

特约专栏

柔性大面积印刷电子新器件及其物联网应用

郑立荣, 仇志军, 游胤涛, 刘志英, 杨 赓, 谢 丽, 邹 卓,
冯 艺, 邵波涛, 詹义强, 梅永丰, 刘 冉

(复旦大学信息科学与工程学院 柔性微纳电子与系统研究中心, 上海 200433)

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘 要: 作为一项新兴技术, 物联网通过各种传感器和智能标准通信接口, 使得物理世界的“物”与信息网络的“云”无缝链接, 从而实现对物品对象的标识和智能管理。由于柔性电子特有的弯曲性和可延展性, 使其在与物的结合中发挥出重要的作用, 成为桥接“物”与“云”的关键技术。全面综述了国际上柔性大面积印刷电子新器件的最新研究进展, 包括柔性薄膜晶体管、存储器、各类传感器等, 以及柔性全金属印制的射频识别(RFID)技术和天线、智能包装及可穿戴智慧医疗设备(Bio-Patch)等物联网应用, 并对目前大面积柔性电子器件与系统在材料、器件以及系统集成等方面所面临的诸多挑战和困难展开了讨论。

关键词: 物联网; 柔性电子; 大面积电子; 印刷电子; 系统与集成

中图分类号: TN41; TN43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)03-0135-09

Flexible Large Area Printed Electronics for the Internet of Things Applications

ZHENG Lirong, QIU Zhijun, YOU Yintao, LIU Zhiying, YANG Geng, XIE Li,
ZOU Zhuo, FENG Yi, SHAO Botao, ZHAN Yiqiang, MEI Yongfeng, LIU Ran

(Center for Flexible Micro and Nano-Systems, School of Information Science and Engineering,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

(School of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: As an emerging technology, the internet of things (IOT) offers the potential to connect everyday's objects in the real physical world to cyber space such that it forms a network of things for smart sensing, control and management. Due to its flexibility, bendability and deformability, flexible large area electronics (FLAE) has found a unique position for smart things, and it becomes a core-technology that bridges the real world things to cloud. In this article, we review advances and recent progress of FLAE, covering devices of printed thin film transistors (TFT), memories and flexible sensors etc., and integrated circuits and systems for IOT applications such as fully metallic printed RFID (radio frequency identification) tag and antenna, intelligent package and bio-patch for food safety and healthcare. Future challenges and difficulties for FLAE in materials preparation, devices fabrication and system integration etc., are also discussed.

Key words: internet of things; flexible electronics; large area electronics; printed electronics; system and integration

1 前 言

“物联网”(The Internet-of-Things, IOT)是近年来兴

起的一项综合技术, 其核心思想在于通过一系列的技术和科学研究(包括智能传感器、低功耗信号处理、智能感知节点和网关、新一代宽带网络、云计算、大数据信息处理、信息服务、信息安全等), 使得互联网技术延伸到对物理世界的物品对象的标识和智能管理^[1]。

物联网技术涉及感知层、接入层、网络层、数据处理层和应用层等多个层面, 是对现有 IT 技术在工业化和日常生活中的综合运用和升华。通过“物联网”技术能够实现更透彻的感知和度量, 更全面的互联互通和对

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(11104037, 11134002); 科技部 863 计划项目(2011AA100701)

第一作者及通讯作者: 郑立荣, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师, “千人计划”国家特聘专家, Email: Lrzhang@fudan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.03.02

工业及日常生活更深入的信息化和智能化^[1-2]。应用于物联网的关键电子系统以及与“物”的无缝集成,嵌入式芯片和大量柔性元器件,包括传感器、电子标签、无线智能终端和各类接入设备等,是“物联网”领域的重要核心技术,也是难以逾越的知识产权壁垒和国际竞争的制高点。此外,作为一个基于标准和交互通信协议而建立的具有自配置能力的全球化动态网络设施,物联网中虚拟和现实的“物”具有它们自己的标识,物理属性和虚拟个性,并使用智能的接口与信息网络进行无缝链接。因此,物品的标识和编码体系、网络的配置协议等标准化是物联网应用的基础。在服务和应用层面,物联网涉及跨部门跨领域的综合集成。因此,在技术层面完善基于云计算技术的物联网支撑平台,构建一个开放合作的应用平台可以大大加速物联网的推广和应用。目前,物联网被认为是继计算机、互联网与移动通信网之后世界信息产业的第三次浪潮,是新一轮信息技术革命,世界各国将其提升到国家发展的战略层面^[3-5]。

柔性可穿戴电子系统是物联网的基本元素,以硅材料为代表的传统半导体芯片由于加工工艺复杂、设备投入成本高、环境污染大以及芯片无法弯曲等内在局限性,限制其在物联网中大规模应用。正因如此,基于有机半导体材料和纳米材料等的柔性大面积电子(Flexible Large Area Electronics, FLAE)技术在近年得到迅猛发展。与传统电子器件相比,柔性电子技术拥有众多优点:①器件可弯曲与伸展,由此可诞生众多新型应用领域;②可以在柔性和大面积衬底上采用大规模印刷技术加工实现,生产成本低廉;③加工设备简单,前期投入成本低;④加工过程属于低温工艺,工艺简单,不会对环境造成污染。因此从某种意义上说,由于其与各种“物”良好的集成性和结合性,可以形成诸如食品的智能包装、可穿戴的柔性健康护理终端等物联网新产品,柔性电子技术成为促成物联网真正普及和大规模应用的最核心技术^[6]。2013 年 11 月,由 IDTechEX 主办的第十届美国印刷电子会议(Printed Electronics USA)更是明确将物联网和智慧技术应用与大面积显示一起作为印刷电子技术的未来发展方向。然而,柔性印刷电子技术的研究与发展涉及到多种学科交叉和多种技术的集成,它与无机和有机化学学科、材料学科、表面物理学科、信息学科等前沿学科以及电子技术、信息技术、材料制备与复合新技术等多种高技术领域密切相关^[7]。

