

文章编号:1006-9941(2021)09-0871-12

微机电含能器件直写技术研究进展

侯鑫瑞^{1,2,3}, 陈乐健^{1,2,3}, 吴立志^{1,2,3}, 沈瑞琪^{1,2,3}, 叶迎华^{1,2,3}

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学空间推进技术研究所, 江苏 南京 210094; 3. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 直写技术(direct writing)作为新一代快速成型技术,具有成型速度快、成型一致性好、制备精度高等优点,在微机电(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS)含能器件的制备上具有一定优势。本文阐述了MEMS含能器件常用的直写技术,在此基础上,针对直写技术在微纳含能器件中的研究现状,对MEMS装药、发火电路与换能元以及封装材料的直写技术进行了总结。提出了今后的研究重点:制备固含量高、性能稳定的含能墨水,提高含能墨水装药密度;制备低烧结温度的银油墨电路,同时发展MEMS含能器件换能元与封装材料的直写技术,探究直写精度的影响因素与规律,突破直写技术的应用瓶颈,推动MEMS含能器件的工程化应用进度。

关键词: 直写技术;微机电含能器件;含能墨水;金属墨水

中图分类号: TJ45

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020311

1 引言

火工品作为武器系统的首发元件和初始能源,其性能发挥是整个武器系统的关键。随着武器系统的发展,传统火工品在制作精度与尺寸方面难以满足新一代武器对微型化、集成化与数字化的需求,故微机电火工技术的概念应运而生^[1-3]。2000年,沈瑞琪^[4]在国内率先提出数字化火工技术的概念,即将含能材料与微机电系统集成成为芯片级火工系统的技术,为MEMS火工品的发展指明了方向。MEMS火工品采用微机电的设计思想和制造技术,将微型装药、微换能元、微电子线路等集成在一个芯片上,共同组成一个发火或起爆序列,被称为第四代火工品^[5-6]。其中微型装药是MEMS含能器件的一项核心技术,由于MEMS含能器件的装药室通常在毫米级甚至微米级,传统的装药方法(压装法、注装法等)已经很难适用,须采用与MEMS

工艺相兼容的技术,常用的有原位装药技术、直写装药技术等。但是原位装药常采用电化学沉积工艺,导致装药速度较慢,并且装药均匀性也难以保证,进而会影响到MEMS含能器件的装药精度。相较而言直写技术具有成型速度快、一致性好等特点,在MEMS含能器件装药方面具有一定优势。此外,直写技术也适用于制备微电子电路。相较于传统镀膜、涂胶、曝光等工艺,直写技术制备速度快且精度可以达到微米级,适合微尺度电路与复杂电路的制备,可以满足MEMS含能器件的电路与换能元制备要求^[7-10]。直写技术还可以用于MEMS含能器件的封装。相较于传统的IC封装技术(集成电路封装),采用直写技术对MEMS含能器件进行封装,不仅可以满足各种复杂的封装工艺要求,还能提高封装精密度。直写技术是制备MEMS含能器件最有前景的工艺之一,有望推动MEMS含能器件的一体化制备。

直写技术起源于加工电子、传感器和其他数字化微型结构等领域,作为新一代快速成型技术,直写技术不是一种单一的工艺,其泛指任何由计算机控制,直接由打印头打印出光固化成形材料、热熔性成形材料或其它成形材料,然后通过固化成形等技术得到产品的工艺,因此直写技术可以定义为“任何可以由预先设计

收稿日期: 2020-11-27; 修回日期: 2021-01-27

网络出版日期: 2021-06-09

作者简介: 侯鑫瑞(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料3D直写技术的研究。e-mail: 1016401609@qq.com

通信联系人: 吴立志(1982-),男,副研究员,主要从事MEMS火工品微起爆序列研究。e-mail: wulizhi@njust.edu.cn

引用本文: 侯鑫瑞, 陈乐健, 吴立志, 等. 微机电含能器件直写技术研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 871-882.

HOU Xin-ru, CHEN Len-jian, WU Li-zhi, et al. Research Progress of Direct Writing Technology for MEMS Energetic Devices[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(9): 871-882.

的图形数据驱动在某种材料表面实现材料的沉积、转移或处理的工艺或技术^[11]”。含能材料直写技术的概念最早起源于美国,1979年,美国国防高级研究计划局(DARPA)^[12]为了解决含能器件微尺度装药问题,提出了将火工技术与直写技术相结合的设想,从此开辟了MEMS含能器件的发展新方向。目前直写技术在MEMS含能器件重要应用方向有:一,利用含能墨水对MEMS含能器件进行微尺度装药,解决其装药精度和装药一致性问题;二,利用金属墨水制备MEMS含能器件的发火电路与换能元。

本文首先介绍了MEMS含能器件常用的直写技术,随后介绍了一些经典含能墨水的制备方法以及直写微尺度装药技术,给出了直写技术制备MEMS含能器件的发火电路、换能元及封装材料的技术优势,同时指出了存在的问题及其解决方法。

2 MEMS含能器件常用直写技术

按照工作原理,直写技术可以分成加成法和减成法两大类。MEMS含能器件的相关直写技术均属于加成法,具体分为微喷射直写技术(Micro flow direct writing)和微流动直写技术(Microjet direct writing)两类,前者主要分为喷墨沉积直写技术(Direct ink writing, DIW)和熔融沉积直写技术(Fuse Deposit Manufacturing, FDM)两种;后者主要又分为基于挤压式的微笔沉积直写技术(Micropen Direct-Write, MDW)和基于泵压驱动式的 *n*-Script 直写技术(*n*-Script direct writing)两种(如图1所示)^[13-14]。

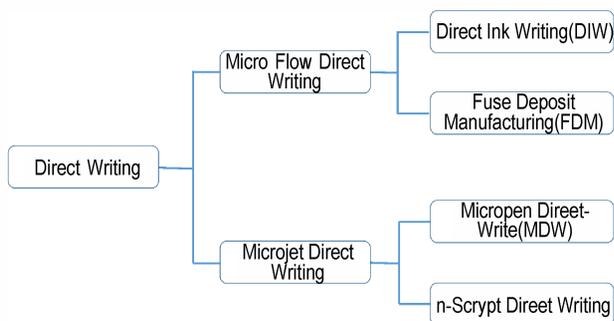


图1 MEMS含能器件常用的直写技术分类

Fig.1 The main classification of direct writing

DIW是MEMS含能器件最常用的直写技术之一,其原理是通过利用三维运动平台和喷墨打印喷头组成的打印机将油墨以可控液滴或连续的方式逐层堆积成型到基板,适合粘度在2~100 Pa·s悬浊液的油墨,如

MEMS含能器件中的银、铜电路多采用此方法制备,此外对部分低粘度的含能油墨也可采用此方法进行微尺度装药。图2为DIW装置图。FDM与DIW类似,只不过将油墨换成熔融态粉末。该技术多用于MEMS含能器件的发火电路^[15-16]。

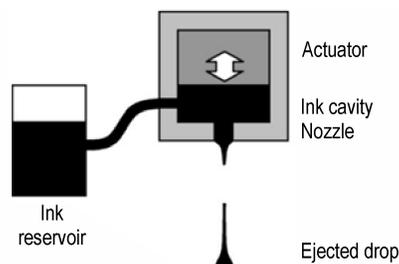


图2 喷墨沉积直写技术装置图^[16]

Fig.2 Direct ink writing device diagram^[16]

