

## 功能高分子材料在柔性电子领域研究进展

王志勇, 汪 韬, 庄梦迪, 徐航勋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 柔性电子是基于柔性有机/无机功能材料、柔性/可延展基底并结合相应加工工艺得到的新型电子器件。与传统电子器件刚且硬的缺陷相比, 柔性电子优秀的力学性能(柔性化和可拉伸等)使其更加适用于可穿戴电子、人机交互、软体机器人等尖端电子领域。自柔性电子起始阶段, 高分子材料就被视为实现柔性电子技术走向应用的关键材料, 例如柔性高分子基底材料、高分子界面改性材料、柔性高分子功能材料等。借助于高分子材料的优秀性能, 半导体技术突破了传统材料的限制, 实现了电子器件的柔性化, 而且极大地拓展了柔性电子在生物医学、柔性显示屏、能量存储与转换器件以及人机交互等领域的应用。然而随着柔性电子技术的不断发展, 现有的技术水平已经不能满足应用领域的苛刻需求, 亟需在功能材料研究上获得突破。目前, 研发用于柔性电子的新型功能高分子材料被视为解决这一问题的突破点之一。因此, 本文基于本课题组的相关工作, 综述了近期功能高分子材料在柔性电子领域的相关研究进展, 基于柔性电子器件的组成角度以及加工工艺角度, 从柔性电子中的三种关键材料(柔性基底材料、界面改性材料、柔性功能材料)出发, 分析功能高分子材料在柔性电子领域的研究现状以及发展前景。

**关键词:** 柔性电子; 功能高分子材料; 柔性基底材料; 界面改性; 自修复

**中图分类号:** TN04; TQ317 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.11.003

**引用格式:** 王志勇, 汪韬, 庄梦迪, 等. 功能高分子材料在柔性电子领域研究进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(11): 878-891.

WANG Zhiyong, WANG Tao, ZHUANG Mengdi, et al. Research progress in developing functional polymers for flexible electronics[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(11): 878-891.

## Research progress in developing functional polymers for flexible electronics

WANG Zhiyong, WANG Tao, ZHUANG Mengdi, XU Hangxun

(Department of Polymer Science and Engineering, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry,

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**收稿日期:** 2019-04-23; **修回日期:** 2019-05-20

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划(2015CB351903)和国家自然科学基金(21875235)资助。

**作者简介:** 王志勇, 男, 1994年生, 硕士, 研究方向: 功能高分子材料. E-mail: wzy520@mail.ustc.edu.cn

**通讯作者:** 徐航勋, 教授, 博士生导师. 2006年于中国科学技术大学获学士学位, 2011年于美国伊利诺伊大学香槟分校化学系获材料化学博士学位, 之后在伊利诺伊大学香槟分校材料科学与工程系从事博士后研究, 主要从事功能高分子材料以及柔性电子器件方面的研究, 基于功能高分子可控合成、组装与高分子物理化学基本原理, 围绕功能高分子材料的设计、合成与应用开展系统科研工作. 至今作为通讯作者在 Journal of the American Chemical Society, Advanced Materials, Angewandte Chemie International Edition, Nano Letters, ACS Macro Letters 等学术期刊上发表学术论文 40 多篇, 其中多篇论文入选 ESI “Highly Cited Papers”, 同时多篇学术论文被新闻媒体报道(包括 Science 网站). 近 5 年论文他引超过 1800 次, 并在国内外多个学术会议做邀请报告. E-mail: hxu@ustc.edu.cn.



**Abstract:** As an emerging technology, flexible electronics is fabricated by integrating flexible organic/inorganic functional materials and flexible substrates using unconventional manufacturing techniques. Compared to conventional electronics, flexible electronics are more compatible for advanced applications such as wearable electronics, human-machine interfaces and soft robotics due to their exceptional mechanical performance. Soft polymers play a crucial role in fabricating flexible electronics. They can be widely used as flexible substrates, functional components, and interfacial modification materials. In certain cases, the intrinsic properties of functional polymers determine the ultimate performance or specific applications of flexible electronics were summarized. In this paper, recent progress in developing functional polymers for flexible electronics was summarized. Based on the essential roles of polymers that can serve in fabricating flexible electronics, a detailed discussion was given on the design and synthesis of polymer materials for use as flexible substrates, interfacial modification materials, and flexible functional components. In addition, prospects on developing functional polymer materials for future developments of flexible electronics were also provided.

**Key words:** flexible electronics; functional polymer material; flexible substrate; interface engineering; self-healing

## 0 引言

21 世纪是电子信息技术时代,电子技术的高速发展彻底改变了人类社会的生活、工作方式.传统电子器件作为现有电子技术的发展基础,从材料角度来说,主要组成是硅基等无机半导体材料以及硬质高分子绝缘基底材料.现阶段乃至今后数十年,可穿戴电子<sup>[1]</sup>、人机交互系统<sup>[2-3]</sup>以及软体机器人<sup>[4-5]</sup>等先进电子技术被视为未来电子技术的新兴发展方向.随着电子技术的不断发展,对电子器件材料提出了新的要求,特别是材料的柔性化/可延展需求<sup>[6]</sup>.显而易见的是,传统电子技术虽然已经发展成熟,器件性能优异,但是由于材料限制,传统电子器件的柔韧性以及可延展性非常有限,无法满足未来电子领域的柔性化发展需求.为实现电子技术的柔性化发展,柔性电子应运而生.简而言之,柔性电子就是将有机/无机电子器件通过新的加工技术制作在柔性/可延展基底上.柔性电子材料通过柔性化技术实现了电子器件的柔性化,改进并克服了传统电子器件中硅基、锗基材料刚性、易碎等缺点<sup>[7]</sup>.相对于传统刚性电子器件,柔性电子器件由于其适用性、便携性以及舒适性等方面的优势,被视为推动电子技术发展的关键点,成为近年来学术界与工业界研究的热点之一.迄今为止,柔性电子已经在生物医疗<sup>[8]</sup>、柔性显示屏<sup>[9]</sup>、能量存储与转换器件<sup>[10]</sup>以及人机交互<sup>[11]</sup>等领域展示出了广阔的潜在应用前景(如图1).

由于传统商业化无机半导体材料优秀且成熟的电学性能,柔性电子的发展初始阶段主要集中于研

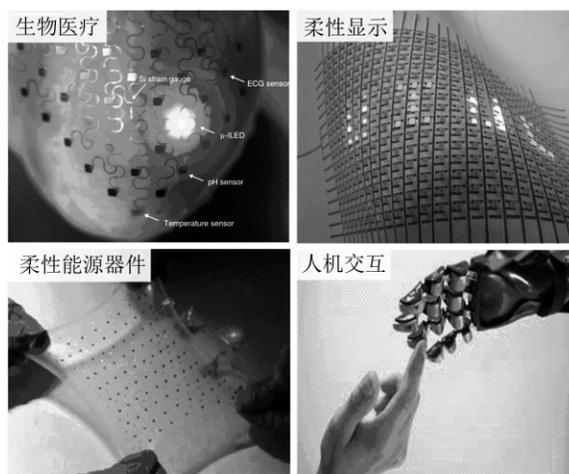


图 1 柔性电子的潜在应用<sup>[8-11]</sup>

Fig.1 Potential applications of flexible electronics<sup>[8-11]</sup>

究如何实现传统无机半导体器件的柔性化,其中的关键技术是实现器件材料的薄膜化.Rogers 等<sup>[12]</sup>将电子线路(256 个晶体管、1  $\mu\text{m}$  的分辨率)沉积在聚对苯二甲酸乙二醇酯柔性基底上,开发出性能稳定的柔性电子纸基显示器.该器件整体厚度大约在 1 mm,并且在多次机械弯曲下,显示器的性能基本不发生改变.类似的,Gelinck 等<sup>[13]</sup>将有机晶体管集成在 25  $\mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺柔性基底上,器件在弯曲半径 1 cm 情况下,晶体管性能不会发生显著下降.

