

特约专栏

柔性微流体电子：材料、工艺与器件

尹周平，吴志刚，黄永安

(华中科技大学 数字制造装备与技术国家重点实验室 柔性电子研究中心，湖北 武汉 430074)

摘要：微流体技术是指在微观尺寸下控制、操作和检测复杂流体的新兴技术，通过与柔性电子技术结合，产生了全新的柔性微流体电子技术，有望在可变形电极、可穿戴电子、可延展柔性天线等领域发挥重要作用。目前，液态金属由于其常温液态、大表面张力等特点，应用于柔性微流体电子技术领域时，在材料、工艺和设备等方面面临诸多挑战。重点讨论液态金属的组分和属性、微流体制造工艺与特点，以及柔性微流体电子技术的新兴应用。最后展望了柔性微流体电子技术需研究并解决的关键科学技术问题。

关键词：柔性电子；液态金属；微流体；无线传感器；液体天线

中图分类号：TN05 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-3962(2016)02-0108-10

Flexible Microfluidic Electronics: Materials, Processes and Devices

YIN Zhouping, WU Zhigang, HUANG Yongan

(State Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment and Technology, Flexible Electronics Research Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Microfluidic technology is an emerging technology of controlling, operating and detecting complex fluid under microscale. With the combination of flexible electronic technology, a new flexible microfluidic electronic technology is developed, which is expected to play an important role in the fields of deformable electrodes, wearable electronics, flexible antennas and others. At present, the liquid metal used in microfluidic electronic technology, due to its liquid state at room temperature and large surface tension characteristics, faces many challenges in the material, process and equipment. This paper focuses on the configuration and properties of liquid metal, the fabrication processes and characteristics of microfluidic electronics, and the advanced applications of flexible microfluidic electronics. Finally we prospect the flexible microfluidic electronic technology and the main challenges.

Key words: flexible electronics; liquid metal; microfluidic; wireless sensor; liquid antenna

1 前言

柔性电子具有便携性、透明、轻质、可伸展/弯曲、以及易于快速大面积打印等特点，产生了许多新的应用。柔性电子是一个新兴开放的研究领域，随着学科交叉的加深，新的应用不断出现，在新型电子材料、微纳制造工艺和设备等方面不断出现新的研究问题。微流体技术是指在微观尺寸下控制、操作和检测复杂流体的技术，利用流体随流道的任意变形能力，为柔性电子提供了全新的解决方案，但其材料属性、制造工艺和新兴应

用都面临挑战与机遇。

微流体电路通过在硅橡胶基板嵌入微通道，将液态金属充入橡胶基板微流道或者直接打印在基板表面。不同于常规电子，这些微流体电路具有固有的柔性，在自然拉伸状态下依然能够保持电子器件的功能。早期的液相电子包括惠特尼(Whitney)应变计，在橡胶管道中填充水银，通过超弹性拉伸可以改变水银的电阻实现测量^[1]。利用相变液态金属可实现可逆调节橡胶复合材料的结构刚度。在橡胶复合材料中嵌入低熔点 Field's 金属和电热层(液相 Galinstan 合金)，整个结构的弹性模量可以出现 4 个量级的变化^[2]。目前液相电子器件已经利用无毒的共晶镓铟(EGaIn)、镓锡合金(Galinstan)，以及其他基于镓的合金替代水银。

本文讨论了不同配比液态金属的基本属性及其对导电性、表面张力等性质的影响；并阐述了直接喷印、微

收稿日期：2015-09-08

基金项目：国家自然科学基金(51175209, 51575216)

第一作者：尹周平，男，1972 年生，教授，博士生导师，Email: yinzhp@mail.hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.04

流道注入、微接触印刷液态金属的制造工艺, 及其在柔性、可延展、可重构的互连、天线、超材料和光学材料中的应用; 最后讨论了柔性微流体电子技术在天线、传感器、电感、电容、电阻等方面的应用, 所使用的基板材料包括纸张、PDMS、布料、塑料。

2 液态金属

液态金属综合了传统刚性和柔性材料的优良性能, 目前主要有 5 种熔点接近或低于室温的金属: 铋、铟、铯、汞和镓(Ga)。其中, 铋具有放射性, 铯和铟与空气接触后会剧烈反应, 汞具有毒性而且它的表面张力较大, 不易对其进行图案化成型^[3], 这 4 种材料均不适合用于制备柔性电子器件。镓及其合金适用于制备各种器件, 主要得益于: ①熔点非常低, 在室温下为液态; ②粘度低, 便于注入微流道中; ③电导率较高, 虽然比铜的电导率低一个数量级, 但是远远高于其他导电液体等; ④不易蒸发, 性能稳定, 操作时不会吸入气体分子^[4]; ⑤液态金属在注射前不用加热熔化, 易于与有机、生物材料兼容; 并且在注射过程中始终保持液态, 注射完成后无冷却过程, 减少工艺耗时^[5]; ⑥液态金属各组分的毒性等级较低; ⑦此外液态金属与空气接触后, 表面形成的氧化层结构使其更易于在微流道中稳定流动^[6]。

2.1 Galinstan

Galinstan 是由 Ga, In 及 Sn 元素组成的液态金属合金, 其命名是根据这 3 种元素的名称综合得来。与固态纯金属不同, 组成元素的配比不同会使 Galinstan 的熔点不同, 因此很难确定熔点。Galinstan 一种典型的配比为 68.5wt%Ga, 21.5wt%In, 10.0wt%Sn, 该组份构成的合金熔点为 -19°C 。另外一种配比 62.5wt%Ga, 25wt%In, 12.5wt%Sn 构成的合金熔点为 10°C ^[7]。Galinstan 已经成为能够替代汞的液态金属材料, 并应用在体温计、电磁继电器、冷却剂、离子源或者 MEMS 器件中。Liu 等对 Galinstan 的两个关键参数: 接触角与表面张力进行了测量^[8]。考虑到 Galinstan 极易被氧化, 整个测试在 28°C 氮气氛围手套箱中进行, 氧气和湿度浓度控制在 0.0005% 以下。在氮气氛围手套箱中采用悬滴法对 Galinstan 表面张力进行测量, 所测结果为 $534.6 \pm 10.7 \text{ mN/m}$, 略高于 Kocourek 等采用悬滴法在空气中测得的 517 mN/m ^[9]。

2.2 EGaIn

EGaIn 是与 Galinstan 类似的共晶合金, 由 Ga 和 In 两种元素组成, 典型配比为 75.5wt%Ga 和 24.5wt%In, 熔点为 15.5°C 。虽然 Galinstan 与 EGaIn 性质非常相似, 但是由于 EGaIn 仅由 Ga, In 两种元素组成, 对其进行化学和光谱分析都更为简便^[3]。Galinstan、EGaIn 与汞的物