MDW是利用通断气压控制流体的方式将材料沉积到基板的快速成型技术。该技术应用范围广泛,适用于粘度低于500 Pa·s的墨水,可应用于MEMS含能器件的装药、电子线路及换能元的制备;*n*-Script直写技术是在泵压或泵吸的作用下将流体沉积到基板的快速成型技术^[17-18]。相较于MDW,该技术墨水适用性更广(粘度低于1000 Pa·s),且精度更高。2010年,美国Brain Fuchs团队^[19]设计了一种柔性起爆器,利用DIW制备微尺度换能元,并采用*n*-Script技术对其装药,证实直写技术在MEMS器件制备与微尺度装药具有良好的应用前景。目前该技术在含能器件领域有望代替MDW成为最常用的微流动直写技术。表1将上述直写技术的类型、工艺参数以及适用领域进行总结。

3 MEMS含能器件的经典装药油墨配方及其直写技术

MEMS含能器件(如图3所示)通常由电路、换能元、装药以及封装层组成。装药按用途可以分为点火药、传爆药、猛炸药等。其中要求点火药能可靠发火起爆、传爆药稳定输出一定爆轰,但由于装药室(孔)的尺寸小、装药少,这就要求选取的含能油墨需具有较高的能量,本节介绍几种经典含能墨水的制备方法、直写规律以及起爆特性等。

3.1 点火药墨水-纳米铝热剂

纳米铝热剂具有发火能量高、点火时间快等特点,是MEMS含能器件一种常用的点火药^[20]。由于点火药剂直接依靠换能元的能量传递实现发火,采用刻蚀、溅射的方法难以保证换能元与药剂的接触紧密度,而

表 1 MEMS 含能器件常用直写技术类型、工艺参数以及适用领域

Table 1 Representative principle, material, process parameters and scope of application of direct writing technology

process	material	direct write rate / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	characteristic line width / μm	scope of application
direct ink writing (DIW) ^[15]	suspension viscosity: 2–100 Pa·s	<60	>20	electronic circuit transducer packaging materials
fuse deposit manufacturing(FDW) ^[16]	metal, ceramic powder	<10	>300	packaging materials micro-scale charge
micropen direct-write (MDW) ^[17–18]	slurry, sol, liquid viscosity: <500 Pa·s	<10	>50	electronic circuit transducer micro-scale charge
n-script direct writing ^[17–18]	slurry, sol, liquid viscosity: <1000 Pa·s	<50	>25	electronic circuit transducer micro-scale charge

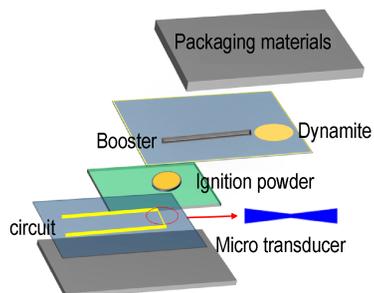


图 3 MEMS 含能器件基本结构

Fig.3 Basic structure of MEMS energetic device

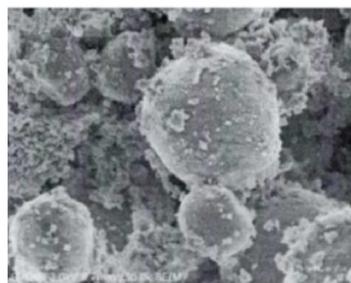
采用直写技术进行装药可以很好的解决这一问题,提高了 MEMS 含能器件的发火可靠性^[21–22]。

张晓婷^[23]分别采用溶胶凝胶法与超声共混法制备出不同配比的均相 Al/CuO 铝热剂油墨。随后采用 MDW 进行直写测试,结果表明当 Al 粉量较少时,采用超声共混法制备的 Al/CuO 薄膜无法实现自持燃烧,导致难以起爆下一级装药。主要原因为 Al/CuO 没有混合均匀,接触面积较小。而采用溶胶凝胶法制备的 Al/CuO 薄膜反应放热量较小, DSC 表明总放热量为 $656.6 \text{ g} \cdot \text{J}^{-1}$,原因是生成的核壳结构不完整且不均匀,限制了能量的传递。因此,这两种方法制备的 Al/CuO 纳米铝热剂存在发火能量偏低的问题,还没达到 MEMS 含能器件中点火药要求。

针对溶胶凝胶法制备的纳米铝热剂包覆不均匀、效果差且纳米 CuO 团聚严重等问题,钱力^[24]提出了一种改进方法:在溶液刚形成前驱体($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$)溶胶粒子时,加入表面修饰剂 SDS(磺),经过 240°C 煅烧($m_{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3} : m_{\text{Al}} = 2 : 1$)制备的 Al/CuO 铝热剂油墨具有较完整的核/壳结构(图 4),证实表面修饰剂对铝热剂核壳结构的形成有帮助。这为铝热剂墨水的制备提供了新思路。

针对超声共混法制备的铝热剂油墨混合不均、接触

面积小等问题,邹振游^[25]将配比改为 $m_{\text{Al}} : m_{\text{CuO}} = 1 : 2.22$,结果表明纳米 Al/CuO 相互包覆,部分团聚。随后以硝化棉为粘结剂制备了含能油墨,利用 DIW 进行微尺度装药(直径 0.7 mm 、厚度 1 mm),并进行燃速测试。结果表明,此法制备的含能油墨可以稳定燃烧,燃速约 $142.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。DSC 表明该配方油墨放热达到 $2612 \text{ g} \cdot \text{J}^{-1}$,证明核壳结构可以有效地提高纳米铝热剂的发火能量。



a. SEM image of nano Al/CuO before improving the process



b. SEM image of nano Al/CuO with SDS as surface

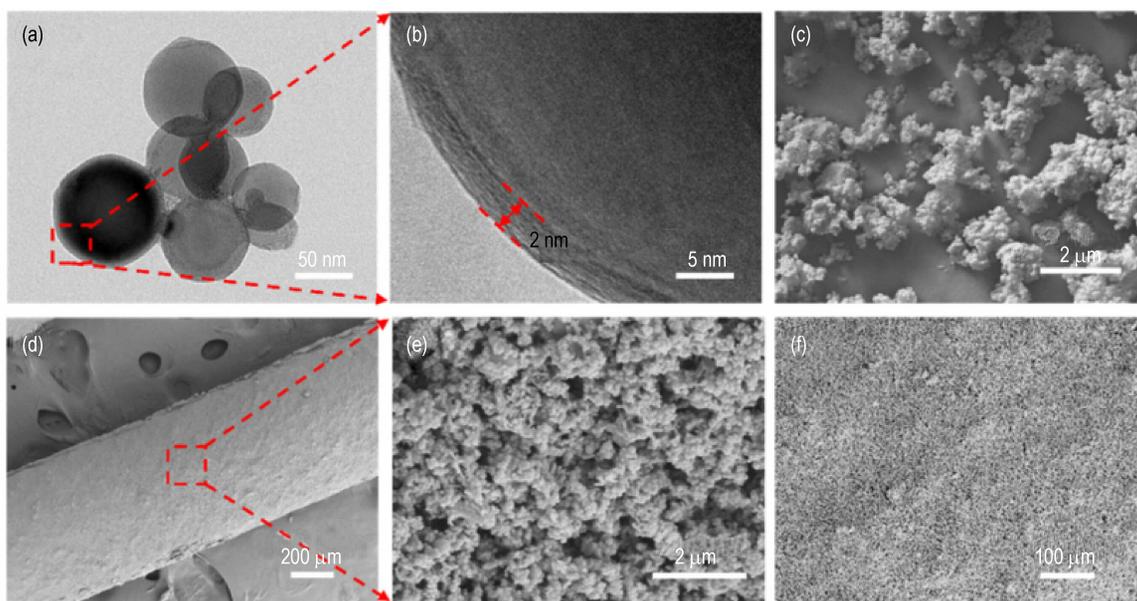
图 4 改进工艺前后的纳米 Al/CuO 的 SEM 对比图^[24]