然而,可弯曲电子器件依然难以满足实际应用需求,如何实现电子器件可延展化成为柔性电子领域研究的挑战.目前实现柔性电子可延展化从技术角度可以分为两种方法.一种是基于薄膜化半导体结合几何结构的设计以实现可拉伸性.Khang 等<sup>[14]</sup>

首次利用预拉伸策略来实现电子器件的可延展性,将硅薄膜置于设计了固定粘合点的预拉伸聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性基底上,通过缓慢释放弹性基底的预应变,在硅薄膜上产生压缩力,固定粘合点处的硅薄膜位置维持不变,没有固定处的硅薄膜则出现波纹状的屈曲,从而获取延展性达到 20% 的硅薄膜器件,如图 2(a)。同样的,通过拉伸蒸镀在聚氨酯(PU)基底上的金属薄膜构筑裂纹结构,也可以实现 20% 左右的拉伸性能,并保持器件的稳定性<sup>[15]</sup>(图 2(b))。然而这两种方法实现的可拉伸程度有限,而且只能实现单向拉伸,难以满足苛刻的应用条件。Kim 等<sup>[16]</sup>通过巧妙的岛桥结构设计,实现了器件的双向拉伸能力(图 2(c)),并且拉伸程度可达 140%,然而此结构对器件空间条件要求严格,并且需要复杂的可控粘合技术。Fan 等<sup>[17]</sup>则通过蛇形导线结构实现了器件优秀的可拉伸能力,并且研究分析了多种蛇形线结构对器件可拉伸能力的影响,其优秀的力学性能使其可贴附人体皮肤表面,在皮肤的形变下依然保持器件性能稳定(图 2(d))。

迄今为止,通过结构设计实现器件的可拉伸性已经取得了非常多的成就,然而此方法工艺复杂、成本高昂、效率较低,限制了其实际规模化应用。为突破这一瓶颈,另一种实现器件可延展性的方法是制备本征可延展的功能材料。其中最简单直接的方法是将弹性体与导电物质物理混合,通过在弹性基底中构筑导电通路实现可拉伸电路。如 Matsuhisa 等<sup>[18]</sup>通过构筑纳米银片、表面活性剂以及氟橡胶复

合体系,得到了一种可印刷弹性导体。在银纳米片含量约为 30% 时,该弹性导体的初始电导率可达  $6.168 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,而且拉伸至 400% 时,仍可维持  $935 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的电导率(图 3(a))。在这一体系中,弹性体和导电物质的选择对实现材料的拉伸性能非常重要,由于无机导电物质本身的柔性缺陷,导致此方法获取的可拉伸材料在高拉伸率下稳定性较差。而另一种方法则是通过物理化学作用直接实现功能材料本身的可延展性,再通过结合柔性基体材料实现整体器件的可延展性,同时保证稳定性。Xu 等<sup>[19]</sup>通过纳米限域效应首先实现了有机半导体的本征可拉伸性,然后结合苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)基体材料实现了器件的可延展性。在拉伸到 100% 时,此材料的电子迁移率依然大于  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图 3(b))。

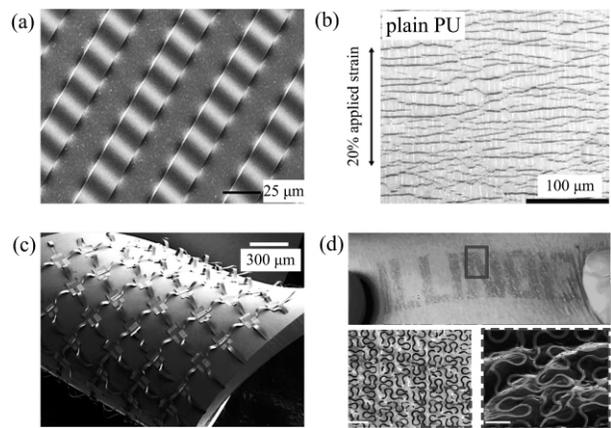


图 2 基于可延展力学结构的柔性电子设计<sup>[14-17]</sup>

Fig.2 Flexible electronics based on stretchable mechanical designs<sup>[14-17]</sup>

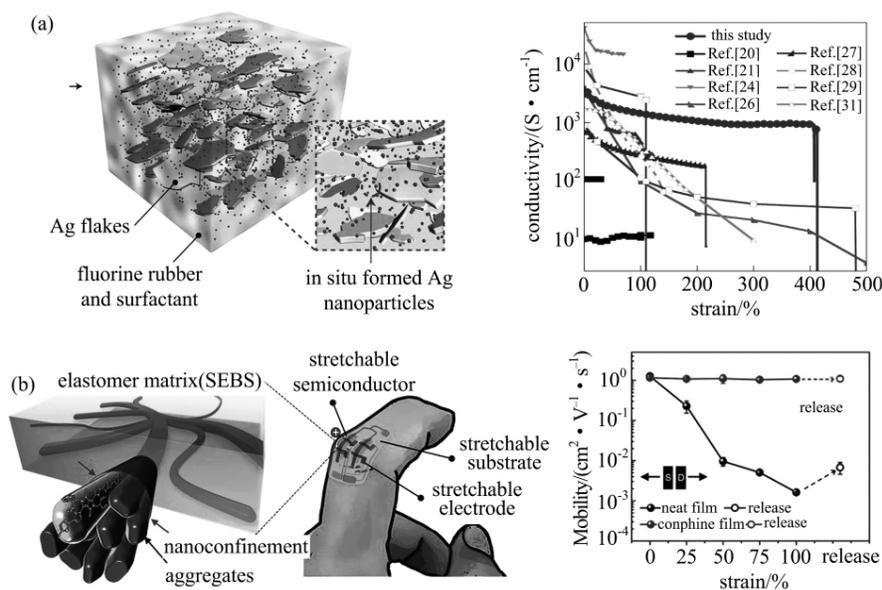


图 3 基于本征可拉伸材料的可延展柔性导体与半导体<sup>[18-19]</sup>

Fig.3 Stretchable and flexible conductors and semiconductors based on intrinsically stretchable materials<sup>[18-19]</sup>

综上所述,柔性电子技术中功能高分子材料是关键的组成部分.功能高分子材料在柔性电子器件中主要有三个功能:柔性高分子基底材料、高分子界面改性材料以及柔性高分子功能材料<sup>[20]</sup>(图 4).

(I)柔性高分子基底材料一般具有易加工、柔性/可延展性、模量适合以及绝缘等力学和电学性能,常见的有聚酰亚胺、聚酯和硅橡胶等<sup>[21-23]</sup>.然而这些材料在使用过程中仍然有其局限性,如一旦加工完成就无法再改变形状、难以降解等.目前柔性基底材料的主要作用仅仅是作为器件基底,而实现基底材料的智能化、功能化将极大地扩展柔性电子的应用领域.

(II)常规的基底材料与功能材料之间由于模量不匹配会引起界面缺陷问题,导致器件在实际使用中发生剥落与损坏<sup>[24]</sup>.为解决这一问题,需要通过界面改性材料来改进功能材料和基底材料之间的兼容性,以提升整体器件的操作稳定性和耐久性.目前,界面改性材料主要由一些黏附材料(如丙烯酸基、聚氨酯基、蛋白质基、多糖基、多巴胺基等)组成<sup>[25-27]</sup>.然而现有的黏附材料还存在性能较差、功能单一、价格昂贵等缺点,如何制备合成适用能力强、价格低廉的黏附材料被视为柔性电子应用的一大难点.

(III)柔性功能材料是柔性电子器件中用于传感、信息传递等的关键材料,大多由具有电学性质的材料组成,如无机导电材料(金属基、碳基材料等)、有机导电材料(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)以及一些光电材料等<sup>[28-31]</sup>.由于这些材料本身的刚性性质,如何从物理化学角度改性,从而赋予此类材料柔性以及可延展性是此领域的研究重点.

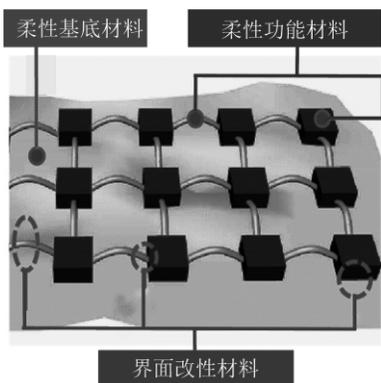


图 4 柔性电子的材料分类<sup>[20]</sup>

Fig.4 Material classification of flexible electronics<sup>[20]</sup>

本文主要基于本课题组的相关工作,并且根据功能高分子材料在柔性电子中的应用,即柔性高

分子基底材料、高分子界面改性材料和柔性高分子功能材料,综述了近期关于功能高分子材料在柔性电子方面应用的若干研究进展,并阐述了对应的发展前景和方向.