理性质可参考文献[7]。可以通过组分控制来调节合金的熔点, 采用纯度为 99.99% 的铋、铟、锡和锌按照重量比 35 : 48.6 : 16 : 0.4 比例合成了 $\text{Bi}_{35}\text{In}_{48.6}\text{Sn}_{16}\text{Zn}_{0.4}$ 金属墨水, 这种液态金属墨水的熔点为 58.3°C , 略微高于室温, 在进行直写时需要将液态金属墨水加热^[10]。利用此带有加热功能的书写笔, 制备了电子器件、图像和电路。

由 Ga 元素组成的液态金属合金在暴露大气环境的一瞬间会形成厚度约为 1 nm 的 Ga 氧化层。由于氧化层很薄, 基本不会影响液态金属的导电性^[11]。液态金属可以附着在大多数材料表面, 并可以和金属之间形成欧姆接触^[12]。在干燥空气中, 没有外界驱动力和物理干扰条件下, 氧化层厚度不会随时间推移而增加。氧化层为两性化合物, 可以通过 $\text{pH} < 3$ 或者 $\text{pH} > 10$ 的环境去除^[13]。在除去液态金属表面氧化层之后, 液态金属恢复流动性。

GaIn_{10} (90wt%Ga, 10wt%In) 液态金属和基于 GaIn_{10} 的液态金属墨水 (含有 0.026 wt% 的氧) 的示差扫描量热曲线结果表明, 前者的熔点为 288.3 K, 后者为 289 K^[14]。存在少量的氧化镓并不会改变液态金属的晶体结构^[15]。增加氧含量可以有效地降低表面张力, 提高液态金属墨水的粘性, 但是电阻也会相应的提高, 其影响规律如图 1 所示,

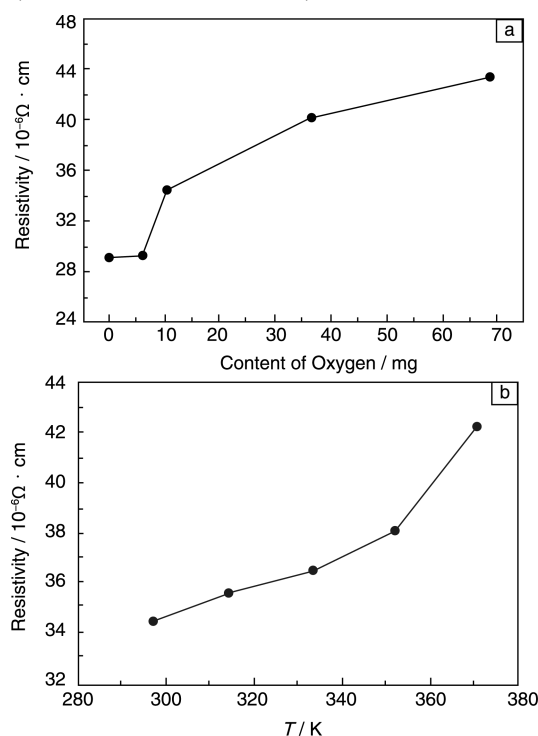


图1 室温下, 40 g 的 GaIn_{10} 墨水电阻率随氧含量的变化曲线(a), GaIn_{10} 墨水电阻率随测量温度的变化曲线(b)

Fig. 1 Electrical resistivity of 40 g GaIn_{10} -based liquid metal ink as a function of oxygen content at room temperature (a) and electrical resistivity of GaIn_{10} -based liquid metal ink as a function of temperature (b)

当含氧量从 0 mg 增加到 68.6 mg, 电阻从 $29 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $43.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。并且, GaIn_{10} 墨水的电阻率随温度出现非线性特性。

3 液态金属成形工艺

3.1 直写/打印技术

液态金属直写工艺较为简单, Gao 等首次提出通过圆珠笔或者毛笔等简单工具, 将研制的新型液态金属墨水 (GaIn_{10} : 90wt% Ga, 10wt% In) 直写不同的形状与图案在各种柔性或刚性基底上, 制备导体元件或互连导线, 基底包括环氧树脂、玻璃、塑料、硅胶、纸张、布料等, 如图 2 所示^[14]。对使用毛笔在打印纸上直写的液态金属直线外观及截面形貌进行 SEM 观测分析, 直线宽度约为 2 mm, 厚度约为 $10 \mu\text{m}$, 直写的液态金属能够很好地粘附在基底表面。在硅胶板上直写液态金属导线互连不同颜色的 LED 阵列, 成功点亮 31 盏 LED 灯。在柔性基板上直写液态金属导线, 互连电源、开关及风扇等元件, 使风扇能够正常工作。

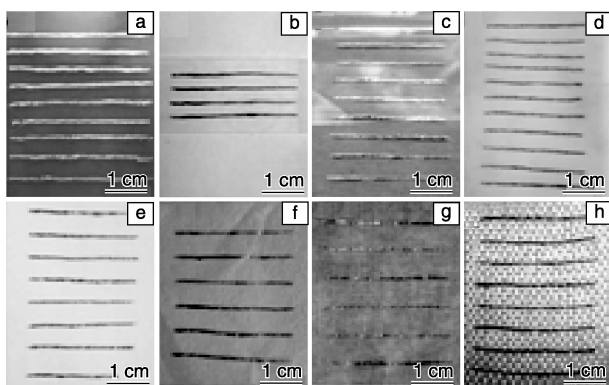


图 2 GaIn_{10} 墨水在不同基底材料上的润湿性: (a) 环氧树脂板; (b) 玻璃; (c) 塑料; (d) 硅胶板; (e) 打印纸; (f) 棉纸; (g) 棉布; (h) 玻璃纤维布

Fig. 2 Demonstrated wettability of GaIn_{10} -based liquid metal ink written on different substrate materials: (a) epoxy resin board; (b) glass; (c) plastic; (d) silica gel plate; (e) typing paper; (f) cotton paper and (g) cotton cloth and (h) glass fiber cloth

可将所需图案刻在 PI 薄膜或者打印纸上制成镂空模板, 然后将带有图案的模板放在基底材料上, 用笔蘸取液态金属墨水后直写制得电阻、电容等电子元件^[16-17]。Boley 等通过液体流量泵控制注射器, 在运动基板上直写出二维液态金属图案, 如图 3 所示^[18]。通过注射器还能够直写出三维液态金属图案, Collin 等在室温下使用注射器直写液态金属 (共晶镓钢 EGaIn , 75wt% Ga 和 25wt% In), 制备了各种悬空的三维微结