本文以作者自身的研究工作为基础,以物联网和智慧技术应用为背景,从柔性材料和器件入手,着重讨论大面积柔性电子的器件、系统以及集成应用等方面所取得研究进展和所面临的挑战。

2 柔性材料选择

根据材料在柔性电子器件中功能的不同,可分为基底材料、导电材料、半导体材料和介质材料等。柔性材料的选择除了要考虑器件性能最优化以外,还要充分考虑印刷工艺对材料性能的要求,以实现柔性电子器件低制造成本的目的。

2.1 基底材料

为满足柔性电子器件的要求,基底材料要求具有比重轻、可弯曲、不易碎、耐冲击、耐腐蚀、高绝缘性、易携带和低成本等特点。此外,还要可以利用卷对卷(Roll-to-Roll)印刷技术来大幅提高生产率,降低生产成本。鉴于以上考虑,柔性基底多采用高分子聚合物,目前可供选择的柔性基底材料包括杜邦公司的 Kapton 聚酰亚胺(Polyimide),聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等有机聚合物^[8],这些有机材料都能够很好的满足绝缘性、柔韧性以及强度要求,图 1 为在聚酰亚胺塑料衬底上制备的柔性电子器件。

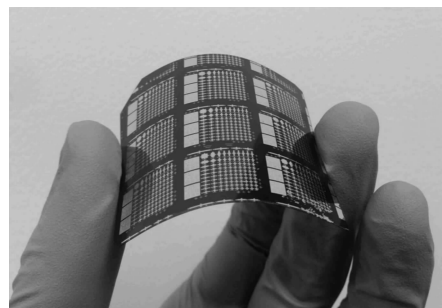


图 1 聚酰亚胺塑料衬底上制备的柔性电子器件

Fig. 1 Electronic devices based on Polyimide plastic

2.2 导电材料

导电材料主要用于金属电极和互连线,对于印刷工艺而言,导电材料主要为导电油墨,其一般由导电性填料、溶剂和添加剂组成。目前导电体多选用纳米级金属粒子,比如纳米银,纳米金和纳米铜等纳米颗粒。金属纳米粒子除了具有优异的导电性能外,其小尺寸效应可使其熔点大为降低。在塑料基底的玻璃化温度以下,导电油墨便可以烧结成薄膜或导线,从而与其它导电材料相比,显示出无可比拟的优势,成为目前导电油墨的一个研究重点^[9]。

2.3 半导体材料

半导体材料一般分为 p -型半导体和 n -型半导体。对于有机半导体材料而言,大多为 p -型,目前应用最广泛的有机半导体材料有共轭性导电高分子、共轭性寡聚物、多 π -电子芳香族有机分子等^[7]。但是有机半导

体材料总体存在迁移率低、空气稳定性差、寿命低以及缺少 n-型导电材料等弱点。相比之下, 无机纳米半导体材料, 比如金属氧化物半导体 ZnO/IGZO、碳纳米管以及石墨烯, 在性能、稳定性和可靠性方面具有更大的优势^[10]。然而无机半导体材料存在较难制备溶液、不易成膜以及存在晶界等问题。一种可行的解决方案是采用无机纳米材料对有机半导体材料进行化学改性以提高有机半导体材料性能和稳定性。

2.4 介质材料

在柔性电子器件中, 介质材料主要用于起到隔离半导体材料与金属导电材料的作用, 或者是用于金属与金属之间的绝缘层。由于无机介质材料可弯曲性差, 柔性电子器件中的介质材料一般选为有机材料, 比如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、苯并环丁烯树脂(BCB)等^[11]。这些有机介质材料与半导体材料以及柔性基底有很好的相容性, 适用于低成本的低温溶液加工技术。

3 柔性电子器件

3.1 柔性薄膜场效应晶体管(TFTs)

场效应晶体管(FET)是现代电子学中应用最广泛的器件之一, 在数据存储、逻辑运算、信号放大以及平面显示等领域发挥着不可替代的作用。区别于常规金属-氧化物-半导体场效应晶体管(MOSFETs), 柔性薄膜场效应晶体管(TFT)因为制备工艺简单、成本低廉、易弯曲等特点而赢得广泛的关注。它在那些对芯片本身性能要求不高, 但能大面积灵活使用的应用领域中, 比如平板显示驱动, 医学成像, 智能包装, 大面积传感器和传感器阵列, 以及面照明等方面呈现出广泛应用前景。

从20世纪80年代开始, 以有机半导体材料作为导电沟道的TFT受到了极大的青睐。这些有机材料质轻, 膜薄, 具有良好的柔韧性, 可沉积在各种柔性衬底上。同时, 它们又非常适合各种液相加工技术, 如新型的印刷电子工艺, 这样可以大幅度降低生产成本。然而, 目前所知的有机材料的迁移率非常小($<1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), 导致器件工作速度慢而且极易在空气中退化^[7]。

通过对这些有机材料进行某种程度修饰, 比如采用碳纳米管掺杂, 就可以显著改善其电学性能, 图2为修饰后所制备的有机半导体聚合物聚(9, 9'-二辛基芴-交替-双噻吩)(F8T2)与碳纳米管复合薄膜晶体管的开关特性曲线。随着碳纳米管浓度增加, 有机复合薄膜迁移率可以从 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 提高到 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 增加了4个数量级左右^[12-14], 已经接近目前多晶硅TFT的性能, 达到实用要求。此外, 还发现少量添加碳纳米管可

