大的挑战。在这方面昆山恩福赛印刷电子有限公司积累了不少的经验,特别是“纸电池”和其他部件的整合方面。纵观全球印刷电子技术飞速发展,印刷电子是世界未来 20 年经济的主要增长点之一。