构, 如高宽比远大于瑞利不稳定性极限的圆筒、3D 点阵列、平面外的拱形结构和导线^[12]。向填充有液态金属的注射器中施加一定的压力 ($< 5 \text{ kPa}$), 当注射器针头处形成的液态金属液滴接触到基板后, 液态金属表面的氧化层在基板表面铺开, 此时保持压力不变, 向上提升注射器, 可以通过针头和基板之间的拉力将液态金属拉出形成金属丝。Collin 指出还有另外 3 种方式来制得 3D 独立微结构: ①迅速挤出液态金属形成金属丝; ②堆叠液态金属液滴; ③将液态金属注入微流道中, 同时通过化学方式去除微流道。直写/喷印技术非常吸引人, 可以完全实现自动化, 并能利用液态金属打印任意图案。

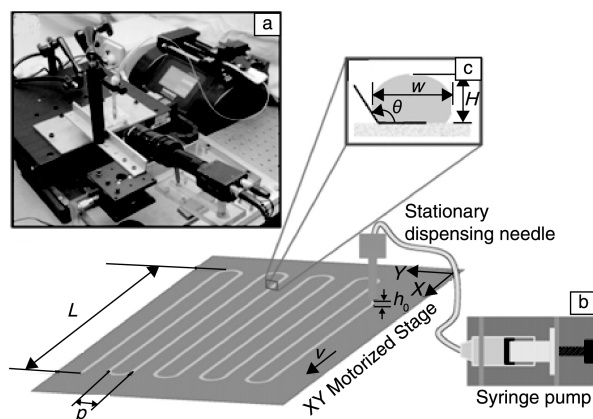


图 3 液态金属直写系统: (a) 直写系统整体照片; (b) 直写蛇形导线示意图, 导线长度为 L , 中心间距为 p , 系统运动速度 v , 溶液流量 Q , 针头距离基板 h_0 ; (c) 直写导线的横截面示意图, 宽度为 W , 高度为 H , 与基板接触角为 θ ^[18]

Fig. 3 Direct writing system: (a) photograph of direct writing system; (b) schematic of direct-writing of a serpentine pattern with length L , center-to-center line spacing p , moving speed v , flow rate Q , and needle-to-substrate distance h_0 ; (c) detail cross-sectional view of a written trace of width W , height H , and contact angle θ ^[18]

Zheng 等提出敲击模式 (Tapping-mode) 复合流体输送系统, 类似于圆珠笔书写方式, 实现电子器件的高效率和自动化打印, 如图 4 所示^[19]。通过调节液态金属墨水的粘附性, 克服其高表面张力, 利用点胶机直接在纸张上打印出了柔性电路^[20]。Arya 等利用微接触打印与图章刻蚀的组合技术, 在橡胶弹性基板上制备了液态金属电路, 实现外接铜导线后封装整体电路^[21]。微接触打印头固定在三坐标笛卡尔机器人上, 通过在硅橡胶基板上沉积连续的液滴形成图案化电路。他们同时提出图章刻蚀技术制备液态 GaIn 电路, 通过 GaIn 合金墨水液池对图章添墨水, 然后将其压在橡胶弹性基板上实现整

个图案的转移,但是由于液态金属对基板表面润湿不均匀,因此用这种方式制备出来的液态金属图案不平整。

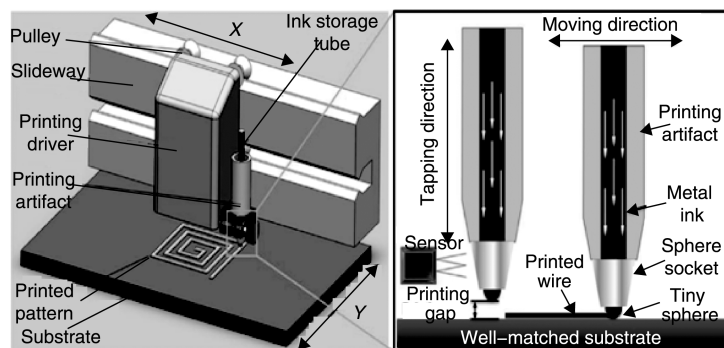


图4 低成本打印机三维示意图及打印液态金属原理图^[19]

Fig. 4 3D schematic diagram of the low-cost printer for liquid metal^[19]

常规喷墨打印技术可以实现直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 的点,电流体动力喷印可以打印亚微米的点,但是这两种技术在实际打印过程中需要在无氧环境下进行,否则会造成液态金属氧化层累积到喷嘴处造成堵塞,因而不能用来直接喷印液态金属^[22-23]。Kim在PDMS侧壁键合浸润HCl溶液的纸张,实现了液态金属电喷印^[24]。

3.2 微流道注入工艺

向微流道中注入液态金属的工艺较为成熟,也是柔性微流体电子器件的主流制备工艺。EGaIn能够在室温下快速流入并填充微流道,但必须研究EGaIn填充微流道的必要条件和形成结构的稳定性。EGaIn只在微尺度下具有一定可塑性,这导致将EGaIn输入微尺度流道需要一定的压力,要求注入压力超过临界值,此压力取决

于流道的截面尺寸^[5]。微流道注入工艺如图5所示,基本过程包括:(1)配置弹性衬底溶液,如Ecoflex或者PDMS;(2)制备含流道图案的模具和盖板模具;(3)将溶液导入模具中,并进行固化/半固化处理,然后进行剥离,并将两块衬底粘贴在一起;(4)利用注射器向微流道中注入液态金属,注入完毕后利用胶水堵住注入口。注入工艺操作简单、可重复性佳,且在撤除注入压力之后,液态金属能够保持结构的稳定性,不会因为注入压力的撤销而回缩。这为微流道注射工艺制备微流体电子器件提供了可行基础,该工艺可用于制备可重构的电路和天线^[6, 25]、互联结构^[26-28]、微流体的部件^[29],以及用于电学表征的软电极^[30]。但是需要采用光刻或者快速原型技术制备模具,相对较为费时。

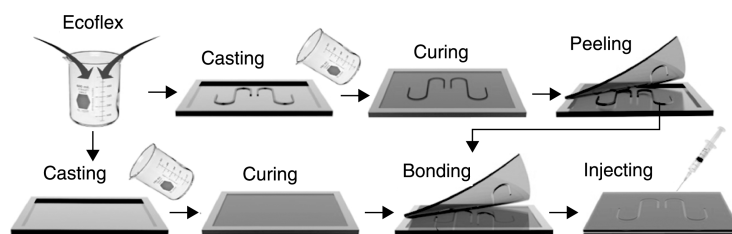


图5 采用微流道注入技术制备微流体软性器件示意图^[28]

Fig. 5 Schematic diagram of injection technique for microfluidic flexible device^[28]

通过注射或真空填充方式将液态金属充入微流道内,冷冻使液态金属凝固后,使用工具如剪刀等从基底上取下凝固后的液态金属,并与其他元器件集成,最后用弹性材料封装整体器件,这种工艺可以制得复杂的三维电路结构,如图6所示^[31]。