## 1 柔性基底材料

与传统基于玻璃片、石英片以及硅片等刚性材料的基底相比,柔性基底有着优秀的力学柔性以及延展性、良好的稳定性、便于携带与运输等优点.柔性基底材料主要是高分子聚合物材料,常见的有聚酰亚胺、聚酯和硅橡胶等.柔性基底材料在电子器件的柔性化、可延展化过程中有着非常重要的作用.如 Moon 等<sup>[32]</sup>将砷化镓薄膜太阳能电池制备在 125  $\mu\text{m}$  厚的柔性基底上,从而赋予整体器件弯曲性能; Xu 等<sup>[33]</sup>在柔性硅基底上制备了锂离子电池,由于器件的自相似蜿蜒桥结构以及硅橡胶基底的高弹性,从而实现了整体器件高达 300% 的延展率.尽管如此,随着柔性电子技术的不断发展,传统柔性基底材料功能单一、拉伸性能不足等问题使其很难满足越来越严苛的使用要求.

### 1.1 功能化柔性基底材料

为解决传统柔性基底力学性能不足、功能单一的缺陷,基于功能高分子材料的新型柔性基底材料被不断发掘、研究和应用.如 Cao 等<sup>[34]</sup>通过尿素与胺封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)反应,合成了具有脲官能团的 PDMS 柔性基底.实验证明,由于多氢键相互作用,该柔性基底展现出极高的断裂伸长率(最高可达 5 600%)、自愈和性能(环境温度 2 h 可恢复初始机械强度)以及气体分离性能;Lai 等<sup>[35]</sup>将锌络合物引入到 PDMS 弹性体中,制备出一种高拉伸性(2 400%)同时具有高韧性( $29.3\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )的柔性基底材料;Li 等<sup>[36]</sup>成功制备了多柠檬酸/多肽基柔性基底,该柔性基底拥有 300% 的伸长率,同时具有优异的抗菌性能以及生物相容性(包括细胞相容性以及血液相容性).可见,功能高分子材料的不断发展极大地扩展了柔性电子的应用领域.

### 1.2 可降解柔性基底材料

然而柔性电子在实际应用中依然面临着诸多问题与挑战.随着电子器件的大规模应用,电子污染问题不可避免<sup>[37-38]</sup>.通过功能化柔性基底材料实现柔性电子器件的可控降解,将极大地提升柔性电子的环境友好性,并且扩展柔性电子在生物电子、智能电子等领域的应用.因此,为解决这一科学难题,基于功能高分子材料开发出来的柔性可降解基底材料成

为近年来柔性电子领域研究的重点之一。目前广泛应用于可降解基底材料的功能高分子根据材料特性可以分为三类<sup>[39]</sup>:①天然高分子;②水溶性高分子;③亚稳态高分子。

众所周知,天然高分子材料具有优秀的可降解能力,如纤维素、蚕丝蛋白等自然材料,而且天然高分子优秀的电学和力学特性使其在可降解柔性电子领域有着得天独厚的优势。Rogers 课题组<sup>[40]</sup>使用现代柔性电子制造技术,在蚕丝蛋白柔性基底上集成了大量的电子元器件,如天线、晶体管、电阻器、环形振荡器等,可在去离子水中 10 min 后大部分完成降解(图 5(a)).并且由于所有材料均具有水溶性和生物相容性,该柔性器件被植入小鼠皮下 3 周后基本降解完全;另外,Jung 和 Daniele 等<sup>[41-42]</sup>的工作,证明了纤维素基柔性基底也可展现出优异的降解能力,然而天然高分子降解性能的可控程度较低、降解速率较慢限制了其进一步发展。

和天然高分子类似,水溶性高分子由于主链上大量的亲水基团,使其可以在水中溶胀、分散以及溶解。典型的水溶性高分子包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)、聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)等<sup>[43-44]</sup>。Jin 等<sup>[45]</sup>将单壁碳纳米管基场效应晶体管(FET)在

30  $\mu\text{m}$  的柔性聚乙烯醇基底上集成,实验发现,柔性器件在浸入去离子水后,迅速膨胀并立即开始溶解,30 min 后完全降解,并且通过调节聚乙烯醇的聚合度以及溶液温度可实现对降解速率的控制;Hwang 等<sup>[46]</sup>将传感器件放置在柔性乳酸-羟基乙酸共聚物基底上,并且通过控制材料配比,实现柔性基底降解速度的可调节性。如图 5(b)所示,在磷酸盐缓冲溶液中,该基底在 2 d 以内就可完成降解。

与上述的天然高分子、水溶性高分子不同,亚稳态高分子材料的降解是一种快速降解反应,通常需要在特定的外界刺激(如温度、光、湿度等)下进行。Hernandez 等<sup>[47]</sup>使用对酸非常敏感的环状聚邻苯二醛高分子体系为柔性基底材料,并且在其中引入可在紫外照射下产生酸的 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪(MBTT)。由于聚邻苯二醛遇酸后,主链的缩醛发生断裂,因此该柔性基底在紫外光作用下可快速降解(约 4 h)(图 5(c))。

尽管如此,现有的可降解柔性基底材料仍然存在以下几大问题:①降解过程不可控,一旦发生降解,过程不可终止;②降解条件严苛,一般需要额外提供水、光、热等外界条件,难以实现远程控制智能化降解;③一般只能实现器件损毁,难以实现器件整体的降解。

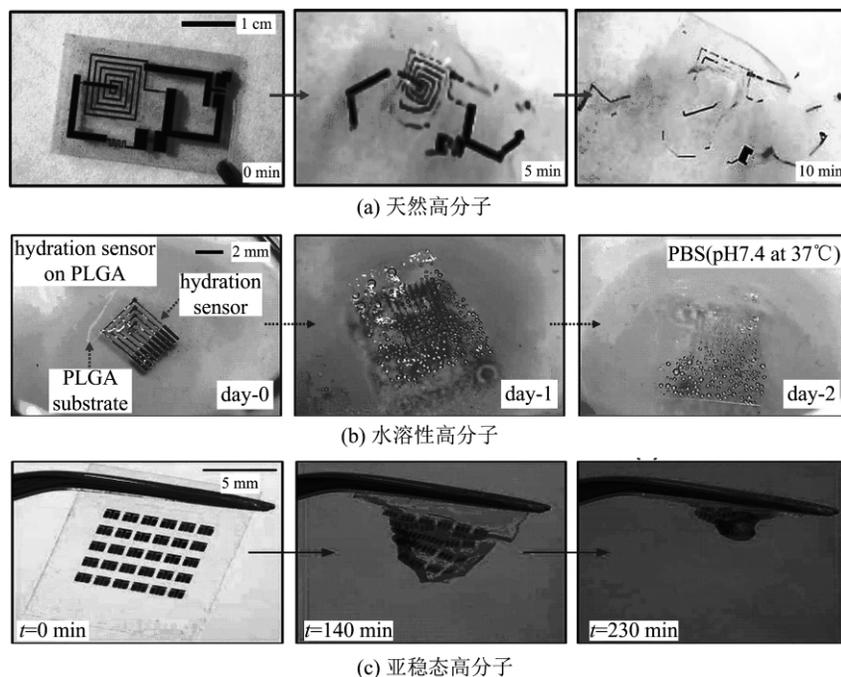


图 5 用于可降解基底材料的功能高分子材料<sup>[40,46-47]</sup>

Fig.5 Functional polymer materials serving as degradable substrates<sup>[40,46-47]</sup>

针对上述问题,本课题组<sup>[48]</sup>设计了对环境湿度敏感的聚酸酐高分子材料,以此为基底材料集成了多种柔性电子器件,并成功实现了可控降解.具体地,以 4-戊烯酐为主要原料,通过光引发迈克尔加成聚合反应,成功制备了可与环境水分子发生反应

的聚酸酐衬底(图 6 (a)).制备的薄膜放置在湿度较低的空气中可以保持器件的稳定运行,而在一定湿度下材料中含有的酸酐结构会断裂降解,转变为黏性液体(图 6 (b)).