以增加有机薄膜器件的空气稳定性。经过长时间空气暴露, 未掺杂碳纳米管的有机薄膜器件性能退化很快, 而掺有碳纳米管的复合薄膜器件未见任何性能变化^[12]。

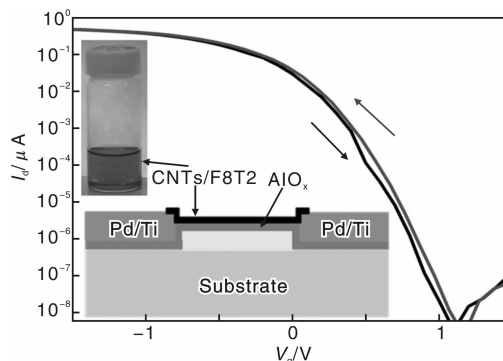


图2 碳纳米管改性的有机聚合物薄膜晶体管开关特性曲线, 插图为碳纳米管和有机物F8T2的混合墨水 and 薄膜器件结构示意图

Fig. 2 Switching curve of a CNT-modified polymer composite TFT. Inset: CNT-polymer composite ink and schematic structure of a back-gate TFT

在此基础上, 利用碳纳米管改性的F8T2复合薄膜场效应晶体管制备了逻辑电路中最基本单元——反相器。该反相器最大电压增益为4左右, 在 $20 \mu\text{m}$ 的沟道长度下截止工作频率为100 kHz。理论计算显示该器件截至频率还有很大的提高空间, 但已可以满足一些低频放大应用的要求。此外还制备了一些基本的逻辑运算单元电路, 比如与非门和或非门电路^[13]。由于有机薄膜器件的导电沟道直接暴露在空气中, 因此空气中的水氧分子会与有机薄膜材料发生电化学反应, 导致薄膜器件中的阈值电压发生漂移, 影响器件的稳定性, 因此, 对薄膜器件必须进行一定的表面钝化保护, 以隔绝外界环境因素的影响^[15]。

3.2 柔性薄膜存储器

有机半导体材料除了可用于薄膜场效应晶体管, 基于有机材料的非易失性存储器件也受到人们的日益重视。理论上单个有机分子就可构成一个功能器件, 因而该技术有可能实现超高密度和超大容量存储。有机聚合物薄膜存储器同样适用于喷墨印刷工艺, 满足生产简单, 成本低廉的要求。因此, 低成本、易加工、组成结构多变、可折叠、小体积、快响应、低功耗和高存储密度等优点使得有机非易失性存储器件在未来的信息存储和逻辑电路方面有着非常广阔的应用前景, 受到越来越多的关注, 进而得到迅速的发展。

有机非易失性记忆器件又称之为有机双稳态器件(Organic Bistable Device, OBD), 属于电阻型存储器(RRAM), 它表现为在相同电压下具有2种不同导电状

态,即高导态和低导态,相当于计算机二进制数位中的“0”和“1”。这两种电导态能够通过施加一定的电场作用发生转变,实现信息的“写入”或者“擦除”。这种存储器结构简单,通常是在上下电极之间插入一层有机功能层构成简单的三明治结构,大大简化了器件的制备工艺。特别是,2006年,美国加州大学洛杉矶分校的Yang课题组将金属纳米颗粒掺入有机层中,利用纳米颗粒的电荷转移效应(Charge Transfer)实现了器件的电阻态转变^[16]。这种器件可以通过旋涂和喷墨印刷等技术成膜,在未来的柔性智能器件的应用上具有的重要的应用前景。

到目前为止,已有大量的文献报道了不同的有机材料以及不同器件结构的有机半导体器件均表现出具有电阻型转变特性的记忆效应^[17]。与此同时,对于有机电双稳态效应的各种可能解释也纷纷被提出。总的来说,可以将这些可能的机制根据器件发生电阻转变区域的不同粗略的分为2大类:①器件电阻态转变发生于整个有机层,属于一种整体的转变行为;②器件的电阻态转变发生在器件局部区域,是一种局域微通道导电机理。目前研究指出器件的电阻态转变来自于沉积金属顶电极比如金属铝(Al)过程中所造成的Al原子的渗入以及Al氧化物纳米颗粒的形成^[18]。对于许多有机双稳态器件,它们经过多次读写操作后顶电极有不同程度的破坏,这也在一定程度上反应出器件的电阻态转变行为源自于器件局域的电学特性,而不是一种整体的有机层电学特性的转变。

在此前的报道中,Wang等^[19]观察到对有机双稳态器件施加低于开启电压 V_{th} 的恒定电压时,器件将出现延迟开启。研究发现延迟开启的时间由数秒变化至 10^4 s量级,取决于所施加偏压的大小^[19]。这一现象很难用第一类模型来解释,而采用局域微通道导电模型则能够自然地理解。然而,尽管有许多研究人员试图采用各种技术手段直观地对这些微通道进行“成像”,但是至今所获得的依然是一些间接的实验证据,仍然没有直接的实验能够观测到这些微通道。人们对于这些微通道的形成机制、微通道的形成速率以及在器件工作过程中影响微通道形成的相关物理参数均缺乏必要的实验和理论研究。而这些研究对于更进一步的了解有机双稳态器件的电阻态转变机制,从原理上把握设计并提高有机非易失性存储器件性能的方法具有重要的意义。

游胤涛等通过改变温度和器件的厚度研究了有机双稳态器件在不同的温度和电场下的延迟开启效应^[20]。在低温下,当施加一个等于器件常温状态下所对应的开启电压的恒定偏压时,器件的延迟开启时间可以由

6 s($T=200$ K)延长到78 s($T=80$ K)。类似的结果也出现在改变器件厚度的情况下。在相同的偏压或平均电场条件下,器件的延迟开启时间甚至达到了 10^4 s量级。对此建立了一个维象的理论模型,认为是电场导致的金属针尖演化造成了器件的开启、针尖的形成速率与电场作用下金属原子在表面的迁移速率有关。通过进一步的研究发现,锐化的金属针尖为载流子克服势垒注入到有机层中的金属岛提供了条件,而载流子在金属岛之间的隧穿成为器件处于低阻态(ON态)时的主要导电模式。图3显示了这个过程。处于针尖底部的原子在局域电场的作用下向顶部迁移使针尖逐步锐化(图3a);而针尖的锐化使得其顶部电场进一步增强,使得载流子能够克服界面势垒注入到有机层中分散的金属岛中,并在这些岛之间传输,器件进入到ON态(图3b);在擦除电压下,这些针尖由于焦耳热而被破坏,载流子只能经由有机层导电,器件回到OFF态(图3d);但在新的电场作用下,新的针尖又将重新生成(图3c)。基于针尖模型,也计算模拟了这种载流子的隧穿输运行行为,得到了实验上进一步的验证^[21]。这些工作为进一步了解有机非易失性存储器件的工作机理提供了十分有益的参考。