3.3 微接触印刷/压印

微流道注入工艺可用于制备单输入单输出简单电路,但对于多个交点或者终端的复杂电路,以及覆盖较

大面积的电路并不十分有效。可以利用图案化模板或掩膜板将合金有选择性地沉积在橡胶基板上^[32],掩膜板材料包括铜膜^[22]、锡箔^[23]、纸张^[25]等。这种技术易于实现低成本、大批量制备电子器件,可以用于制备复杂的电路,但每个电路都需要相应的模板,而且电路图案不能形成闭环结构。微接触印刷(μCP)通常是软刻蚀技术中的转移方法,用于制备图案化自组织单分子层。 μCP 可以直接在空气中进行液态金属操作,可以相对容

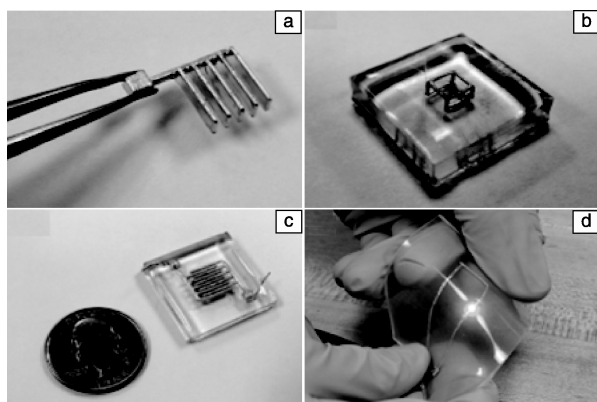


图 6 EGaln 通过冷冻凝固形成便于操作的几何结构 (a), 封装在柔性基底中制成的立方体天线 (b)、电容 (c) 的照片, 基底的柔性使整个电路可以实现拉伸和弯曲 (d)

Fig. 6 EGaln can be frozen into geometries with deep features and be safely manipulated (a); the frozen EGaln can be encapsulated in elastomer to create electronic circuits and devices, such as this cube antenna (b) and capacitor (c); the softness of the elastomer enables these circuits to be stretched and bent (d)

易地转移能与硅橡胶润湿的液体到硅橡胶表面, 但是液态 GaIn 合金直接转移到硅橡胶表面具有相当的挑战。 μ CP 沉积中的液态金属表面氧化层有助于保持液态金属的形状。

压印工艺是一种十分简便的图案化技术, 能够制备非常高分辨率的纳米尺度结构, 也同样可以用于液态金属结构的制备。基本工艺过程如图 7 所示: (1) 将 PDMS 浇注到预制模具中, 形成压印的弹性橡胶模具; (2) 在衬底表面涂覆一薄层液态金属; (3) 把刻有图案的 PDMS 模板压在液态金属表面, 对模板施加压力; (4) 液态金属表面氧化层对模板凹槽有粘附性, 将液态金属印入模板内, 然后剥离 PDMS 模具并进行封装。该工艺制得的液态金属线宽可达 $2\ \mu\text{m}$, 厚度为亚微米级别^[33]。

3.4 模板印制

模板印刷/丝网印刷是印刷电子制造中最常用的印

刷技术。Jeong 等利用模板印刷技术印刷微流体柔性电子器件, 将液态金属印刷到半固态的 PDMS 基板上, 在组装刚性活性器件之后利用未固化的 PDMS 浇注进行封装, 具体过程如图 8 所示^[32]: (1) 在两块平面衬底上分别浇注液态金属和半固化 PDMS; (2) 将镂空模板放置于半固化 PDMS 表面; (3) 将液态金属一面压向含有模板的 PDMS 层, 并用力推压刮刀; (4) 然后用辊子碾压含有液态金属和模板的 PDMS 表面, 然后移除模板; (5) 浇注 PDMS 溶液, 并进行固化处理; (6) 移除衬底支撑, 完成器件制备。所印刷的电路能够达到 $200\ \mu\text{m}$ 的分辨率, 在应变 $0\sim 60\%$ 之间, 电阻随应变线性变化, 在以 $0.5\ \text{Hz}$ 的频率拉伸电路 $1\ 000$ 次以后电阻并没有明显变化, 已经用于直接在人体皮肤表面进行印刷 RFID 天线。除传统模板印刷外, Jeong 等还提出利用雾化喷涂和胶带掩膜组合工艺, 通过给喷枪加压, 将液态金属喷涂在胶带掩膜版上, 工艺流程为: (1) 将掩膜转印到柔性基底上; (2) 在掩膜版基底上雾化沉积液态金属; (3) 去除掩膜版; (4) 将有源器件贴装在电路上然后封装。利用这种工艺制备了液态电路与刚性芯片混合集成的微流体柔性电子器件^[34]。传统模板印刷工艺效果会受液态金属合金对基板润湿性能的影响, 但是这种雾化喷涂工艺得到的图案形貌明显优于以前的印刷工艺, 而且极大地减少了基底材料的选择性, 可适用于各类硅橡胶、纸张、亚克力、聚酰胺等很多种常用柔性基底上。主要原因是该工艺是高密度的液态金属液滴高速轰击基板材料, 产生巨大的冲击力, 同时由于液态金属液滴表面的氧化层作用, 提高了液态金属对基板表面的润湿性, 从而更容易图案化。

材料表面润湿性也可以作为模板, 利用掩膜沉积和液态金属的选择性润湿性制备了超弹性电路, 整个液态金属电路嵌入在弹性薄膜内部。工艺步骤主要包括^[35]: (1) 通过光刻工艺将 PDMS 上的锡箔进行图案化; (2) 在 PDMS 弹性体表面旋涂一层 PAA (聚丙烯酸) 牺牲层; (3) 溅射金属铜, 使用丙酮清洗表面, 去除光刻胶; (4) 填充 Galinstan 合金, Galinstan 选择性地填充在溅射有