Fig.4 SEM comparison of nano Al/CuO before and after the improved process^[24]

此外,寻找新的粘结剂替代油墨中的传统有机粘剂也有望提高其发火能量,如 MAO Yao-feng 等^[26]以 F_{2311} 为粘结剂制备了一种适合喷墨直写的纳米 Al/

CuO 油墨 ($m_{\text{Al}}:m_{\text{CuO}}=4:3$)。该配方油墨的固含量超过 90%, 与传统使用有机溶剂的铝热剂油墨相比有明显的提升。随后用 DIW 对纳米铝热剂油墨进行直写。结果表明, 图 5a 表明在新粘结剂作用下纳米 Al/CuO 混合均匀, 图 5b 表明生成的氧化铝壳层厚度约为 2 nm, 图 5d 表明直写后的纳米铝热剂的表面光滑, 没有明显的缺陷, 图 5e 说明印刷图案具有多孔平坦度的

高分辨率, 图 5f 进一步表明纳米 Al 和纳米 CuO 粒子实均匀混合, 具有良好的分布和紧密性。随后作者进行了点火试验, 结果表明, 燃烧火焰可以稳定且线性的传递, 燃速可达 $352 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。该研究表明使用新型粘结剂可以有效提升纳米铝热剂发火能量, 使其满足 MEMS 含能器件的点火需求, 此外还有望解决传统有机粘结剂墨水的孔隙率高、固含量低等问题。



a. TEM image of the nano Al NPs with the average size of 60 nm; b. TEM image of the nano Al NPs coated with 2–3 nm Al_2O_3 ; c. SEM image of mixed Al/CuO nanothermite; d. well-printed micro-architecture Al/CuO anothermite filament (10% of F2311); e. surface morphology of Al/CuO nanothermite filament structure of high-magnification image; f. appearance of EDS image of the surface of nanothermite inks

图 5 以 F_{2311} 为粘结剂的纳米铝热剂的微观结构图^[26]

Fig.5 Microstructure of nano-thermite with F2311 as binder^[26]

综上所述, 具有核壳结构的纳米铝热剂油墨可以有效地提高发火能量, 在 MEMS 直写装药中具有一定优势, 是未来的研制重点。目前, 已有国外研究人员制备出三层核/壳/壳结构的纳米铝热剂, 如 Jakob Hubner 等^[27]采用固相反应法制备的 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 纳米铝热剂, 该纳米铝热剂在粒子接触面积、铝热剂活性等指标上均有所增加。因此研究此类铝热剂的油墨制备方法、直写规律等有望提升 MEMS 含能器件直写装药的发火能量与稳定性。

3.2 传爆药墨水-CL-20 炸药

CL-20 具有高能量密度和高爆速的特点, 适合作为 MEMS 含能器件传爆序列中的传爆药。本节以纳米 CL-20 炸药为例介绍传爆药含能墨水的制备方法、直写规律、起爆特性等。

美国 Brain Fuchs 等^[28]研制了一系列基于 CL-20

油墨适合直写的 EDF 配方 (explosive development facility formulation), 其中基于乙基纤维素和聚乙烯醇为复合粘结剂体系的 EDF-11 墨水效果最好。该墨水流动性好不易堵塞针头。通过传爆性能测试, 证实了 CL-20 油墨在 MEMS 含能器件直写装药的可能性。之后许多研究人员以此为基础对 CL-20 油墨的直写装药进行了深入研究。

姚艺龙^[14]用不同粘结剂分别配置过悬浮态与溶胶态纳米 CL-20 油墨, 结果表明以硝化棉为粘结剂的悬浮态 CL-20 墨水效果较好。随后对直写装药的 CL-20 进行了爆速测试。结果表明, 爆速约为 $7515.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 装药模具具有明显的形变和损伤。此外, 姚艺龙等 CL-20 油墨的直写规律进行了探究, 直写线宽随墨水粘度的减小、墨水直写压力和微笔笔头内径的增大而增大, 且线宽增加与压力增加呈线性关系, 为 CL-20 油墨的直写机理

研究提供了基础。

宋长坤等^[29-30]以乙基纤维素(EC)和水性聚氨酯(WPU)为粘结剂制备了CL-20炸药油墨,制备流程如图6所示,并分析了流体流速与针头直径、流体粘度的关系,得到了炸药油墨直写线条的横截面积与线宽的半经验公式,并研究了粒度对传爆性能的影响因素,得到如下结论:炸药油墨在装药宽度为1.0 mm时,临界传爆厚度随CL-20炸药的粒度的减小而减小,最小的临界传爆厚度为69 μm,证实了细化CL-20油墨有助于降低传爆临界厚度,为CL-20油墨的制备提供了理论依据。

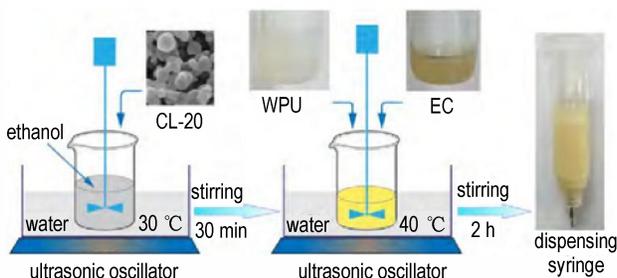


图6 以WPU和EC为粘结剂的CL-20油墨制备示意图^[30]

Fig.6 Schematic diagram of preparation of CL-20 ink with WPU and EC as binder^[30]

目前,CL-20油墨配方虽然已经实现了较高的固含量,并证实了传爆的可靠性。但不同粘合剂间不易混匀,在固化时由于各部分伸缩率不同,导致直写后容易出现断裂的现象始终没有得到解决。

针对上述问题,李千兵^[31]以Viton/PVA乳液型粘结剂配制了固含量超过90%的CL-20油墨。相较于传统的EC粘结剂,该配方油墨在固含量、稳定性上都

有一定优势,为CL-20油墨制备提供了一种新思路。随后采用MDW对该配方进行微尺度装药,在1 mm×1 mm的装药条件下,临界传爆厚度为11 μm,爆速约7634 m·s⁻¹,爆速与传统有机粘合剂油墨相当,微尺度装药下可以稳定起爆PBXN-5,证实该配方具有良好的实际应用前景。

孔胜等^[32]则对直写工艺进行改进来解决这一问题,以EC和GAP为复合粘结剂制备了两种适用于直写工艺CL-20炸药油墨,采用如图7所示的微双喷直写含能薄膜对两种油墨进行直写,结果表明:CL-20含能薄膜表面光滑,内部虽存在多个微小孔隙,但成型密度为1.547 g·cm⁻³,达到最大理论密度的79.2%,临界传爆尺寸为1.0 mm×0.045 mm。该工艺不仅解决了不同粘合剂混合不均的问题,而且还解决了多组分油墨的团聚或分层问题。

表2对上述几种CL-20油墨配方及其性能指标对比。

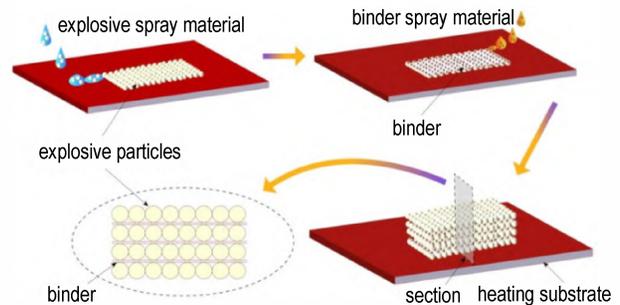


图7 微双喷直写成型含能薄膜工艺原理示意图^[32]