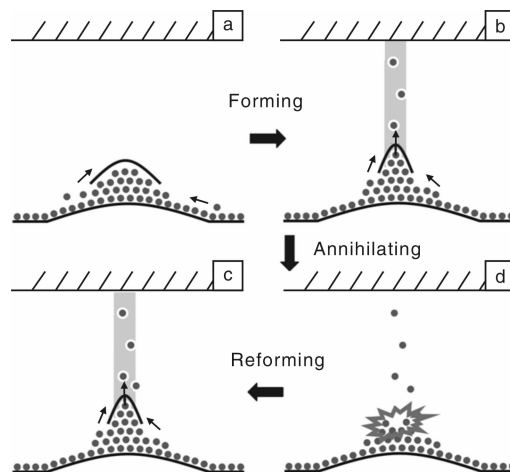


图3 有机薄膜存储器中金属针尖引起电阻态转变模型

Fig. 3 Metal-tip-inducing resistance-state transition model in organic nonvolatile memory

3.3 柔性可印刷巨磁阻器件

众所周知,物质在一定磁场情况下会发生电阻改变,该现象称为“磁阻效应”。巨磁阻效应(Giant Magnetoresistance, 简称为GMR)是磁阻效应的一种,通常使用磁性(如钴Co)和非磁性材料(如铜Cu)相间的超晶格薄膜材料(厚度为1 nm左右,几个纳米厚度为一个周期,见图4)。这种材料结构的电阻值与铁磁性材料薄膜层的磁化方向有关,如果两层磁性材料磁化方向相反,其电阻值明显大于磁化方向相同时的电阻值,同

时,在很弱的外加磁场情况下电阻会表现出极大的变化量。巨磁阻效应除被广泛地运用在硬盘生产上,还可应

用于位移、角度等各种测量传感器中,并应用于数控机床、汽车导航和非接触开关等。

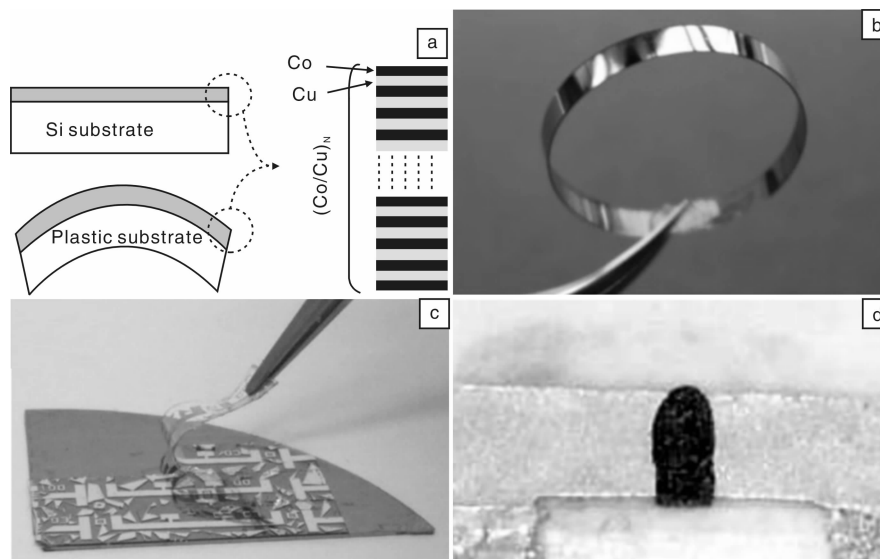


图4 (a)在刚性(上)和柔性(下)衬底上典型巨磁阻薄膜结构示意图,(b)巨磁阻薄膜沉积在柔性聚酯纤维膜,(c)制备在有机硅(聚二甲硅氧烷)上的可拉伸巨磁阻器件,(d)打印的巨磁阻器件,黑色部分(约0.5 cm宽)是巨磁阻薄膜为主组成的打印墨滴,两边银色的是导电连线

Fig. 4 Schematic diagram of GMR films on rigid (above) and flexible (below) substrates(a), photographic images of circularly bended GMR layers on polyester substrate(b), a stretchable GMR sensor element on a free-standing PDMS membrane (c), and a printable GMR device on paper substrate(d)

传统巨磁阻薄膜都是制备在刚性衬底上,然而通过研究发现,在柔性衬底上巨磁阻器件也可以得到成功,并有着广泛的应用,如图4所示。在柔性衬底上获得巨磁阻薄膜和相应器件,当该薄膜在拉伸的时候,非磁性材料厚度的细微变化,可以产生宏观巨磁阻效应^[22]。另外,利用褶皱的原理^[23],在有机硅表面形成预褶皱,从而在拉伸的过程中,不会因为拉伸导致薄膜厚度的细微变化而使巨磁阻值发生变化,从而得到稳定可拉伸的柔性巨磁阻器件^[24]。利用该器件,得到可伸缩的柔性磁性探测器,并成功运用到流体中的颗粒探测^[25]。进一步将该巨磁阻薄膜制成打印墨水,成功地制备了可打印的巨磁阻磁性探测器件^[26]。

通过调节巨磁阻薄膜微结构或改变其形貌,可以使柔性巨磁阻器件在拉伸或形变的情况下按照设计要求发生改变或者保持稳定,同时还可以将巨磁阻薄膜运用到印刷打印技术中,得到可印刷的巨磁阻器件。该方法还可拓展到其他功能性薄膜,从而得到柔性可印刷的多功能性电子器件及探测器件^[27]。

