

可穿戴式柔性电子应变传感器

蔡依晨^{1,2}, 黄维^{1,2*}, 董晓臣^{1,2*}

1. 南京工业大学, 江苏省柔性电子重点实验室, 南京 211816;

2. 南京工业大学海外人才缓冲基地(先进材料研究院), 国家级“江苏先进生物与化学制造协同创新中心”柔性电子研究部, 南京 211816

* 联系人, E-mail: iamxcdong@njtech.edu.cn; iamwhuang@njtech.edu.cn

2016-09-29 收稿, 2016-10-20 修回, 2016-10-22 接受, 2016-12-30 网络版发表

国家杰出青年科学基金(61525402)和国家重点基础研究发展计划(2014CB660808)资助

摘要 传统的电子应变传感器大多基于金属和半导体材料, 其便携性、柔韧性和可穿戴特性差. 随着柔性电子材料和传感技术的快速发展, 柔性应变传感器在电子皮肤和机器人等领域的应用引起人们越来越广泛的关注. 由于生物相容性好, 同时兼具可穿戴性、实时监测、非侵入式等一系列优点, 高弹性和可拉伸性应变传感器的开发逐渐成为研究热点. 本文综述了近年来可穿戴式柔性电子应变传感在材料发展、传感机理、集成输出及潜在应用等方面的研究进展, 对可穿戴式柔性电子传感器所面临的挑战做了简单讨论, 提出了一系列可能的优化及解决方案, 并对其未来的发展方向进行了展望.

关键词 可穿戴式, 柔性电子, 应变传感, 电子器件

近年来, 柔性电子应变传感器的发展非常迅速, 可以用来检测各种人体生理活动, 包括较大幅度的手、胳膊和腿的弯曲移动以及较小幅度的呼吸、吞咽、发声时肌肉震动、血压和眼压等^[1,2]. 可穿戴电子传感器以信号传导的形式将生理活动信号转换为可视的电信号, 在人体临床诊断、健康评估、健康监控、虚拟电子、柔性触摸屏、柔性电子皮肤, 甚至工业机器人等领域^[3~5]拥有很大的应用潜力.

传统的应变电子传感器大多基于金属和半导体材料^[6~8], 其拉伸性和敏感性受到很大限制, 不适用于检测人体活动. 与传统的电子应变传感检测器相比, 柔性电子应变传感器克服了易脆的缺点, 并且具较好的生物相容性、可拉伸性、透明性及可穿戴性和连续检测等优势^[9,10]. 目前报道的柔性电子应变传感器常用的材料包括: 纳米粒子、纳米线、碳纳米管、石墨烯和有机材料等, 其中基于有机材料的柔性电子应变传感器的发展最为迅速, 在敏感性方面甚至

可以和人体的皮肤相媲美^[11~13]. 因此, 通过将柔性电子器件集成并形成活性感知矩阵可以用于制备电子皮肤, 甚至包括人工智能机器人、仿生假体、人机互动系统等更多的人造智能系统.

在柔性电子传感众多应用中, 研究最为广泛的是电子皮肤. 然而人类的皮肤是一个非常敏感的器官, 它具有集成化、可伸缩的网络传感功能, 能够将外界的温度、湿度和触觉等刺激信号传递到大脑并接收大脑发送的指令做出反馈, 使我们能够避开危险或感受环境变化. 人们期待将柔性电子传感技术用于可穿戴式电子皮肤并期望其可以像人的皮肤一样感受外界的温度、压力、形变或纹理等复杂信号, 并且通过电子皮肤将外界刺激转化为可传输的电信号来输出甚至传达大脑的命令^[14~16]. 为了模拟人类皮肤的功能, 常用的方法是通过柔性电子传感器的多功能化来提高自身性能, 例如: 结合化学和物理传感特性、提高生物降解性、增加自供电能力等, 通过不

引用格式: 蔡依晨, 黄维, 董晓臣. 可穿戴式柔性电子应变传感器. 科学通报, 2017, 62: 635-649

Cai Y C, Huang W, Dong X C. Wearable and flexible electronic strain sensor (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 635-649, doi: 10.1360/N972015-01445

断的完善和发展提高其实际应用潜力,进而制备可穿戴的电子皮肤.近年来,柔性电子传感器的应用越来越广泛,例如自主人工机器人技术,赋予了机器人特殊的接收和发射信号的能力,达到了照顾年老体弱人群的目标;通过物理和化学修饰制备的多功能电子传感器可以应用于电子鼻、电子眼等,实现对温度、湿度、压力等外界刺激的监控;将电子传感集成化和模块化制备而成了电子芯片,并将其用于电子触摸屏和智能手环等.柔性电子应变传感器的发展非常迅速,更多的功能和实际应用还需要更进一步的研究和探索.下面分别从柔性电子应变材料、传感机理、器件集成及可穿戴式电子传感的应用等方面对柔性应变电子传感器的发展进行了总结和比较.