Fig.7 Schematic diagram of the process principle of micro-dual jet direct writing forming energetic film^[32]

表2 几种CL-20油墨配方及其性能指标对比

Table 2 Comparison of the optimal composition and performance index of CL-20 inks by several authors

comparison item	binder	charge thickness / mm	critical detonation / mm	detonation / m·s ⁻¹	technological innovation
Brian Fuchs ^[28]	NC/PVA composite binder	0.51	0.086	7150	successfully write and apply CL-20 ink directly to charge
Yao Yi-long ^[14]	NC	0.5	0.28	7500	tested the rule of CL-20 ink viscosity and direct writing line width
Song Chang-kun ^[30]	waterborne polyester acid /EA composite binder	1	0.069	7300	obtained the semi-empirical formula of CL-20 direct writing line width and its cross-sectional area
Li Qian-bing ^[31]	Viton/PVA composite binder	1	0.011	7634	obtained CL-20 ink under the new binder system
Kong Shen ^[32]	EC/GAP composite binder	1	0.045	\	adopting new technology for direct writing with CL-20 ink

3.3 猛炸药墨水

MEMS 含能器件中常用的猛炸药有 RDX(黑索金)、HMX(奥克托今)、DNTF(3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱)、PETN(太恩)等。目前,在微尺度下猛炸药的直写装药难点主要在于装药密度偏低,难以形成稳定爆轰^[33]。

RDX 具有足够的威力和合适的感度,是 MEMS 含能器件中比较理想的主装药。Brian Fuchs 等^[19]用喷墨打印的方法制备了 EDF-11 和 RDX 传爆序列,用雷管来引发 EDF-11(如图 8 所示)。结果显示:黑索金可以被 EDF-11 点燃,但不能被起爆;同时喷墨打印方法装药速度偏慢。综合来看,该技术的实际应用价值不大。

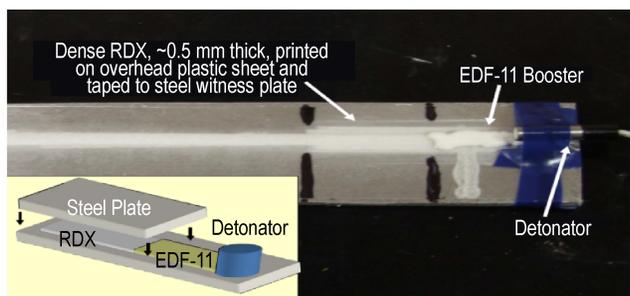


图 8 喷墨沉积技术制备的微尺度传爆序列图^[33]

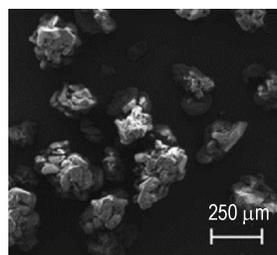
Fig.8 Micro-scale detonation sequence diagram prepared by inkjet deposition technology^[33]

王景龙等^[34]采用喷雾干燥法将 RDX 细化(粒径约 2 nm),随后将细化的 RDX 与树脂混合制备出一种适合直写的纳米 RDX 油墨。该油墨中,RDX 分布均匀,无团聚。实验证明:喷嘴直径为 1mm 时,可以实现 0.4 mm 的直写线宽,并且装药均匀。该配方虽然解决了 RDX 油墨直写装药慢、均一性差等问题,但是由配方中树脂含量较高(70%,质量分数),导致配方不易点燃,药剂性能明显下降。

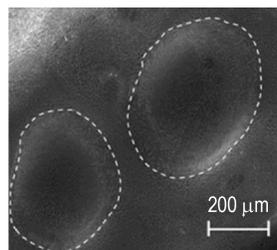
针对光固化树脂会降低油墨性能的问题,XU 等^[35]以 NC 与 Viton 为复合粘结剂,制备了一种适合 DIW 的 DNTF 油墨,可实现的装药密度约为 $1.785 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,达到理论密度的 93%。SEM 表征(如图 9 所示)显示 DNTF 颗粒为球状,大小在 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 之间。起爆结果说明:装药尺寸 $1 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$ 时,可以发生稳定爆轰,爆速约为 $8580 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此外,该课题组还利用了相似方法研究了 PETN 油墨的直写与起爆性能^[36],得到了相似的结论。表明 NC/Viton 作为复合粘合剂在含能墨水具有普适性,为主装药油墨的制备提供了新思路。

目前国内对于主装药的微尺度直写技术仍处于起步阶段,对于主装药油墨的流动机理、直写规律还不够了解,少数几个单位对这部分进行了初步的研究,获得

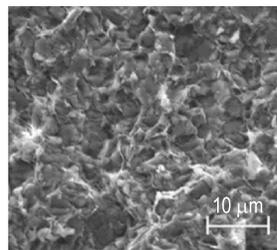
了直写压力、微笔直径和油墨粘度对油墨的流速影响因素^[37]。



a. surface



b. cross section



c. 200 layers of DNTF composite

图 9 DNTF 基复合材料的 SEM 表征图^[35]

Fig.9 SEM characterization of DNTF matrix composites^[35]

对于微尺度直写装药油墨,主要发展趋势为:一、优化油墨配方,低孔隙率、高固含量的含能油墨仍是未来的研究重点,特别是对于固含量、装药密度要求较高的猛炸药油墨,目前新兴的 Viton 与 NC/PVA 的复合乳液型粘结剂油墨有望解决这一问题;二、提升直写工艺,解决油墨直写后固化过程中易断裂的问题。目前来看,微双喷直写技术可以比较好的解决这一问题。三、加大流速等与微笔/针头直径、输入压力等关系以及含能油墨的流动机理的研究,获得稳定含能油墨配方的直写精度、与稳定性等参数。

4 MEMS 含能器件发火电路、换能元及封装材料的直写技术

4.1 微发火电路的直写技术

对于 MEMS 含能器件发火电路的直写技术,业内

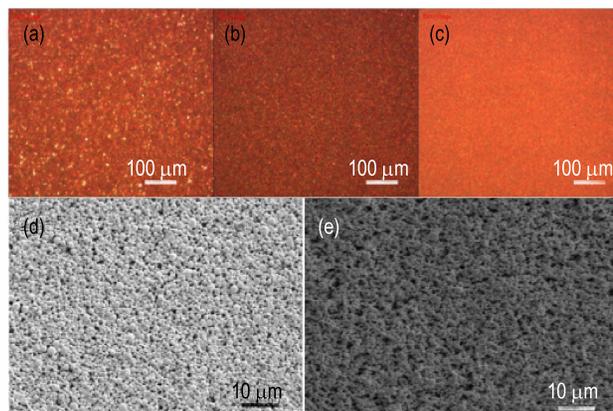
一般均采用铜/银等金属墨水,这是由于金属墨水的直写技术相对成熟,在 MEMS 电路中应用较多,导电性也相对较高^[38-44]。

银是导电性能最好的金属之一,故纳米银油墨成为 MEMS 发火电路的直写技术最常用的金属油墨。Park S 等^[45]曾以 AgNO_3 为原料、以水合肼为还原剂、以柠檬酸三钠为分散剂制备了一种适合喷墨打印的纳米银颗粒,粒径在 20~50 nm 左右。随后发现该配方在长期储存易出现团聚现象,随后 Kosmala 等^[46]以 AOT(琥珀酸二异辛酯磺酸钠)为分散剂纳米银墨水能稳定存在。但该配方墨水固含量较低,喷墨打印时需要分层打印,导致直写效率较低。Liu 等^[47]以月桂酸为分散剂,用硼氢化钠还原硝酸银溶液制备了纳米银墨水,并进行了微笔沉积直写测试,结果表明,烧结后纳米银颗粒分布均匀且稳定,直写线宽约为 30 μm ,导电率可以达到 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 。得到了最佳性能的墨水配方 $m_{\text{AgNO}_3} : m_{\text{硼氢化钠}} : m_{\text{月桂酸}} = 6 : 3 : 1$ 。