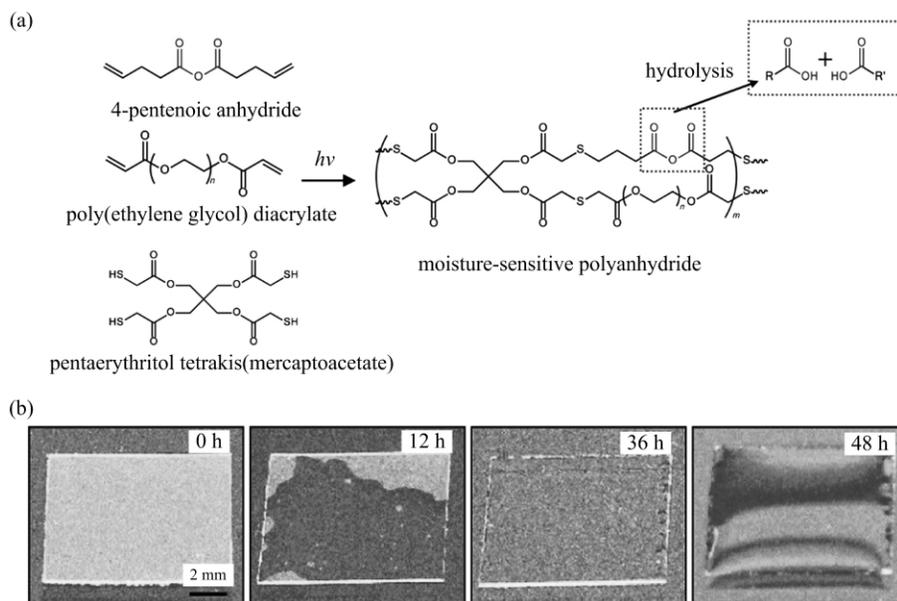


图 6 聚酸酐高分子柔性基底的合成及其湿度响应降解性能<sup>[48]</sup>

Fig.6 Synthesis and degradation performance of the moisture-sensitive polyanhydride substrate<sup>[48]</sup>

值得注意的是,在酸酐官能团与水分子反应后,会产生小分子有机酸,从而可以腐蚀降解衬底表面的无机电子材料,其机理如图 7(a)所示.为验证此机理的实际应用性能,金属铜、半导体铟镓锌氧化物(IGZO)和绝缘介质材料氧化镁(MgO)被成功沉积在聚酸酐柔性基底上,图 7(b~d)展示了在环境相对湿度为 75%左右时,铜、IGZO、MgO 薄膜(500  $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ ,厚 50 nm)溶解过程中的光学图像,上述所有材料在 5 d 左右都能完全降解.聚酸酐基底的水解,及由此产生的有机酸的量可以通过环境条件来调节(即调控湿度),因此可以简单方便地控制电子原材料的溶解动力学.

进一步地,本课题组通过工程加工,在聚酸酐基底上成功集成了诸如电阻器、天线等无源电子元件,电极导线为金属铜、镍或铝材料,通过检测电阻、天线信号等参数,证明了基于聚酸酐基底制备的集成电子器件能够展现出优异的降解特性,并且在降解过程中材料的性能不会整体失效(图 8(a~b)).另外还研究了有源器件的降解过程,如晶体管、反相器等.同样的,通过检测电子器件的电流电压特性和传输曲线实测谱图(晶体管)、电压传输曲线与增益和输出电压(反相器),进一步证明,该聚酸酐基底制备的

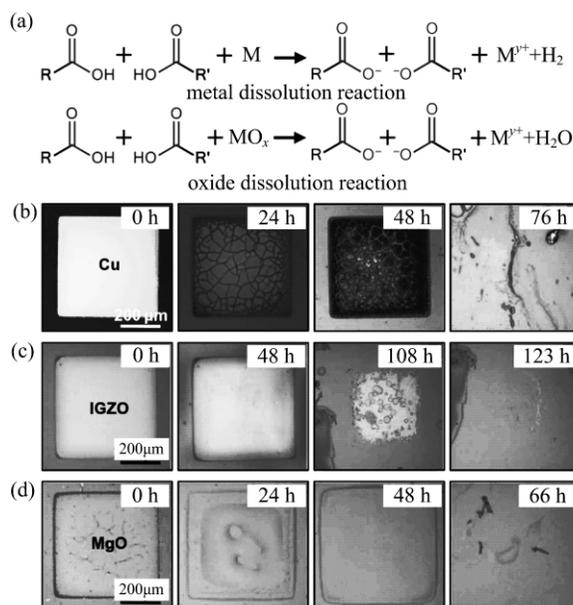


图 7 可降解电子器件构筑过程中核心材料的溶解动力学<sup>[48]</sup>

Fig.7 Dissolution kinetics of core materials used in the moisture-triggered degradable devices<sup>[48]</sup>

有源电子器件的降解过程依然可以很好地被调节,并且不会使电路在降解过程中整体失效,如图 8(c~d).由于环境湿度可调,在水分触发的降解过程中,

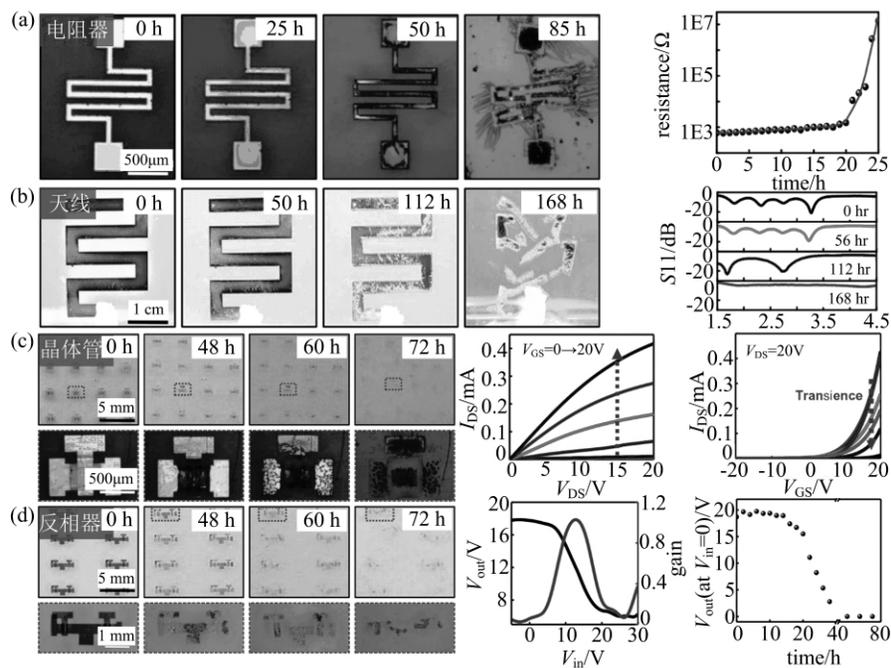


图 8 聚酸酐柔性基底上有源/无源电子器件的降解过程<sup>[48]</sup>

Fig.8 Degradation of active/passive devices on the polyanhydride substrate<sup>[48]</sup>

水解反应发生在聚酸酐柔性基底材料的表面,不会产生多余的应力,因此电路可以继续保持工作状态,不会使柔性电子电路整体失效;同时降解时间可以调节至几天、几周甚至更长的时间.至此,实验证明,利用环境水分子触发电子器件的降解设计策略是完全可行的,并实现了降解过程的可控性.基于此设计理念,可以进一步开发出一些新型触发式的可降解电子器件,同时对未来干燥响应型和溶剂刺激型相结合的可降解电子器件的发展指明了方向.

## 2 界面改性材料

通常情况下,柔性基底材料与功能器件材料之间的模量是不匹配的,由此引发的界面应力使得柔性器件在持续工作时难以保持稳定性能.同时,在实际应用中,由于柔性器件在受到弯曲、扭转、拉伸等动作时,常常使柔性功能器件变形甚至剥离脱落,使得柔性器件难以长时间工作<sup>[24]</sup>.因此,界面不匹配引起的柔性器件稳定性与耐久性问题一直是此领域面临的巨大挑战.

为解决这一科学难题,研究者的重点集中在如何增强柔性基底材料与柔性功能材料之间的界面作用上.传统的界面增强手段有等离子处理、聚合物辅助金属沉积、布局策略等<sup>[49-51]</sup>,然而,这些方法往往需要复杂的仪器参与、步骤十分烦琐,并且处理的手段只适用有限的几种材料.因此,更为有效、简易的

界面增强策略亟待提出.