1 柔性电子应变传感材料

相对于普通半导体传感器,材料的柔韧性和可拉伸性,同时在应力下不会产生物理损坏是制备柔性电子应变传感器的关键.其中可穿戴电子应变传感设备,如电子皮肤,要求材料能够满足人类皮肤柔韧性和拉伸性的基本要求,同时还需要具有可自愈功能以及较长的使用寿命.为了制备性能优异的柔性电子应变传感器,一些具有优异电学和力学性能、能够利用典型的传导机理实现传感器对外部刺激实时检测的功能材料是我们探索和研究的重点.在结构方面,柔性电子应变传感器通常包括基层、介电层、活性层和电极几个部分,如图1所示.

1.1 基底材料

对于柔性电子应变传感器,基底材料是决定其弹性形变性能的关键因素.传统电子传感器通常以硅或氧化硅等作为基底材料,而柔性电子设备需要基底材料具有高柔韧性和相对低的粗糙度.近几年

的研究结果表明:许多商业化的聚合物材料都可以用来作为柔性基底,构建柔性电子应变传感器,例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)、聚乙烯(PE)和聚氨酯(PU)等^[17~19].柔性基底在应用时有许多形变类型并具有能量储存和收集的作用,其中常见形变类型有弯曲、塑形、单轴拉伸、双轴拉伸以及射线状拉伸(图2(a)).在器件制备过程中,为了使器件具有拉伸性能,通常采用的处理方法有:(1)将柔性基底做成薄的薄膜;(2)将弹性体或聚合物做成网状结构;(3)将柔性电路与基底聚合物贴合拉伸(图2(b)).

聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为柔性电子传感器常用材料主要是因为其具有以下优点:第一,杨氏模量低,具有很好的柔韧性和拉伸性;第二,耐腐蚀性强,在广泛的使用温度范围内具有很好的透明性和稳定性,可用于大面积透明柔性电子器件或者热稳定性器件的基底材料^[20];第三,容易与电子材料相结合,使电子材料固定于其表面^[21],并且可以根据需要将PDMS制备成具有一定几何形状的结构来提高其延展性能,满足共平面结构要求^[22];第四,制备过程简单易操作^[10].

聚酰亚胺同样是一种性能优异的柔性电子器件基底材料.它不仅具有出色的稳定性、绝缘性和机械性质,而且其耐温性能比较好,可以适应较大范围内的温度变化,同时还具有很好的抗腐蚀性.此外,聚酰亚胺薄膜具有超强的可弯曲能力,即使超薄的聚酰亚胺薄膜在较大的机械压力下也不会产生物理损坏,使其成为柔性电子传感器件的优选基底材料^[23].

此外,还有更多的柔性基底材料被用于电子应变传感器的实际应用中^[22].例如,聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)也是常用的柔性电子传感器件的基底材料,利用超薄(1 μm)的PE基底制备的超

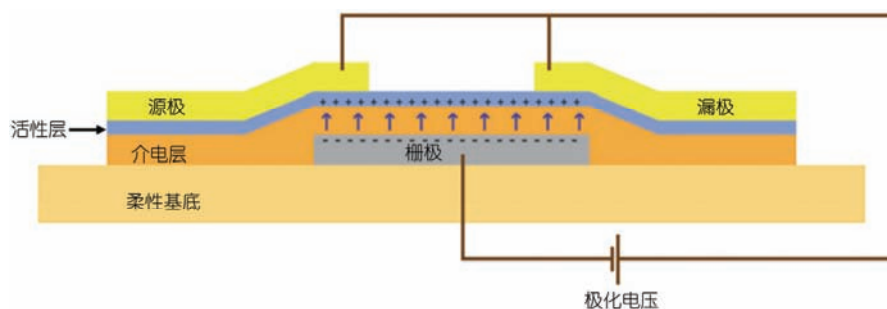


图1 (网络版彩色)柔性有机场效应传感器结构示意图

Figure 1 (Color online) Structure diagram of flexible organic field effect transistor