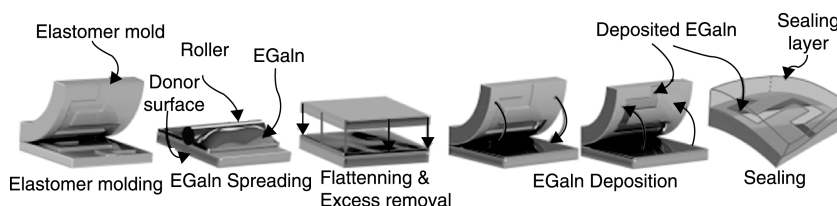
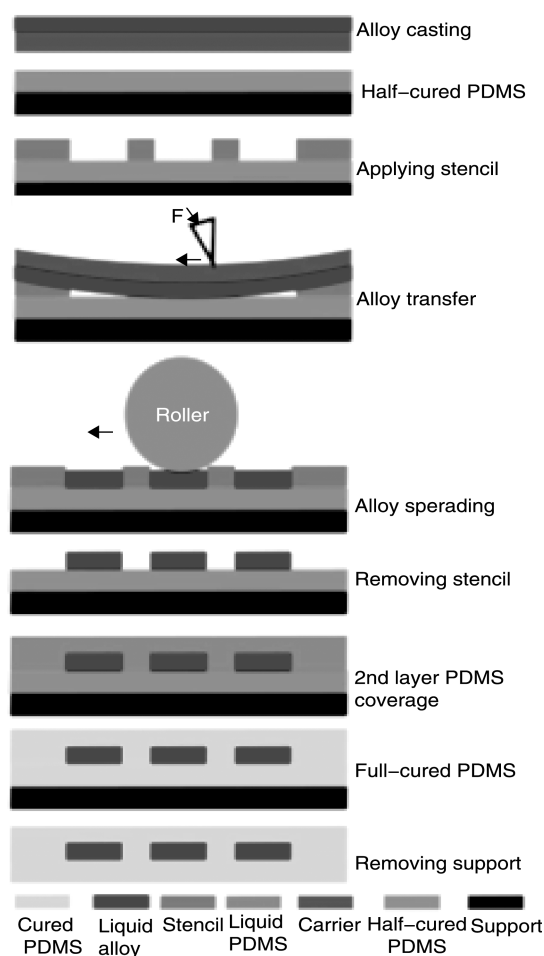


图 7 EGaln 合金压印工艺示意图

Fig. 7 Schematic description of imprinting of the EGaln

图8 模板印刷工艺示意图^[32]Fig. 8 Schematic diagram of stencil printing process^[32]

金属钢的表面；(5)用工具去除多余的 Galinstan，并用水去除剩余的 PAA 牺牲层；(6)冷冻使其凝固后在表面旋涂 PDMS 进行封装。这种方法充分利用了 GaIn 合金的低熔点和可控润湿性动力学行为，以及利用表面氧化层制备不规则、悬空的微米尺度结构，免去了人工注入填充的过程，可以实现更加复杂的图案，并能够基于 GaIn 材料的液态嵌入式橡胶电子自动化、高效率生产。这种方法可以实现液态金属导线接口小于 200 μm ，导线边界之间的距离小至 25 μm 。

3.5 激光加工

由于材料的不兼容性，金属直接在纯 PDMS 薄膜上进行图案化会出现粘附性差、器件失效等问题^[36]，向 PDMS 中掺入碳纳米管等导电微粒可以解决该问题^[37]。Tong 等通过 CO_2 激光加工方式直接对掺有导电微粒的 PDMS 薄膜和 EGaIn 金属进行图案化，经 CO_2 激光局部加热后的 PDMS 薄膜上下层蒸发从而带走 EGaIn，从而形成图案，如图 9 所示：(a)在液态金属合金薄膜表面

旋涂一薄层 PDMS，防止液态金属被氧化；(b)用激光对液态金属局部加热；(c)被加热处底层和顶层 PDMS 汽化蒸发；(d)上下层 PDMS 蒸发产生的气压差超过液态金属表面氧化层的表面张力时，蒸汽会刺穿液态金属薄膜，液态金属随之一起蒸发。采用功率 30 W 的 CO_2 激光，可加工出线宽 0.1~1 mm 的柔性电路^[38]。

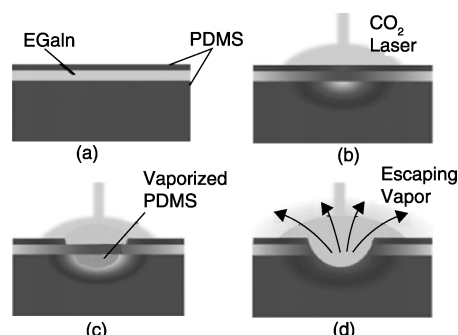


图9 激光加工图案化液态金属示意图

Fig. 9 Schematic diagram of direct laser patterning liquid EGaIn alloy

4 器件及应用

4.1 基础元件

长期以来，汞被看作唯一的一种可用的高导电液体。在许多微流控应用中，将汞作为离散液滴来使用^[39]，开关就是其中的一种^[40]。在微流控射频设备中，将交换器中的汞用聚四氟乙烯溶液中的镓锡合金液滴替换是一项探索性的研究^[41]。其利用微型制造的共面波导体作为基质，上面由 PDMS 制造的微流通道覆盖着，而聚四氟乙烯溶液和镓锡合金液滴充满整个通道，如图 10a 所示。利用气动调谐，可以改变合金液滴的位置而精确地控制开关的开和闭。液体合金液滴的引入显著地减少了导通状态下入射功率的反射，同时保留了优良的截止状态表现。通过移动液滴的位置，其电容随之发生改变，这可以用来调整固有频率。该原理和二阶的带通响应原理相结合，使其具有更宽的调频带宽，如图 10b 所示。

液滴开关是较为简单的微流控电子元件，可以通过液滴开关来控制其它元件，而此时各基础元件之间的连接是必不可少。以具有弹性的微流体通道作为模具，向其中浇注高导电率的液体合金，则可以制作类似于传统电子设备中的固态金属线的连接，但这种连接在拉伸、弯曲、扭转状态下仍能保持良好的电学性能，如图 11a 所示^[27]。Koo 等人设计了一种基于微流体的半导体元件，其将银和共晶镓锡合金两种液态金属，通过表面形成的氧化层结合在一起，如图 11b 所示^[29]。经过测试，

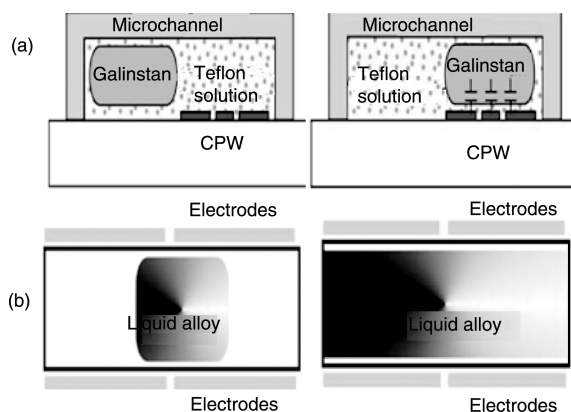


图 10 液态金属(液滴)元件工作原理示意图: (a) 射频开关; (b) 接触面可变电容

Fig. 10 Schematic diagrams of working principle of liquid-metal (droplet) components: (a) RF switch, and (b) capacitance of variable contact surfaces