4 系统与集成

4.1 无芯片全印制射频标签技术

经过60多年的发展,射频识别技术已经极大地改

变了人们的生活和生产方式。在其发展历程中,电子标签生产成本的降低是其得到广泛应用的重要因素之一。现今社会的发展需要更加便宜的电子标签,以实现拥有巨大市场潜力的低端商品自动识别技术,从而产生真正的物联网。然而,之前广泛使用的硅基集成电路芯片电子标签面临着难以继续降低成本的局限性,这就要求新的具有低成本制造优势的生产技术的出现。

为了满足这种需求,引入印刷技术来生产超低成本电子标签。与普通的硅工艺相比,印刷工艺不需要使用掩模板,也不用接触式的制造,而且是全加法工艺,因此它可以提供更有成本效益的生产方法^[28]。与此同时,不同的无芯片电子标签方案开始出现。不同于使用存储器保存数据的传统电子标签,无芯片电子标签主要通过使用金属无源器件来实现数据的存储和读取,比如使用金属谐振器,电容或者电感等元件^[29-31]。此类电子标签不需要较昂贵的集成电路芯片,同时又适合于大规模全印制工艺和卷盘式生产(Reel-to-Reel),因此具有无可比拟的成本优势。其中纸基的全印制无芯片电子标签更是研究的热点课题。据预测,全打印的无芯片电子标签的成本有望降到几美分或一美分以下,可以和现在广泛使用的光条码成

本相比拟^[32]。

对于无芯片全印制电子标签而言,数据存储在无源器件阵列中,比如由电容电感(LC)形成的谐振器;存储在传输线和电容组成的电路中。前者在频域中编码^[32],当电容值改变时,则对应的 LC 谐振器的谐振频

率将随之改变。当每一个谐振频率代表编码“1”时,则此结构可以实现多位编码(见图 5a 和 5c)。后者在时域中编码^[30],即沿着传输线,每连接上一个电容,则在电子标签读写器上会出现一个反射信号,意味着编码“1”,通过放置多个电容从而实现多位编码(见图 5b 和 5d)。

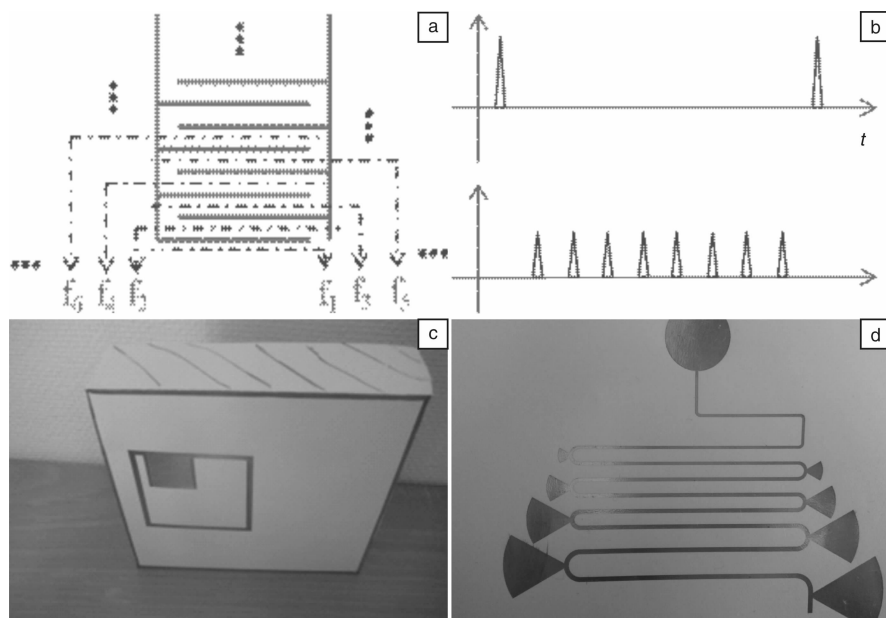


图 5 电子标签频域编码方案(a),电子标签时域编码方案(b),纸基全打印频域编码电子标签(c),纸基全打印时域编码电子标签(d)

Fig. 5 Scheme of data encoding in frequency domain(a), scheme of data encoding in time domain(b), fully printed paper based frequency signature RFID tag(c), and fully printed paper based time domain coding RFID tag(d)

Shao 和 Zheng 等^[28-32]采用了纳米导电银墨水印制了 8 位全金属 RFID 标签,并采用渐变波导结构解决了印制电路高电阻带来的微波损耗。这些前期工作验证了纸基全打印电子标签的可行性,并对更高位数的全打印电子标签实现过程中的一些技术难点提供了切实可行的解决方案,对于未来的超低成本电子标签的实现具有重要的意义。

4.2 薄膜传感器应用

传感器是实现物联网不可缺少的基本组成部分^[33],要将物品互联并取得有用信息,必须通过功能各异的传感器感知并传递周围环境或被寻址对象的状态信息。而物联网技术的发展和成熟也对传感器提出了新的要求,低成本、低功耗、可印刷的柔性薄膜传感器的市场需求将在未来 10 年中急剧增加。

4.2.1 湿敏薄膜材料

湿度与人类社会活动密切相关,无论在现代工业生产还是日常生活中,都常常需要对湿度进行实时监控。传统的电阻型湿敏材料主要是氧化物陶瓷和聚合物^[34],

前者坚硬易碎,后者反应较慢且稳定性差。碳纳米管自被发现以来,因其卓越的物理特性,诸如大长径比、高比表面积、优良的导热和导电性等,已在传感器领域引起了广泛的科研兴趣。通过实验发现,经过酸化处理,功能化的多壁碳纳米管薄膜对环境湿度变化表现出显著的敏感性以及快速的响应时间^[35]。如图 6 所示,功能化多壁碳纳米管薄膜电阻随相对湿度水平增大呈指数型上升,与对湿度不敏感的未处理多壁碳纳米管薄膜相比较发现,功能化的多壁碳纳米管的湿敏机理是由于其表面携带的羧基和空气中的水分子发生反应形成氢键而导致载流子数目减少。另外,值得一提的是,湿敏碳纳米管薄膜在弯曲测试下表现出杰出的柔韧性。碳纳米管薄膜被弯曲时不仅其电阻值变化非常小,而且其对相对湿度水平变化的灵敏度基本不受弯曲状态的影响^[35-36]。