Li Hongke 等^[48]制备了一种适用于 DIW 的纳米银墨水,并测试了其长期储存安定性,与市场上的纳米银进行对比。图 10a、10b 为购买的纳米银浆料,图 10c 为自制的纳米银墨水。在存放超过六个月后,由图 10a 可知,该纳米银分布不均匀,有团聚现象发生;图 10d 的情况有所改变,银颗粒分布较为均匀,但仍有少量大分子银颗粒;图 10c 的纳米银尺寸均匀,一致性好。图 10d、10e 为时间间隔超过 6 个月的纳米银浆料的 SEM。结果发现,纳米银浆料中的银颗粒分布均匀,且贮存时间在 6 个月以上后,依然无团聚现象,表明该纳米银浆料具有良好的分散性以及长期储存的安定性。随后基于 DIW,实现了在不同基底的纳米银线制备,图 11a 为纳米银油墨在 PET 基板上的直写结果,直写线宽在 30~68 μm 之间,图 11b 是在相纸印刷的结果,直写线宽在 14~65 μm 之间,直写精度高且一致性好,证实了纳米银浆在微尺度 DIW 的应用潜力。由于纳米银油墨具有良好的导电性能与抗氧化稳定性,在微尺度发火电路中有广阔的应用前景,但其高昂的价格与较高的烧结温度使其难以工业化应用,研制高固含量、可低温烧结的纳米银墨水仍是未来发展的主方向。此外,寻找纳米银油墨的替代品也是未来的研究重点。

铜也是导电性较高的金属之一,但纳米铜墨水极易氧化,氧化后形成的纳米氧化铜几乎不导电,这使得纳米铜油墨在发火电路中的应用受到限制,目前多采用有机溶剂包覆的方法避免其氧化。Park B K 等^[49]将纳米铜与乙二醇、二乙二醇单乙醚混合制备成纳米铜

导电油墨,利用 DIW 对该墨水进行打印测试,325 $^\circ\text{C}$ 下无氧烧结 60 min,测得其电阻率约为 $1.72 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$,比块状铜的导电率还大一个数量级,证实了纳米铜油墨直写的可能性。李健等^[50]采用激光复合加热法制备了纳米铜颗粒,随后用纳米研磨技术在低粘度液体中配置成导电油墨,该油墨不仅抗氧化性能良好,在耐酸耐碱、回流、冷热冲击等可靠性测试中均表现优异,具有良好的应用前景。



a-b. the optical microphotos of two different silver pastes purchased from the market; c. the optical microphoto of nano-silver paste prepared in this work; d-e. the SEM of nano-silver pastes with a time interval of more than six months
图 10 纳米银浆的微观结构和形貌
Fig.10 Microstructure and morphology of nano-silver paste

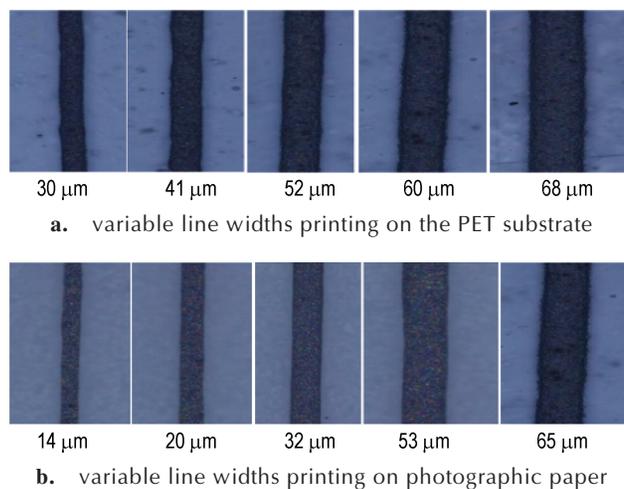


图 11 纳米银浆料在不同基质上的印刷结果^[48]
Fig.11 Printing results of nano-silver paste on different substrates^[48]

采用有机溶剂包覆的方法虽然能一定程度避免其氧化,但烧结时间长、墨水固含量低等缺点限制着纳米铜油墨的应用,随着科技的发展,目前新型的纳米铜/银复合墨水有望解决这一难题,由于其既有银墨水优

良的导电性与稳定性,又有铜墨水的经济适用性,逐渐成为研究热点^[51-54]。如 Lee C 等^[55]采用热分解与电偶置换两步法制备出具有核壳结构的纳米铜/银粒子,反应流程如下:首先以油胺作为溶剂、表面活性剂以及还原剂,在 235 °C 氩气下反应 3 h,乙酸铜热分解得到纳米铜粒子;然后用电偶置换法在合成的纳米铜粒子上形成银壳,SEM 显示为具有核壳结构的圆形粒子且无团聚粒径均匀。将上述粒子分散在无水甲苯中制成复合金属油墨,随后将其涂抹在玻璃基底上测试了其导电性能:在 350 °C 氮气下烧结 1 h,所得导线的电阻率为 $1.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$,大约是块状铜的 7 倍,并进行稳定性测试,在该混合油墨在室温下储存两个月未发生明显的氧化现象,证实其稳定性良好。

Pajor-Świerzy A 等^[56]将次硫酸钠还原法与金属转移反应相结合,制备出具有核/壳结构的纳米铜/银粒子,制备流程如图 12 所示,并通过了抗氧化测试,该粒子在六个月内未发生氧化反应。随后在加入丙二醇、流平剂等制备成混合墨水,该油墨电阻率约为 $1.134 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ (250 °C 下烧结 15 min),相较于有机溶剂包覆的纳米铜油墨,在稳定性与导电性上都有比较大的提升,与纯纳米银油墨相当,但经济成本更低,是目前纳米银油墨最理想的代替材料之一,在 MEMS 含能器件发火电路中有良好的应用潜力。

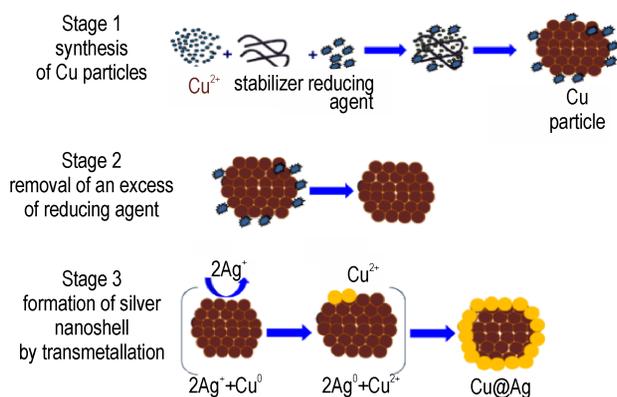
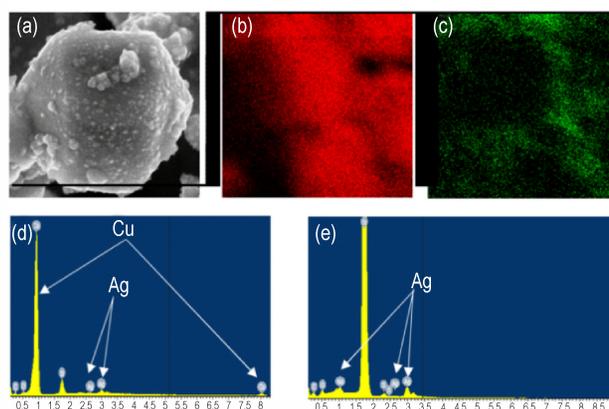