这种元件能够起到整流的作用, 其整流比高达 90~180。根据其特点, 其有可能代替传统半导体, 用于生产二极管和忆阻器^[42]。

以弹性微流体通道作为模具, 向其中浇注高导电率的液体合金, 制作出一种多相的、可伸缩的、不对称的环状天线。这是第一次利用微流控技术制作的液体合金天线^[25]。经过测试, 在非拉伸状态下, 该天线的上辐射臂测量为 56.4 mm, 对应的共振频率是 2.7 GHz, 而有效辐射臂长度和液滴合金存在一定关系。根据天线理论, 假定有效介电常数趋近于 1 (由于 PDMS 薄膜的影响可以忽略不计), 天线的共振频率 f 由上通道的总长度决定, 因此实际的共振频率会稍微小于设计的共振频率。随着可伸缩天线的上辐射臂增长, 共振频率会降低。由于微流道中的液体合金的高导电性和大的横断面, 天线具有低导热损失和高辐射效率等优点。电气测量表明, 在频率小于 2.4 GHz 时, 即使天线伸长了 40%, 天线的辐射效率通常保持在 80% 以上。除了这种单极子天线, 另一种双极子天线也正在研究中, 并且也证明其具有良好的伸展性^[43]。黄永安等人就设计了一种基于微流控的双极子天线, 其将液态金属天线嵌入到 Ecoflex 中, 制作了一种可逆拉伸、机械调频的双极子天线, 这种天线即使在拉伸的状态下也保持了稳定的共振频率^[28]。

天线的共振频率与其物理尺寸成线性反比的关系, 随着天线的伸长其共振频率通常会降低, 因此在拉伸的工况下天线的共振频率会明显降低。在实际制作中, 平面倒锥天线具有良好的宽波段性能, 它的平面结构适合需要变形的场合, 比如折叠、扭转和伸长。可拉伸的平面倒锥天线具有叶状的辐射体和巨大的地线层, 以及超

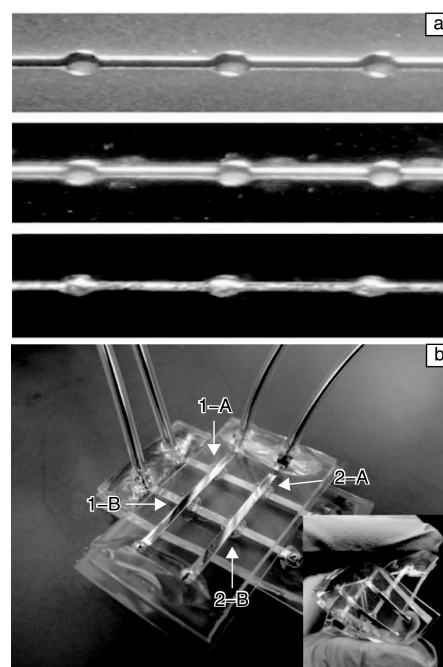


图 11 液态金属(连续金属)元件: (a) 液态合金连接; (b) 新型忆阻器

Fig. 11 Liquid metal (continuous metal) components: (a) liquid metal connections, and (b) new memory resistor

宽带频率, 范围从 3.1~10.6 GHz, 它是通过在弹性渠道网络中注入液体合金来制造的^[44]。结果表明该天线在频率高于 3.4 GHz, 伸长 40% 时仍具有良好的阻抗匹配性。当天线分别处于放松状态和伸长状态时, 天线的共振频率分别为 2.5 GHz 和 5 GHz 时, 此时阻抗仍能相应的匹配。在 2.5 GHz 频率下, 天线处于放松状态下和伸长 40% 的状态下的辐射场型会有轻微的变化, 然而并没有发现显著的减小。在 5 GHz 的时候, 却会有稍微大的变化, 但仍在合理的变化范围内。因此, 当天线伸长时, 虽然在低频段时, 辐射效率会减少, 但是仍然超过 70%。

在天线的设计中, 三维的电小天线受到众多的青睐, 因为它具有较小的尺寸, 在一些对尺寸要求越来越高的便携式的装置和终端中越来越受到关注。然而, 利用传统的平面制造技术很难制造三维电小天线。随着技术的进步, 三维电小天线的制造越来越简单, 例如利用 3D 打印和气动转印种子金属层然后采用电镀模式制造三维电小天线。然而, 这样的方法制造成本高昂、天线辐射效率低下、共振带宽狭窄。为了解决上述问题, Jobs 等设计了一种球冠形的电小天线, 它的中心固有频率可以机械地进行调整。由于微流体合金回路具有良好的延展性、PDMS 具有高度的伸缩性, 利用气力使具有

液态合金螺旋的平面 PDMS 变形为 3D 球冠电力天线, 如图 12a 所示。测量结果表明其中心频率在 426 ~ 542 MHz 范围内变动, 调频范围由 48 MHz 变化到 9 MHz, 其反射系数分别为 -25.6 dB 和 -6.5 dB。但当它接近于平面时, 效率快速下降。与平面时带宽为 2.4% 相比, 半球壳膨胀点的带宽高达 14.4%, 如图 12b 所示。

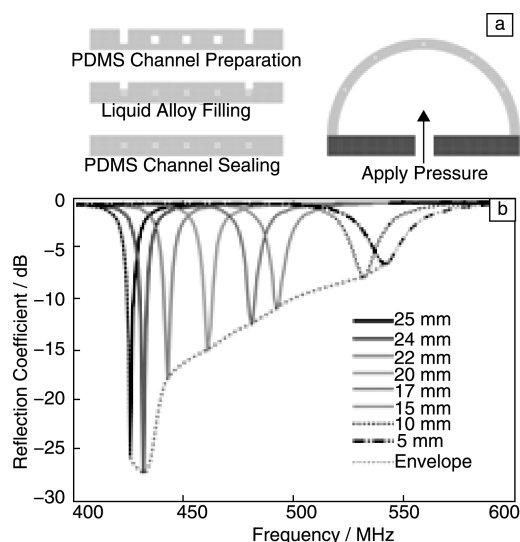


图 12 可调谐 3D 电小天线: (a) 天线制作的原理图; (b) 天线的反射系数和频率响应图

Fig. 12 Frequency tunable 3D electronically small antenna: (a) schematic diagram of the fabrication of the antenna, and (b) diagram of antenna reflection coefficient and frequency response