4.2.2 湿敏薄膜的喷墨打印与性能研究

功能化的多壁碳纳米管极易溶于水等极性溶液中,因此非常适合制备适用于喷墨印刷技术的纳米墨水^[37]。

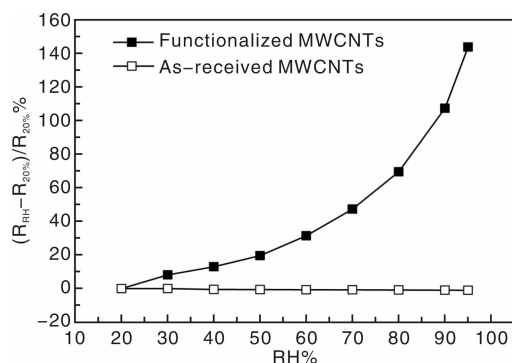


图6 功能化的和未处理的多壁纳米管薄膜电阻随相对湿度 (RH) 的变化率 (与其在 20% RH 的电阻值相比)

Fig. 6 Resistance variation of the functionalized and as-received MWCNTs thin-film resistors as a function of relative humidity (RH) as compared to their resistances at 20% RH

利用高浓度的乙二醇水溶液作为溶剂不仅可以获得长期稳定的碳纳米管墨水,而且其合适的黏度和表面张力使墨水表现出良好的喷墨性能,能长时间可靠地形成无卫星墨滴。喷墨打印制备的湿敏碳纳米管薄膜具有良好的导电性和湿敏性。值得注意的是,实验结果表明,打印后的烘焙处理温度对薄膜的导电性能和湿敏性能有重要影响。烘焙温度越高,薄膜导电性越高,其湿敏性下降。这主要是由于功能化的多壁碳纳米管表面携带的羧基会在约 150 °C 时开始分解,因此湿敏多壁碳纳米管薄膜的烘焙处理温度要低于羧基的临界分解温度^[37]。

4.2.3 无源无线传感与智能包装应用

为实现随时随地感知任何人和物的物联网,柔性可穿戴无线传感器技术备受关注。在许多应用领域中,如应用于食品和药品安全的智能包装等,无源式的无线传感器更有吸引力。无源式传感器可以从外部获得能量进行工作,不需要配备和更换电池,工作寿命更长,成本更低廉。一种常用的柔性无源无线传感器的实现方法是将分立的传感元件(如电阻型或电容型传感元件)与信号调理电路、能量采集电路以及无线通讯电路集成在柔性衬底上^[36,38]。这种解决方案可以提供高级的无线数据链但需要较高的设计制造成本和能量供应,而且其柔韧性也受到嵌入式芯片尺寸和集成技术的限制。因此,提出了2种无需硅集成电路芯片^[35-39],可全打印无线传感器设计:第1种是将电阻型传感元件作为高频天线的负载电阻,通过测量此天线在某特定频率的反向散射信号能量获知待测物理量的信息。通过集成湿敏多壁碳纳米管薄膜电阻,实现了一个可以工作到2 GHz的超高频无源式湿度传感器^[35]。第2种无源传感器设计原理是将上述这种频域

的反向散射原理应用到时域中。这个传感器由多段平面型微波传输线和多个功能不同的电阻型传感元件串联而成^[39]。当该传感器通过天线收到探测的脉冲信号时,这个脉冲将在传输线上传播并遇到各个敏感电阻元件产生反射,通过测量在时域上分离的各个反射脉冲信号能量并应用特定算法,可同时获知多个待测物理量的信息。这些技术均已成功地应用于食品和药品的智能包装中^[36-39]。

4.3 智慧健康应用 Bio-Patch 的集成

可穿戴智能医疗设备将传感器、智能处理器、无线通信等技术嵌入到柔性材料中,并用紧体佩戴的方式贴在用户的身体上,持续实时的测量人体各项生理数据(如心率、体温、呼吸频率等)。所采集的信息用无线的方式传输到小型手持设备或远程医疗中心,以便医生进行全面、专业、及时的分析和治疗。随着物联网基础条件的不断成熟,未来可穿戴智能医疗器件将越来越多地进入普通人的生活,为人们的生活方式以及医疗保健带来重大变革。

可穿戴智能医疗设备着眼于小型化、舒适性、无创且易于使用。利用高性能集成电路与柔性软印刷电路的混合集成方式研发了一种柔性医疗器件 Bio-Patch^[40-41]。这种柔性器件可以像创可贴一样贴在皮肤表面,并实时的测量人体的心电以及体温信息。基于硅衬底的高性能集成电路将低噪声、低功耗模拟放大电路、模数转换器、处理器等电路单元集成到 1.5 mm × 3 mm 的芯片上^[42]。如图7所示,高精度印刷电路可以在塑料衬底上实现 50 μm 宽的金属连接线。这种非接触式的加工方式可以将硅基芯片与外围电路元件在柔性衬底上实现电气互连,进而实现超薄可弯曲的 Bio-Patch。

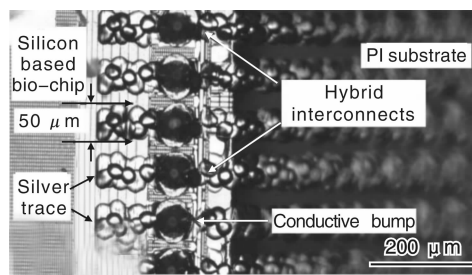


图7 基于打印技术的 Bio-Patch 混合集成

Fig. 7 Hybrid integration of Bio-Patch using printing technology

如图8a所示,使用印刷电路方式集成的 Bio-Patch 具有超薄(包括电池在内 2 mm)、超小(包括打印电极在内 4.5 cm × 2.5 cm)、超轻(包括电池在内 4g)、可弯曲等特性^[43-45]。将 Bio-Patch 贴于胸部,清晰的心电信号可以被检测到,见图8b^[46]。