图 12 具有核壳结构的纳米铜/银复合油墨的制备流程^[56]

Fig.12 Preparation of nano-copper/silver particles with core-shell structure^[56]

4.2 微换能元的直写技术

换能元作为 MEMS 含能器件的核心部件,其性能直接影响整个含能器件。根据美国陆军 (ARDEC) 公布的 MEMS 含能器件的发展历程可见, MEMS 换能元朝着低能发火方向发展,其桥区结构也以基本确定,以能够低能、可靠发火的倒“V”型简单金属桥为主^[57-62]。而目前国内对于换能元的设计还多停留在“方形”、“蛇



a. SEM image of the Cu/Ag NPs; b. elemental mapping of Cu/Ag NPs; c. elemental mapping of Ag NPs; d. EDS analysis of large Cu/Ag NPs particles; e. EDS analysis of large Ag NPs particles

图 13 具有核壳结构的纳米 Cu/Ag 颗粒^[56]

Fig.13 Characterization of nano-Cu/Ag with core-shell structure^[56]

形”等结构,主要原因为目前国内的换能元制备工艺多以溅射为主,难以满足微尺度下简单桥的制备精度,而利用直写技术或将解决这一问题。国内对 MEMS 换能元直写技术的研究相对较少,主要受限于喷头的直写精度差、直写规律探究不充分等因素影响,与发达国家有一定的差距。国外已经实现倒“V”型银桥的直写制备,如 ARDEC^[63]曾以纳米银油墨为原料,基于 DIW 制备了一种微尺度换能元,如图 14 所见,银桥均匀完整,宽度约为 0.1 mm,成功引爆下一级装药,完成整个起爆工作,证实了直写技术制备 MEMS 含能器件换能元的可能性。

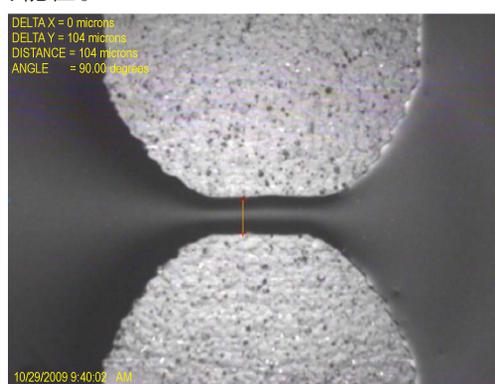


图 14 DIW 制备的倒“V”型换能元^[63]

Fig.14 Inverted “V”-shaped transducer prepared by inkjet deposition direct writing technology

4.3 封装材料的直写技术

MEMS 含能器件的封装材料也是 MEMS 含能器件的重要组成部分之一,直接影响发火电路与换能元的

精度与可靠性。目前,传统的发火电路通常采用为区域性的喷涂封装,但由于封装精度低且无选择性,封装时间长且涂抹不均匀等缺点,难以满足 MEMS 含能器件对发火电路的封装,采用与之相匹配的 MEMS 封装技术有望解决这一问题^[64-65]。

MEMS 封装技术是虽然基于 IC 封装(集成电路封装)技术上的,借鉴了许多的 IC 封装技术,但由于 MEMS 器件自身的特殊性,因此对其有更多更高的要求^[66]。由于 MEMS 器件尺寸小,常在纳微米级别,因此要求封装的作用力尽量小,并且最好于真空、高密闭空间内,以减小作用摩擦力^[67-69]。若将直写技术引入其中,利用 DIW 对发火电路进行封装,不仅可以满足各种复杂的封装工艺,而且还能提高 MEMS 含能器件封装精度,是目前比较有前景的封装技术之一。

UV 树脂在紫外光下固化成型快,固化后模型强度高、收缩率小,是最适合喷墨直写的封装材料之一,刘训等^[70]将 DIW 与电路板封装技术相结合,以 UV 树脂为封装材料,选取了六个具有代表性的元件进行封装,结果表明采用 DIW 进行封装均无流挂且涂覆完整,所有元器件的引脚均实现完整封装,达到期望的选择性、可控制性等需求,理论体积与实际体积的误差低于 2.0%,满足 MEMS 含能器件的高精度、微尺度的封装需求。

对于封装材料的直写技术,目前国内外的相关研究较少,但这是制备 MEMS 含能器件重要一环,对于实现火工品的批量化、无人化生产具有重要意义,随着科研人员们对直写技术和 MEMS 含能器件的深入研究,这一问题或将成为新的研究热点。

5 总结与展望

直写技术作为新一代快速成型技术,具有操作简单、成型速度快、制备精度高、无人化操作等优点,在 MEMS 含能器件的快速和一体化制备中有重要的应用价值。针对国内外目前的研究现状, MEMS 直写技术存在的问题与预期的解决办法如下:

通常认为在装药室 1 mm 以下的含能器件适合采用直写技术装药。由于 MDW 对高粘度悬浊液适应性好,是 MEMS 含能器件首选的装药技术。利用 MDW 装药的点火药、传爆药大多可实现稳定可靠的点火或传爆,但是这些含能油墨或多或少仍然存在稳定性差、存放时间短等问题,故研制稳定的含能油墨是未来需要解决的一个关键问题。此外,猛炸药的直写技术仍

是目前的技术难点,主要在于油墨的固含量较低,导致装药密度不够,难以形成有效爆轰,研制高固含量的含能油墨也是需要解决的关键问题之一。综合来看,新兴的 Viton 与 EC/NC 复合的乳液型粘结剂既提高了油墨的固含量与稳定性,同时又不会降低油墨的发火能量,有望解决上述问题。

目前 MEMS 发火电路及换能元的首选墨水依然是银油墨,但因烧结温度高、价格高昂限制了其发展和应用。制备低温烧结的新型纳米银墨水仍是当前的研究重点。此外,近些年兴起的复合金属墨水(如纳米铜/银油墨)是纳米银墨水的理想代替品,也是发火电路的一个研究方向。对于 MEMS 含能器件的换能元,其本质上也属于发火电路的一部分,但对直写精度要求较高。因此未来应加大对直写精度的影响因素与规律的探究,目前看来基于泵压驱动式的 *n*-Scrypt 直写技术有望解决这一问题。

随着武器系统的轻量化发展, MEMS 含能器件的微型化、集成化的优势越发明显,采用直写技术对微尺度装药已成为研究热点。此外,对于利用直写技术制备 MEMS 含能器件的发火电路、换能元以及封装材料等研究也已陆续开展。综合来看,直写技术的发展速度很快,有望在不远的将来实现在 MEMS 含能器件的工程化应用,从而推动火工品技术的跨越式发展。

参考文献:

- [1] Pezous H, Rossi C, Sanchez M, et al. Integration of a MEMS based safe arm and fire device[J]. *Sensors and Actuators A: physical*, 2010, 159(2): 157-167.
- [2] Hu T, Zhao Y, Zhao Y, et al. Integration design of a MEMS based fuze[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 268: 193-200.
- [3] Li M, Hu T. Research status and development trend of MEMS S&A devices: A review[J]. *Defence Technology*, 2020.
- [4] 沈瑞琪, 叶迎华, 戴实之. 数字化火工技术的概念和应用[J]. *火工品*, 2000(2): 36-38.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, DAI Shi-zhi. The concept and application of digital pyrotechnics technology [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2000(2): 36-38.
- [5] 褚恩义, 贺爱锋, 任西, 等. 火工品集成技术的发展机遇与途径[J]. *含能材料*, 2015, 23(3): 205-207.
CHU En-yi, HE Ai-Feng, Ren Xi, et al. Development Opportunities and Ways of Initiating Explosive Product Integration Technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 205-207.
- [6] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2013
YE Ying-hua. Initiating explosive device technology [M]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2013
- [7] Zhang L, Zhang F, Wang Y, et al. In-situ preparation of copper azide by direct ink writing [J]. *Materials Letters*, 2019, 238: 130-133.