利用界面增强材料来解决柔性界面问题被证明是最有应用前景的方法之一.黏合材料按材料来源可分为合成黏合材料以及天然黏合材料.人工合成的黏合材料有聚氨酯、酚醛树脂、聚丙烯酸酯、合成橡胶、水凝胶等,通过一些化学键(共价键、离子键、氢键等)的作用达到黏附效果<sup>[25-27]</sup>.天然黏合材料取自于自然界中的物质,包括淀粉、蛋白质、生物碱基、贻贝等.其中,研究最多的体系就是贻贝材料.在海洋环境中,贻贝分泌出超强黏液,可以粘在包括高分子、木材、金属甚至岩石上,从而使其可在浮动的盐度、湿度、洋流中生存<sup>[52]</sup>.研究表明,其超强的黏合性能得益于黏液中的二羟基苯丙氨酸(多巴)含有的儿茶酚基团,这种基团可以与多种材料发生共价或非共价作用(氢键、堆积作用力或范德华力等)<sup>[53-55]</sup>.从自然界生物受启发,获取优秀的界面黏合剂,实现多种界面之间作用力改性被视为解决柔性电子界面问题的有效方法.

因此,合成拥有优异的多功能性以及黏合性能的仿生功能高分子材料将有助于极大减轻柔性器件和基底之间的模量不匹配问题.本课题组<sup>[56]</sup>受贻贝启发,成功制备了多巴胺甲基丙烯酸胺单体(DMA),并且与丙烯酸 2-甲氧基乙酯(MEA)进行自由基聚合,得到了含有儿茶酚基团的高分子聚合物(图 9).涂覆聚合物前后,PDMS、聚酰亚胺(PI)

以及聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 表面接触角均大幅下降, 表明此材料可以改进多种柔性基底表面的界面问题.

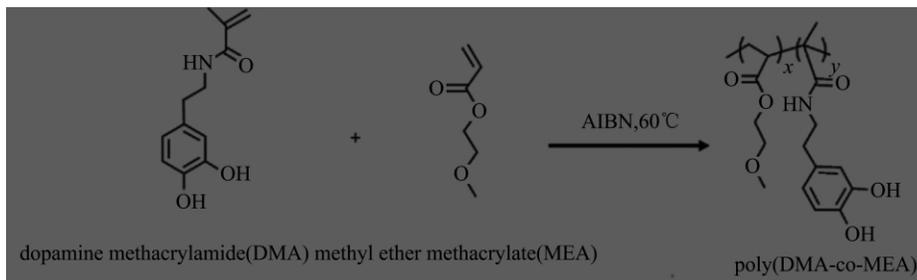


图 9 仿生贻贝黏合材料<sup>[56]</sup>

Fig.9 Bioinspired adhesive<sup>[56]</sup>

进一步地, 将仿生贻贝高分子聚合物涂布在不同基底 (织物、PET 以及 PI) 上, 然后用银墨或者碳墨丝网印刷导电图案. 通过稳定性测试结果表明, 涂覆界面改性材料的基底上 (织物、PET 以及 PI), 银墨 (图 10(a)) 或者碳墨 (图 10(b)) 的电路在 1 000

次弯曲试验中电阻基本保持不变; 而不涂覆界面材料的电路, 电阻会剧烈增加. 这表明此界面材料可用于改进多种基底材料和功能材料之间的界面问题, 有助于极大地提升柔性电子电路的稳定性.

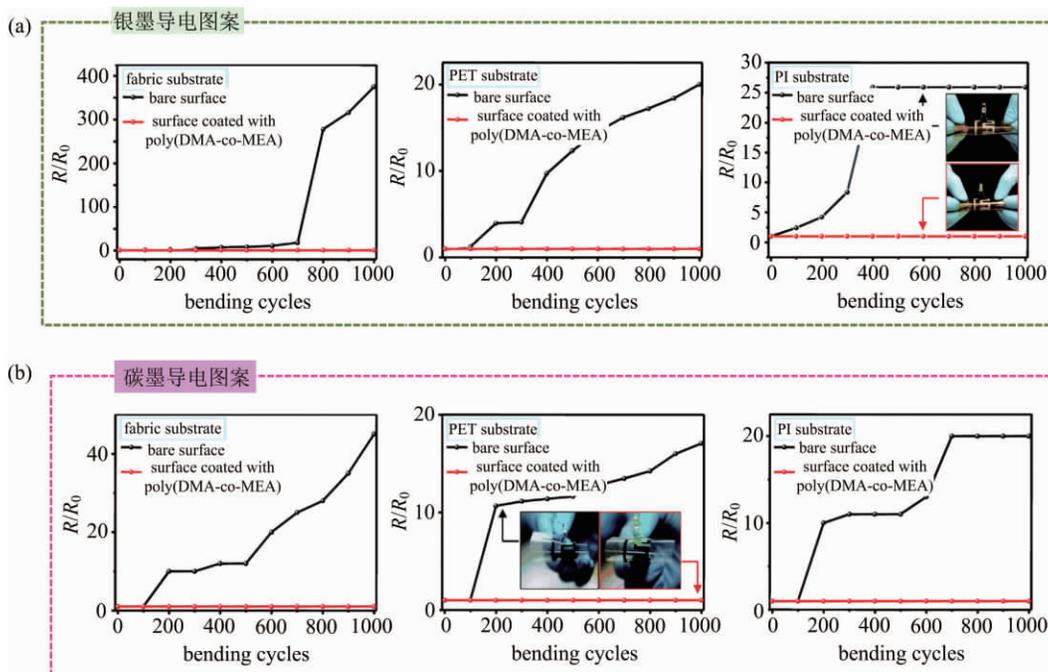


图 10 粘合材料对于导电图案的电学稳定性的影响<sup>[56]</sup>

Fig.10 Effects of the adhesive material to the electrical stability of conductive patterns<sup>[56]</sup>

同时, 在涂布以及不涂布仿生贻贝高分子聚合物基底 (织物、PET、PI 以及 PDMS) 上沉积银墨 (图 11(a)) 或者碳墨 (图 11(b)) 导电图案, 对其分别进行刮擦实验. 可见不涂布聚合物的基底会严重变形甚至出现裂纹; 涂布聚合物的导电图案则无明显影响. 这也有力证明了, 聚合物涂层的存在大大增强了导电图案与柔性基底之间的界面作用, 使得柔性电路具备了优异的抗刮擦能力, 柔性电路的耐久性得到了极大地提升.

基于分子结构设计, 开发出的新型多巴胺共聚合物在柔性基底材料与柔性功能材料之间有着明显的界面增强作用, 使得柔性电路展现出优异的弯曲稳定性和抗刮擦性能. 这种适用范围广、简便、低成本且具有普适性的柔性界面改性技术或者材料体系, 对制备高稳定性柔性器件具有重要的科学意义与实用价值, 将有希望扩展柔性电子在可穿戴设备、生物医疗、太阳能电池等领域的进一步应用.

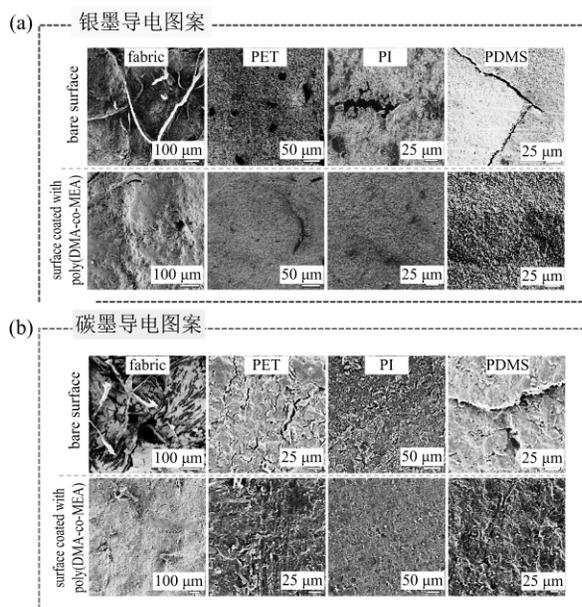


图 11 粘合材料对于导电图案的耐刮擦性的影响<sup>[56]</sup>

Fig.11 Effects of the adhesive material to the scratch resistance of conductive patterns<sup>[56]</sup>

### 3 柔性功能材料

虽然目前柔性电子已经取得了长足的进步和发展,然而柔性电子依然难以实现真正规模化应用,其中最主要的问题就是缺乏能够全方面满足柔性电子力学和电学需求的柔性功能材料.研究证明,在柔性电子器件的柔性化、可延展化以及功能化发展历程中,高分子功能材料起到了极其重要的作用.为进一步满足柔性电子器件在材料层面的重大需求,开发新一代用于柔性电子领域的高分子功能材料被认为是实现柔性电子器件规模化应用的解决方法.一般认为,高分子功能材料是指除了具有一定的力学性能之外,还具有其他特定功能(如导电性、电磁性、催化性和生物活性等)的高分子材料<sup>[57-58]</sup>.如利用高分子功能材料的可加工性(如硅橡胶等),设计并制备了大量的可灵敏传输电学信号的微纳结构(金字塔形、互锁形以及微柱形等)<sup>[59-62]</sup>;利用其优异的共形能力(低模量)和生物相容性,使得制备的柔性电子器件完美贴附在各种生物复杂表面(如皮肤、心脏等)<sup>[63-65]</sup>.然而,如何简化高分子功能材料的加工工艺、提升高分子功能材料的性能成为此领域的研究重点和难点.