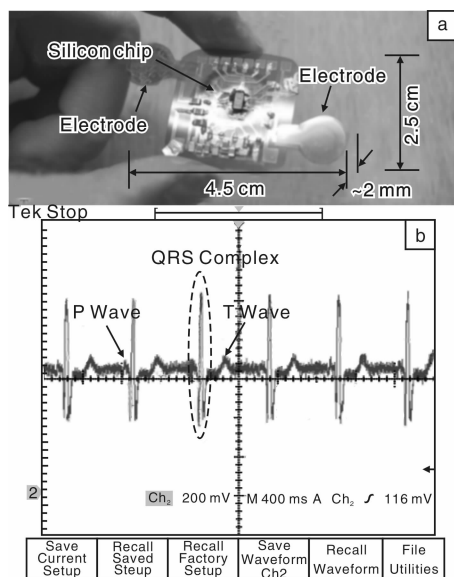


图 8 小型化 Bio-Patch (a) 以及单通道心电图测量 (b)

Fig. 8 Miniaturized Bio-Patch for single-channel ECG

5 结 语

目前我国高度重视物联网产业的发展, 已将物联网作为战略性新兴产业予以重点关注和推进。发展物联网技术和产业不仅是我国在新时期引领世界科技创新的一项重要战略任务, 也是未来社会经济发展的制高点。尽管现阶段物联网的发展还处于初级时期, 但这给中国在上取得自主技术和市场领先提供了一个绝佳机遇。在努力发展物联网技术和产业的过程中, 要集中力量突破核心技术, 着力提升自主创新能力, 扎实做好技术研发和标准的制定。

作为推动物联网最核心硬件技术的柔性和可穿戴电子器件领域, 世界上还没有任何一个国家和地区拥有绝对的技术优势, 而且其生产设备的投资远远低于传统硅芯片生产所需的几十甚至上百亿美元的投入。只要我国加大重视和增加研发投入, 一定会在材料、器件以及系统集成方面取得突破, 并充分发挥柔性大面积电子器件在物联网应用中的柔性、超薄、低成本、环保等优势, 使其成为一个高技术、引领性的产业。

参考文献 References

- [1] Zheng Lirong, Zhang Hui, Han Weili, *et al.* *Technologies, Applications, and Governance in the Internet-of-Things, Internet of Things-Global Technological and Societal Trends: from Smart Environments and Spaces to Green ICT* [M]. Denmark: River Publisher, 2011: 143–176.
- [2] International Telecommunication Union ITU. *ITU Internet Reports 2005: The Internet of Things* [R]. Tunis: ITU, 2005.
- [3] Li Zhiyu (李志宇). 物联网技术研究进展 [J]. *Computer Measurement & Control* (计算机测量与控制), 2012, 20(6): 1 445–1 451.
- [4] Lu Tao (卢涛), You Anjun (尤安军). 美、欧、日、韩等国物联网产业的发展战略及其对我国的启示 [J]. *Science & Technology Progress and Policy* (科技进步与对策), 2012, 29(4): 47–51.
- [5] Chen Liuqin (陈柳钦). 物联网: 国内外发展动态及亟待解决的关键问题 [J]. *Decision-Making & Consultancy Newsletter* (决策咨询通讯), 2010, 5: 15–32.
- [6] Zhan Y, Mei Y, Zheng L. Materials Capability and Device Performance in Flexible Electronics for the Internet of Things [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(7): 1 220–1 232.
- [7] Cui Zheng (崔铮). *Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications* (印刷电子学—材料、技术及其应用) [M]. Beijing: High Education Press, 2012.
- [8] MacDonald W A, Looney M K, MacKerron D, *et al.* Latest Advances in Substrates for Flexible Electronics [J]. *Journal of the SID*, 2007, 15(12): 1 075–1 083.
- [9] Ji Lina (纪丽娜), Tang Xiaofeng (唐晓峰), Yang Zhenguo (杨振国). 喷墨印制 PCB 用新型纳米银导电油墨的研发现状及趋势 [J]. *Ink-Jet Printing Technology* (喷墨打印技术), 2009, 6: 26–30.
- [10] Sun Y, Rogers J A. *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: from Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage* [M]. Singapore: Elsevier Pte Ltd, 2010.
- [11] Ortiz R P, Facchetti A, Marks T J. High-k Organic, Inorganic, and Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 205–239.
- [12] Liu Z, Zhang Z B, Chen Q, *et al.* Solution-Processable Nanotube/Polymer Composite for High-Performance TFTs [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32(9): 1 299–1 301.
- [13] Liu Z, Gao X, Zhu Z, *et al.* Solution-Processed Logic Gates Based on Nanotube/Polymer Composite [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2013, 60(8): 2 542–2 547.
- [14] Liu Z, Li H, Qiu Z, *et al.* Small-Hysteresis Thin-Film Transistors Achieved by Facile Dip-Coating of Nanotube/Polymer Composite [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(27): 3 633–3 638.
- [15] Qu M, Li H, Liu R, *et al.* Interaction of Bipolaron with the H₂O/O₂ Redox Couple Causes Current Hysteresis in Organic Thin-Film Transistors [J]. *Nature Communications*.
- [16] Yang Y, Ouyang J, Ma LP, *et al.* Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(8): 1 001–1 014.
- [17] Scott J C, Bozano L D. Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(11): 1 452–1 463.
- [18] Tang W, Shi H, Xu G, *et al.* Memory Effect and Negative Differential Resistance by Electrode-Induced Two-Dimensional Single-Electron Tunneling in Molecular and Organic Electronic Devices [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(19): 2 307–2 311.
- [19] Wang M L, Zhou J, Gao X D, *et al.* Delayed-Switch-on Effect in Metal-Insulator-Metal Organic Memories [J]. *Applied Physics*