- [8] Xu C, An C, Li Q, et al. Preparation and Performance of Pentaerythrite Tetranitrate-Based Composites by Direct Ink Writing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43 (11): 1149–1156.
- [9] Zhai L, Bi F, Luo Y, et al. Exploring the highly dense energetic materials via regiochemical modulation: A comparative study of two fluorodinitromethyl-functionalized herringbone trifuroxans [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123573.
- [10] Fleck T J, Murray A K, Gunduz I E, et al. Additive manufacturing of multifunctional reactive materials [J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 17: 176–182.
- [11] Hanafi S, Trache D, He W, et al. Catalytic effect of 2D-layered energetic hybrid crystals on the thermal decomposition of 3-nitro-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 692: 178747.
- [12] Ihnen A, Lee W. Inkjet Printing of Nanocomposite High-Explosive Materials for Direct Write Fuzing [C]//The 54th Fuze Actuators: A. Physical. 2005 (2).
- [13] 管梦茹, 黄玲. 含能材料3D打印挤出模拟及安全性分析 [J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(5): 156–160.
GUAN Meng-ru. HUANG Leng. 3D printing extrusion simulation and safety analysis of energetic materials [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2020, 41(5): 156–160.
- [14] 姚艺龙. 纳米CL-20含能墨水配方设计、直写规律及传爆性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
YAO Yi-long. Nano-CL-20 energetic ink formulation design, direct writing law and research on explosion transfer performance [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [15] Physics, Researchers' Work from School of Physics and Electronics Focuses on Physics ('in-situ' Ink-jet Printed Fe-doped Mgo Thin Films With Tunable Ferromagnetism) [J]. *News of Science*, 2020.
- [16] WANG Xin-chang, YE Zhi-zhen, ZHAO Bing-hui, Growth and optical properties of completely c-axis orientated LiNbO₃ films deposited by pulsed laser deposition [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142(12).
- [17] Parmod, Sunil S. Ink-Paper Interactions and Effect on Print Quality in Inkjet Printing [J]. *International Journal of Science, Engineering and Computer Technology*, 2017, 7(2).
- [18] CAI Zhi-xiang, Li Xiang-you, HU Qian-wu, et al. Study on thick-film PTC thermistor fabricated by micro-pen direct writing [J]. *Microelectronics Journal*, 2008, 39(12).
- [19] Brain F, Anne P, Phillip S, et al. Inkjet Printing of Nanocomposite High-Explosive Materials for Direct Write Fuzing [C]//54th Fuze Conference, 2010.5.
- [20] Wang J, Hu A, Persic J, et al. Thermal stability and reaction properties of passivated Al/CuO nano-thermite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(6).
- [21] Wang Yue-ting, Dai Ji, Xu Jian-bing, et al. Experimental and numerical investigations of the effect of charge density and scale on the heat transfer behavior of Al/CuO nano-thermite [J]. *Vacuum*, 2021, 184.
- [22] 张志毅. 溶胶凝胶法调控制备多孔新能源材料及其性能研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2016.
ZHANG Zhi-yi, Preparation and properties of porous new energy materials controlled by sol gel method [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2016.
- [23] 张晓婷. 用于喷墨打印快速成形技术的纳米铝热剂含能油墨研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
ZHANG Xiao-ting. Study on nano thermite energetic ink for ink jet printing rapid prototyping technology [D]. Nanjing: Nanjing University of science and technology, 2013.
- [24] 钱力. 应用于喷墨打印含能油墨的核壳结构铝热剂的制备研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
QIAN Li. Study on the preparation of core-shell structure pot heater for energetic ink-jet printing [D]. Nanjing: Nanjing University of science and technology, 2015.
- [25] 邹振游, 沈龙生, 叶迎华, 等. 纳米CuO的制备及其在微孔装药中的应用 [J]. 火工品, 2015 (2): 18–21.
ZOU Zhen-you, SHEN Long-sheng, YE Ying-hua, et al. Preparation of Nano-CuO and Its Application in Charge of the Microporous [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015 (2): 18–21.
- [26] Mao Yao-feng, Lin Zhong, Zhou Xu, et al. 3D Printing of Micro-Architected Al/CuO-Based Nanothermite for Enhanced Combustion Performance [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(12): 1900825.
- [27] Huebner J, Klaumuenzer M, Comet M, et al. Insights into combustion mechanisms of variable aluminum-based iron oxide/hydroxide nanothermites [J]. *Combustion and Flame*, 2017(181): 186–194.
- [28] Fuchs B E, Wilson A, Cook P, et al. Development, performance and use of direct write explosive inks [C]//Proc. 14th Int. Det. Symp. 2010.
- [29] 宋长坤, 安崇伟, 叶宝云, 等. 粒度对CL-20基炸药油墨临界传爆特性的影响 [J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1014–1018.
SONG Chang-kun, AN Chongwei, YE Baoyun, et al. Effect of particle size on the critical detonation propagation characteristics of CL-20 based explosive ink [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1014–1018.
- [30] 宋长坤. CL-20基炸药油墨设计及微笔直写成型技术研究 [D]. 太原: 中北大学, 2018.
SONG Chang-kun. The design of CL-20-based explosive ink and the research on micro-pen writing technology [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [31] 李千兵. 乳液型粘结体系/CL-20基炸药油墨的设计及应用基础研究 [D]. 太原: 中北大学, 2019.
LI Qian-bing. Basic research on design and application of emulsion based adhesive system /CL-20 based explosives ink [D]. Taiyuan: North Central University, 2019.
- [32] 孔胜, 安崇伟, 徐传豪, 等. CL-20基含能薄膜的微双喷直写成型与性能 [J]. 含能材料, 2020: 1–7.
KONG Sheng, AN Chong-wei, Xu Chuanhao, et al. Micro-double-jet direct writing molding and properties of CL-20-based energetic films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020: 1–7.
- [33] Staymates M E, Fletcher R, Verkouteren M, et al. The production of monodisperse explosive particles with piezo-electric inkjet printing technology [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015.
- [34] 王景龙. 3DP炸药油墨配方设计及制备技术 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
WANG Jing-long. 3DP explosive ink formulation design and preparation technology [D]. Taiyuan: North University of China, 2015.