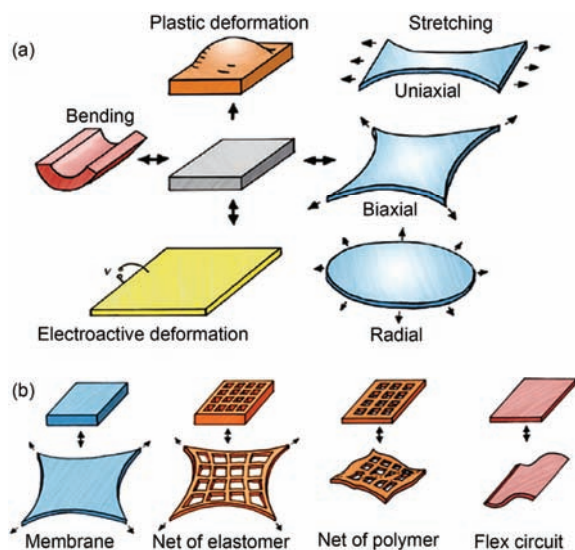


图 2 (网络版彩色) 柔性电子传感基底材料的变形(a)和应用类型示意图(b)^[19]

Figure 2 (Color online) The schematic images of deformations (a) and applications for flexible electronic sensors substrates (b). Images reproduced with permission from ref. [19]. Copyright © 2012 Materials Research Society

轻塑料电子传感器件可以将弯曲半径减少至5 μm , 并可以像纸张一样褶皱和重复弯曲^[18]。

1.2 介电材料

介电材料, 又称电介质, 是电的绝缘材料。柔性电子场效应晶体管的介电材料一般为传统的弹性材料, 例如PDMS等^[24]。为了满足现代晶体管和电容式触觉传感器可拉伸需求, 开发具备较高介电常数(k)、较低漏电流、更高偶极密度、更大电流密度、更大能量密度和快速放电以及较低损耗的介电材料, 进而将这些材料通过旋、喷涂或浸涂等方式制备成为柔性电子器件的介电层成为研究热点。目前, 获得具有高介电常数的介电材料主要从以下三个角度出发: 一是化学结构设计; 二是添加无机纳米粒子; 三是填充导电材料。典型的化学结构设计是利用聚合物链修饰来增加其极性, 例如引入氨基^[25]或者含氟基团^[26]。Shankar等人^[27]总结了各种弹性体的介电常数, 发现有很多种无机纳米粒子可以作为高介电常数弹性体填充材料, 如二氧化钛^[28]、铁电纳米粒子钛酸钡(BaTiO_3)^[29]、金属纳米粒子类^[30]导电填充物、导电聚合物^[31]以及碳纳米管^[32]等。通过添加填充材料, 可以使主体材料中的电子极化从而增加其介电常数。离子凝胶是聚合物和离子液体的复合物, 当其形成

两层导电层时具有很高的电容, 而电容受介电层的厚度影响较小, 受拉伸应变的影响较大, 因此也可以作为拉伸应变传感的介电层材料^[33]。

1.3 活性材料

柔性电子应变传感器最重要的组成部分是活性层, 而具有优异的机械性能和电子特性的活性材料是决定活性层性能的关键, 常见的活性材料主要分为以下三大类: 自身具有高导电能力材料、高弹性导电复合材料和压电材料, 在不同的制备条件和制备工艺下, 由各种类型活性材料制备的柔性应变传感器通常表现出不同的传感性能。下面将对最常见的几种柔性应变传感器的活性材料进行详细阐述和说明。

(i) 碳纳米管基活性材料。碳纳米管是一种由石墨烯卷曲形成的一维碳基纳米材料, 具有优异的导电和机械性能, 同时还具有很好的化学稳定性。无结构缺陷的碳纳米管具有非常高的电子传输能力, 其电子迁移率高达 $10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[18], 因此, 碳纳米管可以作为高性能柔性电子应变传感器的活性材料。

目前, 碳纳米管有多种制备方法, 已经可以实现规模化和连续化, 这对于柔性电子应变传感器的构建具有非常重要的意义。在碳纳米管批量化合成基础上, 大规模碳纳米管薄膜的制备通常利用操作简单的溶液沉积法, 比较常用的包括真空抽滤法^[34]、旋涂法^[35]、喷涂法^[36]和喷墨打印等方法^[37]。在实际应用中, 为了优化器件的性能, 还可以通过Langmuir-Blodgett(LB)法^[38]、机械剪切以及接触和卷曲打印技术^[39]等技术来大规模制备碳纳米管均匀分布的薄膜或阵列, 改善电子的传输性能。Wang等人^[40]将单壁碳纳米管薄膜放置在两层柔性PDMS薄膜之间, 制备了非常灵敏和稳定的三明治结构的柔性电子皮肤, 实现了对人体生理活动信号的灵敏检测(图3(a)); Sekitani等人^[41]采用印刷的方法将单壁碳纳米管与橡胶相结合, 制备了弹性导体并将其用于主动矩阵有机发光二极管(图3(b)); Ryu等人^[42]制备了可穿戴的碳纳米管应变传感器, 其形变可达到900%, 在重复数万次拉伸情况下其形变保持稳定, 并实现人体活动生理信号的检测(图3(c))。