近年来的可延展柔性器件研究中,本征型可拉伸导电聚合物由于其优秀的力学和电学性能受到了广泛的关注,被视为有潜力实现柔性器件真正意义上的柔性、可延展性以及规模化应用<sup>[66-67]</sup>.在柔性功

能材料中,根据所起作用的区别可以将材料分为两类<sup>[68]</sup>:一类是柔性可拉伸电极材料,需要在拉伸过程中维持电学性质稳定甚至不变;另一类则是传感材料,在形变过程中或者其他传感目标刺激下电学(光学等)性质发生特异性变化.

#### 3.1 柔性电极材料

在柔性电子器件的使用过程中,为满足信号在传输过程中的稳定性,柔性电极材料需要在器件变形、拉伸过程中导电性能维持在正常使用水平甚至不发生变化.近年来,对于柔性电极材料的研究取得了重大进展.如 Sekitani 等<sup>[69]</sup>将单壁碳纳米管以及咪唑离子液体混入弹性含氟共聚物橡胶中,经过喷射研磨工艺,使三者均匀混合,得到导电弹性体,并且在伸长率 118% 时,导电率维持在  $102 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的水平.但是很显然,这种导电弹性体的拉伸性以及电导率相对较低,不利于实际应用.为解决这一问题, Lee 等<sup>[70]</sup>将导电高分子 PEDOT:PSS 与嵌段聚合物  $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$  混合,成功制备了高电导率 ( $\sim 1700 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 的柔性复合材料,并且在 1000 次拉伸-释放循环中,仅仅表现出 4% 的电阻变化,然而这种材料的拉伸性还十分有限,仅仅为 40%. Bao 课题组<sup>[71]</sup>将 PEDOT:PSS 与离子型有机分子混合,通过改进导电高分子内的化学键以及分子组成,得到一种电导率超过  $3100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、断裂应变为 800% 的聚合物薄膜,并且在 1000 次循环(100%应变)之后,电导率仍保持在  $3600 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

在此领域中,为满足未来柔性电子的发展需求,如何实现超大应变下电阻的稳定,并保持较高的电导率是最大的研究难点.从分子角度设计并结合凝聚态结构研究将有助于实现这一目标.

#### 3.2 柔性传感材料

柔性传感材料是电子皮肤中的重要组成部分.显然,柔性传感材料不仅需要具有优秀的力学性能,同时还要保证特定的传感性能.为满足这一需求,可以对柔性材料进行微纳结构的设计<sup>[72-74]</sup>,以提升信号在变形时的响应<sup>[75]</sup>.如 Kang 等<sup>[76]</sup>在聚氨酯丙烯酸酯柔性基底上沉积一层 20 nm 的铂膜,通过拉伸的方式制备了类似于蜘蛛足上的微裂纹结构,使得整个柔性器件在拉伸应变 0~2% 时,传感系数超过 2000; Liu 等<sup>[77]</sup>将碳纳米管和其他助剂混入天然乳胶体系,由于天然乳胶的成膜特性,使得制备的弹性导体内部形成三维自隔离导电通路,导电通路对拉伸极度敏感,在 40% 应变内平均传感系数达到 100.

#### 3.3 自修复柔性功能材料

值得注意的是,在实际加工与使用过程中,上述

的柔性电极材料以及传感材料不可避免地会产生微小裂纹等损坏,导致性能下降甚至丧失.为应对这一科学问题,受人体皮肤的自修复能力启发而开展的自修复传感材料研究,逐渐成为近年来电子皮肤领域研究的重点<sup>[78-79]</sup>.自修复导电材料根据自修复机理可以分为外援型自修复导电材料与本征型自修复导电材料<sup>[80-82]</sup>.

外援型自修复导电材料研究较早.其主要是将修复试剂包埋在材料中,在材料受到破坏之后迅速流出以修复损伤部位.Blaiszik 等<sup>[82]</sup>把液态的镓-铟(Ga-In)导电物质包封在脲/甲醛(UF)有机物中,形成微胶囊化结构(核壳结构),并把这种核壳结构包埋在环氧基底中,当材料受到损伤时,微胶囊化导电材料释放出来以重新构筑导电通路,在这种方式下,器件的电阻修复可达起始状态的 99%.然而,这种自修复机制得到的材料力学性能较差,并且在同一位置的修复次数极其有限(图 12(a)).

与外援型自修复导电材料不同,本征型自修复导电材料不需要加修复试剂,依靠在材料内部构筑大量的动态化学键或者弱相互作用(如氢键、离子键等)实现材料的自修复性能<sup>[83-84]</sup>.Tee 等<sup>[85]</sup>将导电物质微镍颗粒混入含有大量氢键的聚合物基底中,制备的材料在受到破坏时,力学电学性能在短时间恢复至初始状态的 90%左右(如图 12(b)),基于此材料,首次实现了传感材料的自修复能力.然而,微镍颗粒的添加极大地限制了此材料的拉伸能力(仅有 30%左右).

如何通过分子设计实现传感材料同时具备优秀

的可拉伸性、导电性以及自修复能力是这一领域的研究难点.为解决这一问题,本课题组<sup>[86]</sup>基于导电高分子开发出一种新型的自修复柔性功能材料,基于材料体系内的氢键作用以及静电相互作用,通过设计分子间作用,利用刚性聚苯胺、柔性聚丙烯酸以及植酸的交联体系(图 13(a))获取导电高分子复合材料.这三种有机物在水溶液中即可反应融合,挥发多余溶剂后即可获得可拉伸导电高分子复合材料.图 13(b)显示材料具有优异的导电性能与拉伸性能,并且由于是水相反应,因此适合大规模制备(如图 13(c)).

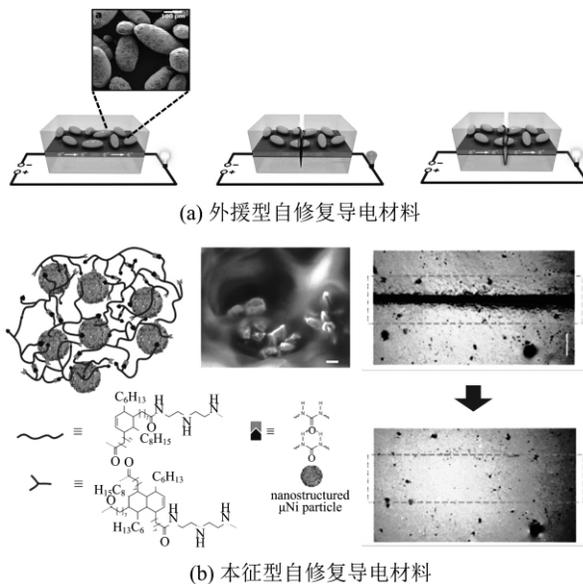


图 12 自修复导电材料的分类<sup>[82, 85]</sup>

Fig.12 Classification of self-healable conductive materials<sup>[82, 85]</sup>

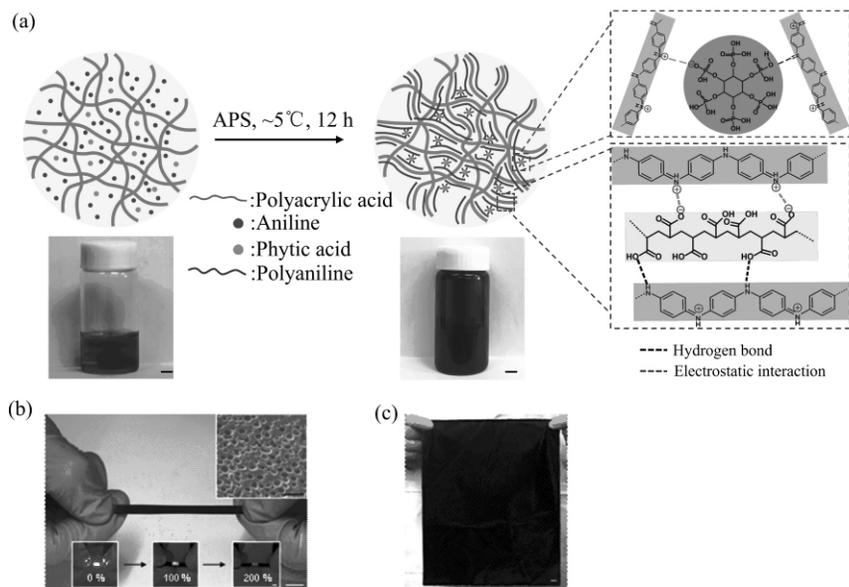


图 13 基于导电高分子的新型自修复导电材料<sup>[86]</sup>

Fig.13 Novel self-healable conductive material based on conductive polymers<sup>[86]</sup>