- [35] XU Chuan-hao, AN Chong-wei, HE Yi-ning, et al. Direct ink writing of DNTF based composite with high performance[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018,43(8).
- [36] XU Chuan-hao, AN Chong-wei, LI Qian-bing, et al. Preparation and performance of pentaerythrite tetranitrate-based composites by direct ink writing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018,43(11).
- [37] 宋长坤, 安崇伟, 叶宝云, 等. 含能油墨微流动直写沉积三维数值模拟[J]. *火工品*, 2017(4):28-32.
SONG Chang-kun, AN Chong-wei, YE Bao-yun, et al. Three-dimensional numerical simulation of micro-flow direct writing deposition of energetic ink[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2017(4): 28-32.
- [38] Kim D, Moon J. Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, 8(11): J30.
- [39] Kumar V, Pammi S V N, Kollu P, Satyanarayana K V V, et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Boerhaavia diffusa plant extract and their anti bacterial activity[J]. *Industrial Crops & Products*, 2014,
- [40] Sim S, Lee Y, Kang H, et al. RF performance of ink-jet printed microstrip lines on rigid and flexible substrates[J]. *Microelectronic Engineering*, 2017,168.
- [41] Deng D, Feng S, Shi M, et al. In situ preparation of silver nanoparticles decorated graphene conductive ink for inkjet printing[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(20): 15411-15417.
- [42] Wu B, Zhang X, Huang B, et al. High-performance wireless ammonia gas sensors based on reduced graphene oxide and nano-silver ink hybrid material loaded on a patch antenna[J]. *Sensors*, 2017, 17(9): 2070.
- [43] Deng D, Chen Z, Hu Y, et al. Simple and green fabrication process of nano silver conductive ink and the application in frequency selective surface [J]. *Nanotechnology*, 2019, 31(10): 105705.
- [44] Meng F, Huang J, Cao T, et al. Multi-sensor feedback control for the flash sintering of printed nano-silver ink[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 53: 356-363.
- [45] Park S, Seo D, Lee J. Preparation of Pb-free silver paste containing nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313: 197-201.
- [46] Kosmala A, Wright R, Zhang Q, et al. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3): 1075-1080.
- [47] Liu J, Li X, Zeng X. Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494(1-2): 84-87.
- [48] Li H, Zhu X, Li Z, et al. Preparation of nano silver paste and applications in transparent electrodes via electric-field driven micro-scale 3D printing[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 107.
- [49] Park B K, Kim D, Jeong S, et al. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(19): 7706-7711.
- [50] 李健. 纳米铜导电油墨工艺及应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
LI Jian. Study on process and application of nano copper conductive ink [D]. Wuhan: Huazhong University of science and technology, 2012.
- [51] Tan S, Zu X, Yi G, et al. Synthesis of highly environmental stable copper-silver core-shell nanoparticles for direct writing flexible electronics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(21): 15899-15906.
- [52] Oh Y S, Choi H, Lee J, et al. Temperature-controlled direct imprinting of Ag ionic ink: flexible metal grid transparent conductors with enhanced electromechanical durability[J]. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 1-9.
- [53] Bei Y, Cheng H, Zu M. Research Status and Prospects of Particle-Free Silver Conductive Ink [J]. *MS&E*, 2018, 394(4): 042060.
- [54] 梁智昊, 王小妹, 伍雪芬. 导电喷墨墨水研究进展[J]. *化工新材料*, 2019,47(7):40-45.
LIANG Zhi-hao, WANG Xiao-mei, WU Xue-fen. Research progress of conductive ink jet ink [J]. *New chemical materials*, 2019,47(7): 40-45
- [55] Lee C, Kim N R, Koo J, et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(45): 455601.
- [56] Pajor-Świerzy A, Farraj Y, Kamyshny A, et al. Air stable copper-silver core-shell submicron particles: Synthesis and conductive ink formulation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 521: 272-280.
- [57] 张彬, 褚恩义, 任炜, 等. MEMS 火工品换能元的研究进展[J]. *含能材料*, 2017, 25(5): 428-436.
ZHANG Bin, CHU En-yi, Ren Wei, et al. Research Progress in Energy Conversion Components for MEMS Initiating Explosive Device [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 428-436.
- [58] 解瑞珍, 任小明, 王可暄, 等. Ni-Cr 薄膜换能元刻蚀工艺研究 [J]. *火工品*, 2010(6): 20-22.
XIE Rui-zhen, REN Xiao-ming, WANG Ke-xuan, et al. Study on etching techniques of Ni-Cr film firing resistor[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010(6): 20-22.
- [59] Pennarun P, Rossi C, Estève D, et al. Design, fabrication and characterization of a MEMS safe pyrotechnical igniter integrating arming, disarming and sterilization functions[J]. *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2005,16(1):3591-3594.
- [60] 徐超, 李兆泽, 万红, 等. MEMS 固体微推进器中 Cr 薄膜点火电阻的研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 19(5): 1411-1414.
XU Chao, LI Zhao-ze, WAN Hong, et al. Study on Cr film ignition resistance in MEMS solid micro thruster [J]. *Journal of sensor technology*, 2006, 19(5): 1411-1414.
- [61] XU Chao, LI Zhao-ze, WAN Hong, et al. Research on the Cr membrane igniting resistance in MEMS solid propellant micro-thruster [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(5): 1411-1414.
- [62] 朱朋, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 铝-氧化铜复合薄膜化学反应性能 [J]. *含能材料*, 2010, 18(4): 427-430.
ZHU Peng, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Chemical reaction property of Al/CuO multilayer films[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 427-430.
- [63] Zunino III J L, Schmidt D P, Petrock A M, et al. Inkjet printed devices for armament applications [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(2): 542-545.
- [64] 鲜飞, 刘江涛, 易亚军, 等. 电子制造业中的三防涂覆技术[J].

- 电子工艺技术, 2015, 36(5):278-280.
- XIAN Fei, LIU Jiang-tao, YI Ya-jun, et al. Three proofing coating technology in electronic manufacturing industry [J]. *Electronics Process Technology*, 2015, 36(5): 278-280.
- [65] 李立彦. MEMS封装技术及其发展趋势[J]. 中国高新区, 2017 (15):14-15.
- LI Li-yan. MEMS packaging technology and its development trend [J]. *Science & Technology Industry Parks*, 2017 (15): 14-15.
- [66] Hoekstra T. Packaging for mems transducers: US15/317,004 [P], 2017-5-4.
- [67] Wang X, Zhou J, Yang W, et al. Warpage optimization and influence factors analysis of 3D printing personalized JJY tablets[J]. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2020, 46 (3): 388-394.
- [68] Rahim K, Mian A. A review on laser processing in electronic and MEMS packaging [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2017, 139(3).
- [69] Yu C H, Yee K C. MEMS Packages and Methods of Manufacture Thereof: US15/979,045[P], 2018-9-13.
- [70] 刘训, 杨建飞, 邱鑫, 等. 基于数字微喷的电路板高精度封装方法研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2018, 18: 36-42.
- LIU Xun, YANG Jian-fei, QIU Xin, et al. Research on high precision packaging method of circuit board based on digital micro jet[J]. *Journal of Nanjing Normal University (Engineering Technology Edition)*, 2018, 18: 36-42.

Research Progress of Direct Writing Technology for MEMS Energetic Devices

HOU Xin-ru^{1,2,3}, CHEN Len-jian^{1,2,3}, WU Li-zhi^{1,2,3}, SHEN Rui-qi^{1,2,3}, YE Ying-hua^{1,2,3}

(1. *Nanjing University of Science and Technology, School of Chemical Engineering, Nanjing 210094, China*; 2. *Nanjing University of Science and Technology, Institute of Space Propulsion, Nanjing 210094, China*; 3. *Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of the MIIT, Nanjing 210094, China*)

Abstract: As a new generation of rapid prototyping technology, direct writing technology has the advantages of fast molding speed, good molding consistency, and high preparation accuracy. It has certain advantages in the preparation of MEMS energetic devices. In this paper, the common direct writing technologies of MEMS energetic devices were described. On this basis, according to the research status of direct writing technology in micro-nano energetic devices, the direct writing technologies used in micro-scale charges of MEMS energetic devices, ignition circuit and transducer element, and packaging materials were summarized. The future research directions were proposed: preparing energetic ink with high solid content and stable performance, increasing the charge density of energetic ink, preparing silver ink circuit with low sintering temperature, and at the same time developing direct writing technology for MEMS energetic device transducers and packaging materials, exploring the influencing factors and laws of direct writing accuracy, breaking through the application bottleneck of direct writing technology, and promoting the progress of engineering application of this technology.

Key words: direct writing technology; MEMS energetic device; energetic ink; metal ink

CLC number: TJ45

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020311

(责编:姜梅)