(ii) 石墨烯基活性材料。石墨烯是由单层碳原子组成的蜂窝状晶格结构, 具有很好的光学性能、机械性能、导热性能以及非常高的载流子迁移率($\sim 20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[43], 是构建柔性电子应变传感

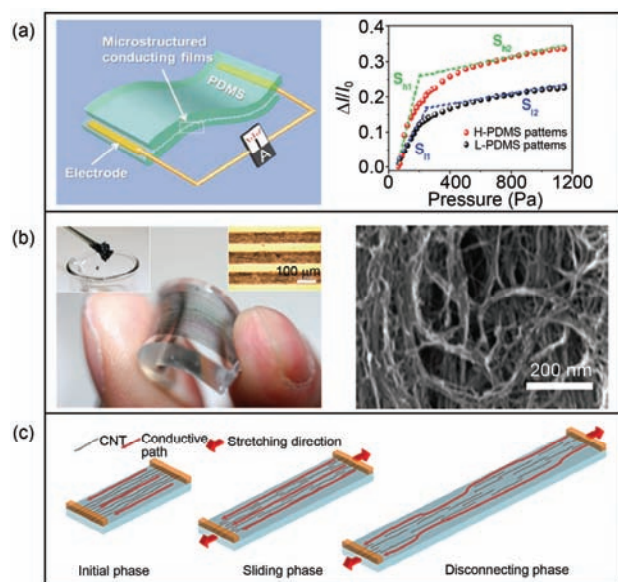


图3 (网络版彩色)基于碳纳米管的柔性电子传感器。(a) 单壁碳纳米管薄膜和PDMS复合的电子皮肤;(b) 印刷方法制备的弹性导体;(c) 基于碳纳米管纤维的柔性应变传感器^[40-42]

Figure 3 (Color online) The schematic images of flexible electronic sensors based on carbon nanotubes. (a) A typical E-skin composed of SWNTs film and PDMS; (b) printable elastic conductors; (c) CNT-fiber based strain sensor. Images reproduced with permission from refs. [40–42]. Copyright © 2013 WILEY-VCH; Copyright © 2009 Macmillan Publishers Limited; Copyright © 2015 American Chemical Society

器最为理想的活性材料,其常见的制备方法包括化学气相沉积法、外延生长法和化学剥离石墨法。化学气相沉积法是在高温条件下将石墨烯生长在金属表面^[44],而外延生长法是将石墨烯外延生长于碳化硅表面^[45],通过这些方法可以制备大尺寸、高质量的石墨烯薄膜。然而,在器件制备过程中需要将石墨烯薄膜转移到其他基底表面,转移过程中通常会使石墨烯产生一定的结构缺陷或污染^[46,47]。为了制备大规模的石墨烯薄膜,通常采用还原化学剥离氧化石墨烯制备石墨烯薄膜^[48],常见的还原方法包括化学还原^[49]、热还原^[50]、光热还原^[51]和电化学还原^[52]等,并将其作为柔性电子应变器件的活性材料。近几年,以石墨烯作为柔性电子应变传感器活性材料的研究越来越多,如Hou等人^[53]将石墨烯薄膜作为应变传感器的活性层和电极制备了性能优异的柔性电子应变传感器(图4(a))。Yan等人^[1]将石墨烯和纳米纤维素复合,通过真空抽滤的方法制备了高弹性压阻式应变传感器(图4(b))。此外,石墨烯也可以作为半导体材料用于晶体管的制备,Sun等人^[54]制备了透明的石墨烯场效应晶体管应变传感器,通过构建共平面栅极