特  
约  
评  
述

由于体系中存在大量的氢键相互作用和静电相互作用,复合材料可以在室温条件下自发重构,使得该柔性功能材料具备优异的自修复功能,如图 14 (a).在破坏-自愈 3 次循环后,其力学强度、伸长率、电导率均能够完美维持初始的性能(如图 14 (b)),同时基于此材料的应变传感器在自愈前后的传感能

力几乎不发生改变(如图 14 (c)).因此,实验证明,这种新颖的自修复柔性功能材料能够完美修复材料的力学性能(强度、伸长率)与电学性能(电导率与传感性能),为设计与制备类似的软物质功能材料提供了全新的思路,有望应用在新一代的柔性电子皮肤上.

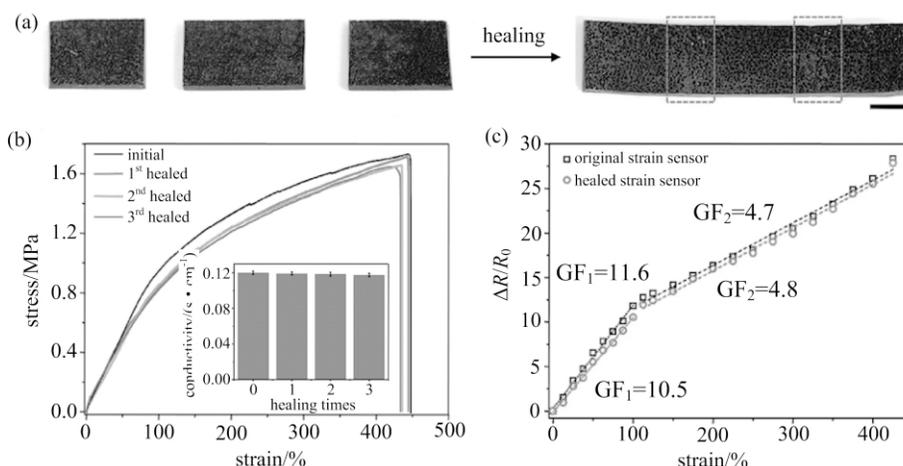


图 14 新型柔性功能材料的力学电学自修复性能<sup>[86]</sup>

Fig.14 Self-healing properties (mechanical and electrical) of the novel flexible functional material<sup>[86]</sup>

## 4 结论与展望

本文简要综述了高分子功能材料在柔性电子领域中的应用,具体从三个方面进行了阐述:即柔性基底材料、界面改性材料和柔性功能材料.现阶段,高分子功能材料已经帮助实现了传统电子的柔性化、可延展化以及功能化,成为柔性电子材料中不可或缺的一部分,更促进了柔性电子在生物医学、柔性显示屏、能源存储与转换器件、软体机器人以及人机交互等领域的广阔应用.然而,随着柔性电子技术的不断发展,人们对柔性电子的要求逐渐提升,现有柔性电子技术已然不能满足实际应用需求.从高分子功能材料角度出发,不断制备新材料,是解决这一问题的关键所在.具体来说,新型的高分子功能材料的电学、力学性能还需要进一步提升,稳定性还需要大幅度增强;其次,具备多功能的新型高分子功能材料亟需被发掘合成,材料的多功能性有助于给柔性电子领域带来一些颠覆性的进步;最后,目前的高分子功能材料更多地只是在正常环境下测试应用,然而,对于一些极端环境条件下的使用,研究尚不充分.为解决这些问题,需要化学、物理、材料等多学科的合作,从而推动柔性电子的进一步研究与发展.

### 参考文献(References)

[1] SON D, LEE J, QIAO S, et al. Multifunctional wearable

devices for diagnosis and therapy of movement disorders[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 397.

[2] KIM J, LEE M, SHIM H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5747.

[3] KIM C C, LEE H H, OH K H, et al. Highly stretchable, transparent ionic touch panel[J]. Science, 2016, 353(6300): 682-687.

[4] WEHNER M, TRUBY R L, FITZGERALD D J, et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots[J]. Nature, 2016, 536(7617): 451.

[5] SHEPHERD R F, ILIEVSKI F, CHOI W, et al. Multigait soft robot[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, 108(51): 20400-20403.

[6] CHEN X. Making electrodes stretchable[J]. Small Methods, 2017, 1(4): 1600029.

[7] WALLENBERGER F T, BINGHAM P A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications[M]. New York, NY: Springer, 2010.

[8] XU L, GUTBROD S R, BONIFAS A P, et al. 3D multifunctional integumentary membranes for spatiotemporal cardiac measurements and stimulation across the entire epicardium[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3329.

[9] RUSSO A, AHN B Y, ADAMS J J, et al. Pen-on-paper flexible electronics[J]. Advanced Materials, 2011, 23(30): 3426-3430.

[10] OSTFELDA E, GAIKWAD A M, KHAN Y, et al.

- High-performance flexible energy storage and harvesting system for wearable electronics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26122.
- [11] TEE B C K, CHORTOS A, BERNDT A, et al. A skin-inspired organic digital mechanoreceptor [J]. *Science*, 2015, 350(6258): 313-316.
- [12] ROGERS J A, BAO Z, BALDWIN K, et al. Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2001, 98(9): 4835-4840.
- [13] G ELINCK G H, HUITEMA H E A, VAN VEENENDAAL E, et al. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(2): 106.
- [14] K HANG D Y, JIANG H, HUANG Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates [J]. *Science*, 2006, 311(5758): 208-212.
- [15] V ANDEPARRE H, LIU Q, MINEV I R, et al. Localization of folds and cracks in thin metal films coated on flexible elastomer foams [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3117-3121.
- [16] KIM D H, SONG J, CHOI W M, et al. Materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(48): 18675-18680.
- [17] FAN J A, YEO W H, SU Y, et al. Fractal design concepts for stretchable electronics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3266.
- [18] MATSUHISA N, INOUE D, ZALAR P, et al. Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(8): 834.
- [19] XU J, WANG S, WANG G J N, et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect[J]. *Science*, 2017, 355(6320): 59-64.
- [20] HARRIS K D, ELIAS A L, CHUNG H J. Flexible electronics under strain: A review of mechanical characterization and durability enhancement strategies [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(6): 2771-2805.
- [21] SPECHLER J A, KOH T W, HERB J T, et al. A transparent, smooth, thermally robust, conductive polyimide for flexible electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(48): 7428-7434.
- [22] LU X, XIA Y. Electronic materials: Buckling down for flexible electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, 1(3): 163.
- [23] 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]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(9): 638-648.
- [24] MEREDITH H J, WILKER J J. The interplay of modulus, strength, and ductility in adhesive design using biomimetic polymer chemistry [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(31): 5057-5065.
- [25] WIRTHL D, PICHLER R, DRACK M, et al. Instant tough bonding of hydrogels for soft machines and electronics [J]. *Science Advances*, 2017, 3(6): e1700053.
- [26] LI Z, ZHANG R, MOON K S, et al. Highly conductive, flexible, polyurethane-based adhesives for flexible and printed electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(11): 1459-1465.
- [27] VERNENGO A J. Adhesive materials for biomedical applications [M]// *Adhesives-Applications and Properties*. London: IntechOpen, 2016.
- [28] MAWAD D, STEWART E, OFFICER D L, et al. A single component conducting polymer hydrogel as a scaffold for tissue engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2692-2699.
- [29] HUR J, IM K, KIM S W, et al. Polypyrrole/agarose-based electronically conductive and reversibly restorable hydrogel[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10066-10076.
- [30] LI L, WANG Y, PAN L, et al. A nanostructured conductive hydrogels-based biosensor platform for human metabolite detection[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1146-1151.
- [31] LEE Y Y, KANG H Y, GWON S H, et al. A strain-insensitive stretchable electronic conductor: PEDOT: PSS/acrylamide organogels [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1636-1643.
- [32] MOON S, KIM K, KIM Y, et al. Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30107.
- [33] XU S, ZHANG Y, CHO J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1543.
- [34] CAO P F, LI B, HONG T, et al. Superstretchable, self-healing polymeric elastomers with tunable properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800741.
- [35] L AI J C, JIA X Y, WANG D P, et al. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1164.
- [36] LI F, SU Y, PI G, et al. Biodegradable, biomimetic