4.2 集成传感器

如今, 我们的身体暴露在各种各样的电磁场中, 测量这些电磁场并提醒在可能对人体健康带来损害的强电磁场下工作的专业人员非常重要, 尤其是孕妇等高危人群。软辐射传感器能够在有损健康的环境中发出警告信号, 这将解决上述问题。随着越来越多现代无线通讯系统的出现, 电磁场不断增强, 很有可能对高危人群的健康造成威胁。根据局部硬化单元概率, 设计了一种新型的辐射传感器^[45]。该传感器包括了 3 个子模块, 3 个子模块都完全嵌入到拉伸基底中, 包括: 接收微波辐射的天线、把接收到的微波转换成为相应的直流电信号的微波能量探测单元和 LED 显示器。为了模拟高度暴露在电磁场中的情况, 将连接有微波信号发生器的角状天线放置在离微波辐射传感器几米远的地方。实验数据显示当微波的输入由 -55 dBm 变化到 -15 dBm 时, 传感器呈现线性特性。这意味着微波的输入和相应的输出直流电压之间的关系很容易通过仔细的校核进行差值。在微波探测器中, 输出的 1.76 V 对应的微波输入为 -28 dBm, 即当微波的输入高于 28 dBm 时, LED 显示器保存其状态不变。当

天线既不松弛也不拉伸时, 可以探测到 5 m 远微波辐射。

为了能实现远程实时监控各种生理参数, 如体温、心率、加速度、重力、机械压力和运动, 自组织无线身体区域网络将在未来医疗中发挥重要的作用。然而, 当在较大的曲面或运动件上工作时, 普通的微缩传感器的效果不好。因此, 有必要开发新的大面积的可拉伸无线人体局域网^[32]。为了验证该类型无线人体局域网的可行性, 作者团队研发了微流控大面积可逆拉伸无线压力传感器, 其大小为 110 mm × 80 mm, 如图 13 所示。该传

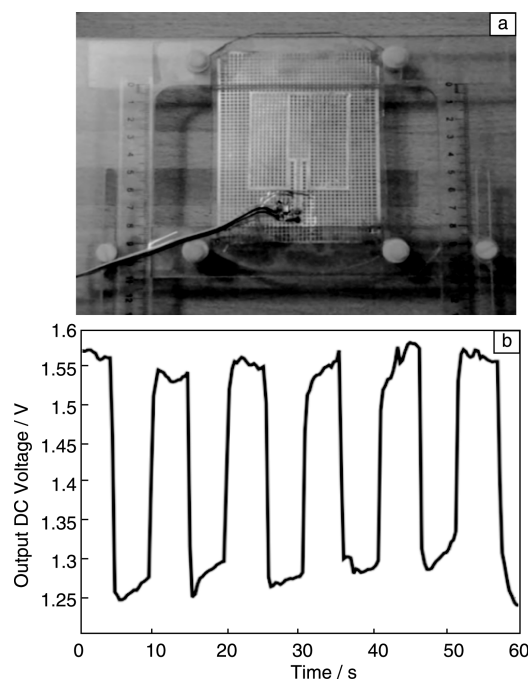


图 13 大面积应力无线传感器: (a) 集成传感器实物图; (b) 传感器随时间的响应曲线

Fig. 13 Large-area wireless strain sensor: (a) photograph of the wireless strain sensor and (b) the response of the sensor with time

感器本身包含两部分: 电压用来控制波动以及产生共振微波信号; 天线用来转换微波波动信号。并且还有一个接收器, 用来检测传感器测得的实时数据。这种设计和辐射传感器非常相似, 唯一的区别是转换的电压由计算机定量记录而不是用 LED 来定性显示。传感器所发射的无线电波的强度的变化可以通过接收器进行跟踪, 并通过所连接的计算机进行实时记录。通过校准这种对应关系, 我们可以读取在接收器中所记录的信息——在外加负载下所得到的响应直流电压。并且, 由于液态合金具有很高的流动性, 在除去所施加的负载后其没有滞后性, 使得我们可以观察到期望得到的实时测量值。

为了验证这一假说, 作者团队在集成传感器中手动引入频率在 0.1 左右的循环负载。首先将传感器自由放

置 5 s, 然后水平地伸展直到大约扩张了 15% 左右并保持 5 s。接收机连续测量传感器受到上述机械应力所产生的直流电压响应, 并最终记录在计算机中。最终测得的电压从最初的 1.55 V 变化到 1.28 V 左右。测得的结果表明, 在去除所施加的负载后, 无线应变传感器每次都会迅速地返回它的原始状态, 没有观察到任何滞后。总之, 这种集成了机械式可重构天线的传感器不仅可以检测大面积、高强度的压力, 而且能通过无线电实时发送测得的结果。更重要的是, 除了可以用于大面积的测量外, 它不需通过线路连接任何外部仪器, 用于人体传感器时不会给人们日常生活带来不便。该传感器为创造更符合人体工程学的可穿戴电子提供了新的可能性。

如今, 随着计算机成本的不断降低, 人们可将穿戴电子产品和家用电器无线传感器连接到物联网上。当无线人体局域网的传感器连接到我们人体时, 这种传感器更加具有吸引力。这样的传感器的最基本功能就是特异性。通过批量生产技术, 证实了一种超高频的无线频率身份标记^[34]。在松弛和拉伸状态下(拉伸 20%), 这种传感器在 13.95 m 内被识别到。机械拉伸试验表明, 它经过 1 000 次重复拉伸都不会被破坏, 并且其机械或电学性能没有任何显著的下降, 如图 14 所示。与供应商提供的参考样本做比较, 证明了这种基于可拉伸的微波 ID 微流控芯片所承受的负载要比样本高出 50%。

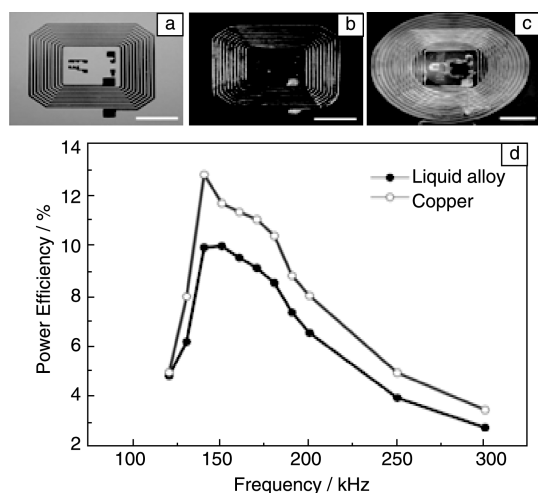


图 14 微流体无线电力传输装置: (a~c) 制作过程实物图; (d) 其功率随频率的变化曲线

Fig. 14 Microfluidic wireless power transmission device: (a~c) schematic illustrations of the fabrication process and (d) power efficiency variations curves with frequency