- Letters*, 2007, 91: 143–511.
- [20] You Y T, Zeng Q, Yao Y, *et al.* Field-Induced Evolution of Metallic Nano-Tips in Indium Tin Oxide-Tris-(8-Hydroxyquinoline) Aluminum-Aluminum Device[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100: 123–304.
- [21] Yao Y, You Y T, Si W, *et al.* Modeling the Underlying Mechanisms for Organic Memory Devices: Tunneling, Electron Emission, and Oxygen Adsorbing [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100: 263–307.
- [22] Chen Y F, Mei Y F, Kaltoven R, *et al.* Towards Flexible Magnetoelectronics: Buffer-Enhanced and Mechanically Tunable GMR of Co/Cu Multilayers on Plastic Substrates[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(17): 3 224–3 228.
- [23] Mei Y F, Kiravittaya S, Harazin S, *et al.* Principles and Applications of Micro and Nanoscale Wrinkles[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, 70(3–6): 209–224.
- [24] Melzer M, Makarov D, Calvimontes A, *et al.* Stretchable Magnetoelectronics[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2 522–2 526.
- [25] Melzer M, Karnaushenko D, Makarov D, *et al.* Elastic Magnetic Sensor with Isotropic Sensitivity for In-Flow Detection of Magnetic Objects[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 2 284–2 288.
- [26] Karnaushenko D, Makarov D, Yan C L, *et al.* Printable Giant Magnetoresistive Devices[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(33): 4 518–4 522.
- [27] Huang G S, Mei Y F. Thinning and Shaping Solid Films into Functional and Integrative Nanomembranes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(19): 2 517–2 546.
- [28] Shao B, Chen Q, Amin Y, *et al.* An Ultra-Low-Cost RFID Tag with 1.67 Gbps Data Rate by Ink-Jet Printing on Paper Substrate [C]//*IEEE Asian Solid State Circuits Conference (A-SSCC)*. Beijing: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010: 1–4.
- [29] Shao B, Chen Q, Liu R, *et al.* Design of Fully Printable and Configurable Chipless RFID Tag on Flexible Substrate[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2012, 54(1): 226–230.
- [30] Zheng L, Rodriguez S, Zhang L, *et al.* Design and Implementation of a Fully Reconfigurable Chipless RFID Tag Using Inkjet Printing Technology [C]//*IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*. Seattle: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2008: 1 524–1 527.
- [31] Shao B, Chen Q, Amin Y, *et al.* Process-Dependence of Inkjet Printed Folded Dipole Antenna for 2.45 GHz RFID Tags[C]//*3rd IEEE European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*. Berlin: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2009: 2 336–2 339.
- [32] Shao B, Amin Y, Chen Q, *et al.* Directly-Printed Packaging Paper Based Chipless RFID Tag with Coplanar LC Resonator [J]. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2013, 12: 1 536–1 225.
- [33] Kortuem G. Smart Objects as Building Blocks for the Internet of the Things [J]. *IEEE Internet Computing*, 2010, 14(1): 44–51.
- [34] Chen Z, Lu C. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms[J]. *Sensor Letters*, 2005, 3(4): 274–295.
- [35] Feng Y, Cabezas A L, Chen Q, *et al.* Flexible UHF Resistive Humidity Sensors Based on Carbon Nanotubes[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2012, 12(9): 2 844–2 850.
- [36] Xie L, Feng Y, Mäntysalo M, *et al.* Integration of f-MWCNT Sensor and Printed Circuits on Paper Substrate[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(10): 3 948–3 956.
- [37] Feng Y, Xie L, Mäntysalo M, *et al.* Electrical and Humidity-sensing Characterization of Inkjet-Printed Multi-Walled Carbon Nanotubes for Smart Packaging[C]//*Proceedings of IEEE Sensors*. USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2013: 1–4.
- [38] Mäntysalo M, Xie L, Jonsson F, *et al.* System Integration of Smart Packages Using Printed Electronics[C]//*Proceedings of Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2012: 997–1 002.
- [39] Feng Y, Chen Q, Zheng L R. Design of a Printable Multi-functional Sensor for Remote Monitoring[C]//*Proceedings of IEEE Sensors 2011*. USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2011: 675–678.
- [40] Yang G, Chen J, Xie L, *et al.* A Hybrid Low Power Bio-Patch for Body Surface Potential Measurement[J]. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, 2013, 17(3): 591–599.
- [41] Yang G. Hybrid Integration of Active Bio-Signal Cable with Intelligent Electrode: Steps toward Wearable Pervasive-Healthcare Applications [D]. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2013.
- [42] Yang G, Chen J, Jonsson F, *et al.* A Multi-Parameter Bio-Electric ASIC Sensor with Integrated 2-Wire Data Transmission Protocol for Wearable Healthcare System[C]//*Proceedings of Design, Automation & Test in Europe*. Dresden: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2012: 443–448.
- [43] Yang G, Xie L, Mäntysalo M, *et al.* Bio-Patch Design and Implementation Based on a Low-Power System-on-Chip and Paper-Based Inkjet Printing Technology[J]. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 2012, 16(6): 1 043–1 050.
- [44] Xie L, Yang G, Mäntysalo M, *et al.* A System-on-Chip and Paper-Based Inkjet Printed Electrodes for a Hybrid Wearable Bio-Sensing System[C]//*Proceedings of IEEE 34th Annual International Conference of the Engineering in Medicine and Biology Society*. San Diego: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2012: 5 026–5 029.
- [45] Xie L, Yang G, Xu L L, *et al.* Characterization of Dry Biopotential Electrodes[C]//*Proceedings of IEEE 35th Annual International Conference of the Engineering in Medicine and Biology Society*. Osaka: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2013: 1 478–1 481.
- [46] Xie L, Yang G, Mäntysalo M, *et al.* Heterogeneous Integration of Bio-Sensing System-on-Chip and Printed Electronics[J]. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*, 2012, 2(4): 672–682.