- elastomeric, photoluminescent, and broad-spectrum antibacterial polycitrate-polypeptide-based membrane toward multifunctional biomedical implants [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 4 (8): 3027-3035.
- [37] SHARMA P, FULEKAR M H, PATHAK B. E-waste-A challenge for tomorrow [J]. *Research Journal of Recent Sciences*, 2012, 1(3): 86-93.
- [38] KUMAR U, SINGH D N. Electronic waste: Concerns & hazardous threats [J]. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2014, 4: 802-811.
- [39] FU K K, WANG Z, DAI J, et al. Transient electronics: materials and devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11): 3527-3539.
- [40] HWANG S W, TAO H, KIM D H, et al. A physically transient form of silicon electronics [J]. *Science*, 2012, 337(6102): 1640-1644.
- [41] JUNG Y H, CHANG T H, ZHANG H, et al. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7170.
- [42] DANIELE M A, KNIGHT A J, ROBERTS S A, et al. Sweet substrate: A polysaccharide nanocomposite for conformal electronic decals [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(9): 1600-1606.
- [43] H WANG S W, LEE C H, CHENG H, et al. Biodegradable elastomers and silicon nanomembranes/nanoribbons for stretchable, transient electronics, and biosensors [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 2801-2808.
- [44] ACAR H, ÇINAR S, THUNGA M, et al. Study of physically transient insulating materials as a potential platform for transient electronics and bioelectronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (26): 4135-4143.
- [45] JIN S H, SHIN J, CHO I T, et al. Solution-processed single-walled carbon nanotube field effect transistors and bootstrapped inverters for disintegratable, transient electronics [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105 (1): 013506.
- [46] HWANG S W, SONG J K, HUANG X, et al. High-performance biodegradable/transient electronics on biodegradable polymers [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3905-3911.
- [47] HERNANDEZ H L, KANG S K, LEE O P, et al. Triggered transience of metastable poly (phthalaldehyde) for transient electronics [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(45): 7637-7642.
- [48] GAO Y, ZHANG Y, WANG X, et al. Moisture-triggered physically transient electronics [J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1701222.
- [49] MORENT R, DE GEYTER N, AXISA F, et al. Adhesion enhancement by a dielectric barrier discharge of PDMS used for flexible and stretchable electronics [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40 (23): 7392.
- [50] LOVE J C, ESTROFF L A, KRIEBEL J K, et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1103-1170.
- [51] YU Y, YAN C, ZHENG Z. Polymer-assisted metal deposition (PAMD): A full-solution strategy for flexible, stretchable, compressible, and wearable metal conductors [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (31): 5508-5516.
- [52] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [53] BRUBAKER C E, MESSERSMITH P B. The present and future of biologically inspired adhesive interfaces and materials [J]. *Langmuir*, 2012, 28(4): 2200-2205.
- [54] WILKER J J. The iron-fortified adhesive system of marine mussels [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(44): 8076-8078.
- [55] AKEMI OOKA A, GARRELL R L. Surface-enhanced Raman spectroscopy of DOPA-containing peptides related to adhesive protein of marine mussel, *Mytilus edulis* [J]. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 2000, 57(2): 92-102.
- [56] 魏锴, 汪韬, 王志勇, 等. 仿生高分子界面涂层增强柔性电路黏附力和抗刮擦性能研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(9): 1131-1140.  
WEI Kai, WANG Tao, WANG Zhiyong, et al. A bioinspired surface coating approach for enhancing adhesion and scratch resistance in screen printed flexible circuits [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48 (9): 1131-1140.
- [57] BORGES J, RODRIGUES L C, REIS R L, et al. Layer-by-layer assembly of light-responsive polymeric multilayer systems [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(36): 5624-5648.
- [58] D ÖRING A, BIRNBAUM W, KUCKLING D. Responsive hydrogels-structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (17): 7391-7420.
- [59] HA M, LIM S, KO H. Wearable and flexible sensors for user-interactive health-monitoring devices [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(24): 4043-4064.
- [60] VILELA D, ROMEO A, SÁNCHEZ S. Flexible sensors for biomedical technology [J]. *Lab on a Chip*, 2016, 16 (3): 402-408.
- [61] PANG C, KIM T, BAE W G, et al. Bioinspired reversible interlocker using regularly arrayed high

- aspect-ratio polymer fibers [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(4): 475-479.
- [62] CHOI J H, NO Y S, SO J P, et al. A high-resolution strain-gauge nanolaser [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11569.
- [63] KIM D H, LU N, MA R, et al. Epidermal electronics [J]. *Science*, 2011, 333(6044): 838-843.
- [64] PANG C, KOO J H, NGUYEN A, et al. Highly skin-conformal microhairly sensor for pulse signal amplification [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(4): 634-640.
- [65] MAWAD D, MANSFIELD C, LAUTO A, et al. A conducting polymer with enhanced electronic stability applied in cardiac models [J]. *Science Advances*, 2016, 2(11): e1601007.
- [66] LUO S, LIU T. SWCNT/Graphite Nanoplatelet hybrid thin films for self-temperature-compensated, highly sensitive, and extensible piezoresistive sensors [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(39): 5650-5657.
- [67] A MJADI M, TURAN M, Clementson C P, et al. Parallel microcracks-based ultrasensitive and highly stretchable strain sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5618-5626.
- [68] ZHAO S, LI J, CAO D, et al. Recent advancements in flexible and stretchable electrodes for electromechanical sensors: strategies, materials, and features [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(14): 12147-12164.
- [69] SEKITANI T, NAKAJIMA H, MAEDA H, et al. Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 494.
- [70] LEE J H, JEONG Y R, LEE G, et al. Highly conductive, stretchable, and transparent PEDOT:PSS electrodes fabricated with triblock copolymer additives and acid treatment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 28027-28035.
- [71] WANG Y, ZHU C, PFATTNER R, et al. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer [J]. *Science Advances*, 2017, 3(3): e1602076.
- [72] MANNFELD S C B, TEE B C K, STOLTENBERG R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10): 859.
- [73] FAN F R, LIN L, ZHU G, et al. Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3109-3114.
- [74] WANG X, GU Y, XIONG Z, et al. Silk-molded flexible, ultrasensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1336-1342.
- [75] PARK J, LEE Y, HONG J, et al. Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4689-4697.
- [76] KANG D, PIKHITSA P V, CHOI Y W, et al. Ultrasensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system [J]. *Nature*, 2014, 516(7530): 222.
- [77] LIU X, LU C, WU X, et al. Self-healing strain sensors based on nanostructured supramolecular conductive elastomers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 9824-9832.
- [78] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794.
- [79] YANG Y, URBAN M W. Self-healing polymeric materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7446-7467.
- [80] KANG J, TOK J B, BAO Z. Self-healing soft electronics [J]. *Nature Electronics*, 2019, 2: 144-150.
- [81] CHU K, SONG B G, YANG H I, et al. Smart passivation materials with a liquid metal microcapsule as self-healing conductors for sustainable and flexible perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800110.
- [82] BLAISZIK B J, KRAMER S L B, GRADY M E, et al. Autonomic restoration of electrical conductivity [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(3): 398-401.
- [83] KANG J, SON D, WANG G J N, et al. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1706846.
- [84] SON D, KANG J, VARDOULIS O, et al. An integrated self-healable electronic skin system fabricated via dynamic reconstruction of a nanostructured conducting network [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(11): 1057.
- [85] TEE B C K, WANG C, ALLEN R, et al. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure- and flexion-sensitive properties for electronic skin applications [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(12): 825.
- [86] WANG T, ZHANG Y, LIU Q, et al. A self-healable, highly stretchable, and solution processable conductive polymer composite for ultrasensitive strain and pressure sensing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1705551.