兼容可变形人体以及人体电磁场干扰的无线传感器系统是拉伸/顺形电子最吸引人的特点。像任何其他便携式设备或系统, 其相关的能量供应和存储设备是

其技术瓶颈, 也对这些设备的伸缩性提出了巨大的挑战。例如, 如今的无线人体局域网传感系统是基于刚性和柔性材料并且需要有一个笨重的电池, 其服务时间仍然有限, 这些是拉伸/顺形电子所不能接受的。因为, 在人体上实现完全集成的可拉伸/顺形系统之前, 电源模块是需要克服的巨大障碍。采用新开发的制造技术, 在 PDMS 上喷雾沉积合金液电路的无线电力传输装置可以在 0% 和 25% 应变之间循环 1 000 次。由于液态合金的高导电性和可靠的制造技术, 制造出来的低电阻线圈的阻值为 8.1Ω , 线圈的宽为 $600 \mu\text{m}$, 厚为 $120 \mu\text{m}$, 长为 82 cm。这是首次利用液态合金获得如此高的电导率, 和由铜制成的类似尺寸的参考线圈的性能相当。进一步改进和优化这类技术为制造独立、完整的装置或在皮肤上植入智能系统、实现人机交互提供了新的可能性。

5 结 语

得益于液态合金良好的流动性和高导电性, 柔性微流控电子在加工工艺、应用开发等方面都得到了很好的发展, 预期在机器人表面皮肤设计、可穿戴电子设备、嵌入式电子设备、航天通信系统等领域产生广泛影响。然而总体上来讲, 该领域还处在一个早期的发展阶段, 许多的认识还停留在初期的阶段, 尤其是功能材料研发和力学可靠性等方面亟需更进一步的探索, 同时在器件规模化应用方面也需要有一个积极的突破口, 从而带动更多更广泛领域的研发人员的积极参与, 迎接柔性电子所带来的重大机遇与变革。

参考文献 References

- [1] Whitney R. *Journal of Physiology* [J], 1949, 109 (1-2).
- [2] Shan W L, Lu T, Majidi C. *Smart Materials and Structures* [J], 2013, 22 (8).
- [3] Collin B Er, Michael D D. *Proc. SPIE 9467, Micro-and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VII* [C]. 2015: 946708.
- [4] Dickey M D. *Acs Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6 (21): 18 369-18 379.
- [5] Dickey M D, Chiechi R C, Larsen R J, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2008, 18 (7): 1 097-1 104.
- [6] So J H, Thelen J, Qusba A, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19 (22): 3 632-3 637.
- [7] Cheng S, Wu Z. *Lab on a Chip* [J], 2012, 12 (16): 2 782-2 791.
- [8] Liu T Y, Sen P, Kim C J C J. *Journal of Microelectromechanical Systems* [J], 2012, 21 (2): 443-450.
- [9] Kocourek V. *Thesis for Doctorate* [D]. Universitätsverlag Ilmenau, 2008.

- [10] Wang L, Liu J. *Proceedings of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*[J], 2014, 470 (2172).
- [11] Cademartiri L, Thuo M M, Nijhuis C A, et al. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116 (20): 10 848–10 860.
- [12] Ladd C, So J H, Muth J, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25 (36): 5 081–5 085.
- [13] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed [M]. Houston: National Association of Corrosion, 1974.
- [14] Gao Y X, Li H Y, Liu J. *Plos One*[J], 2012, 7 (9).
- [15] Gao Y X, Liu J. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* [J], 2012, 107 (3): 701–708.
- [16] Gao Y X, Li H Y, Liu J. *Plos One*[J], 2013, 8 (8).
- [17] Wissman J, Lu T, Majidi C. *Sensors*[J], 2013.
- [18] Boley J W, White E L, Chiu G T C, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24 (23): 3 501–3 507.
- [19] Zheng Y, He Z Z, Yang J, et al. *Scientific Reports*[J], 2014.
- [20] Zheng Y, He Z Z, Gao Y X, et al. *Scientific Reports*[J], 2013.
- [21] Tabatabai A, Fassler A, Usiak C, et al. *Langmuir*[J], 2013, 29 (20): 6 194–6 200.
- [22] Lee S, Song J, Kim H, et al. *Journal of Aerosol Science* [J], 2012.
- [23] Jayasinghe S N, Qureshi A N, Eagles P A M. *Small*[J], 2006, 2 (2): 216–219.
- [24] Kim D, Yoo J H, Lee Y, et al. 2014 *Ieee 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Mems)* [C]. 2014, 971–974.
- [25] Cheng S, Rydberg A, Hjort K, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94 (14): 144 103.
- [26] Park J, Wang S D, Li M, et al. *Nature Communications*[J], 2012, 3.
- [27] Kim H J, Son C, Ziaie B. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92 (1): 011 904.
- [28] Huang Y A, Wang Y Z, Xiao L, et al. *Lab on a Chip*[J], 2014, 14 (21): 4 205–4 212.
- [29] So J H, Dickey M D. *Lab on a Chip*[J], 2011, 11 (5): 905–911.
- [30] Siegel A C, Tang S K Y, Nijhuis C A, et al. *Accounts of Chemical Research*[J], 2010, 43 (4): 518–528.
- [31] Fassler A, Majidi C. *Lab on a Chip*[J], 2013, 13 (22): 4 442–4 450.
- [32] Jeong S H, Hagman A, Hjort K, et al. *Lab on a Chip*[J], 2012, 12 (22): 4 657–4 664.
- [33] Gozen B A, Tabatabai A, Ozdoganlar O B, et al. *Advanced Materials*[J], 2014, 26 (30): 5 211–5 216.
- [34] Jeong S H, Hjort K, Wu Z G. *Scientific Reports*[J], 2015, 5.
- [35] Kramer R K, Majidi C, Wood R J. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23 (42): 5 292–5 296.
- [36] Lim K S, Chang W J, Koo Y M, et al. *Lab on a Chip*[J], 2006, 6 (4): 578–580.
- [37] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, et al. *Science*[J], 2000, 287 (5453): 637–640.
- [38] Lu T, Finkenauer L, Wissman J, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24 (22): 3 351–3 356.
- [39] Dickey M D, Chiechi R C, Larsen R J, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18 (7): 1 097–1 104.
- [40] Sen P, Kim C J. *Ieee Transactions on Industrial Electronics*[J], 2009, 56 (4): 1 314–1 330.
- [41] Peroulis C. *IEEE Trans Microw Theory Tech* [J], 2007, 55 (12): 2 919–2 929.
- [42] Koo H J, So J H, Dickey M D, et al. *Advanced Materials*[J], 2011, 23 (31): 3 559–3 564.
- [43] Cheng S, Wu Z G, Hallbjorner P, et al. *Ieee Transactions on Antennas and Propagation*[J], 2009, 57 (12): 3 765–3 771.
- [44] Khan M R, Hayes G J, So J H, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99 (1): 013 501.
- [45] Cheng S, Wu Z G. *Advanced Functional Materials*[J], 2011, 21 (12): 2 282–2 290.

(编辑 惠 琼)