几何结构使其具有较大的电容(图4(c))。

(iii) 弹性复合结构活性材料。虽然单纯的纳米材料,如硅(Si)、氧化锌(ZnO)、砷化镓(GaAs)和硒化镉(CdSe)等,可以作为柔性电子应变传感器的活性材料^[16],但单纯纳米材料很难在宏观上集成为有序的阵列,极大地限制了柔性电子应变传感器的尺寸。为了使电子应变传感器能够在较大应变情况下保持较好的导电能力,将弹性体(PDMS、海绵、多孔材料)与导电材料(碳纳米管、石墨烯、碳黑、导电聚合物、金属纳米粒子、金属纳米线、导电石墨等)有机复合是一种有效途径。由于弹性体复合结构优异的导电性能和较高的各向异性,使其成为一类较为常用的活性材料^[55-58]。例如,Yao等人^[59]利用聚氨酯海绵作为弹性支架,用氧化石墨烯填充并还原后制备了高性能的柔性应变电子传感器。Wang等人^[40]将单壁碳纳米管抽滤成超薄膜,进而以PDMS作为弹性层制备了超灵敏和高稳定的电子皮肤传感器,实现对人体或动物生理信号的实时检测。此外,由于弹性复合结构具有响应速度快、可以自驱动操作等特点,其在压电传感器方面也有很多的研究,其中聚偏氟乙烯(PVDF)因其柔韧性优异和易加工的特点成为柔性电子应变传感器常用的材料^[13],而且P(VDF-TrFE)聚合物也是触觉传感最常用的压电共聚物材料^[60]。虽然无机材料与有机材料相比柔韧性较差,但一些具有较好机械弹性的无机纳米线阵列,如氧化锌、氧化铜、锗硅、砷化镓等,也被广泛应用于电子应变传感器中^[61]。

1.4 电极材料

电极是柔性电子应变传感器中输入和导出电流的两个端极,在器件制备过程中,电极材料也是影响器件灵敏度和稳定性的重要因素。在外力刺激下,压阻式传感器的电极与电极之间以及电极与活性层之间的接触电阻发生变化,并产生有效的电流输出信号,所以制备传感器电极通常利用具有优异导电性能和机械性能的石墨烯、碳纳米管等碳材料以及柔性复合材料^[62]。例如,Wang等人^[40]制备了基于单壁碳纳米管电极的电子皮肤,该器件表现出很好的检测灵敏性和较高的稳定性。

2 柔性电子应变传感器的传感机理

为了实现触觉刺激的检测,传感器需要将刺

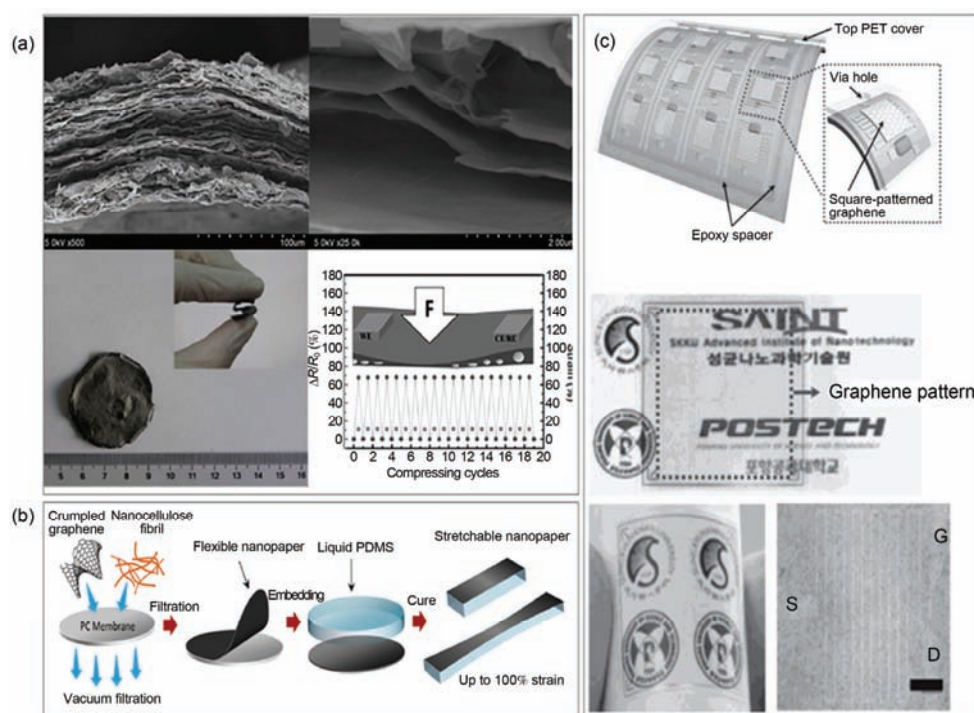


图4 (网络版彩色)基于石墨烯的柔性电子传感器。(a) 还原氧化石墨烯泡沫的SEM图片;(b) 可拉伸石墨烯薄膜制备过程;(c) 离子凝胶栅极共平面石墨烯压力场效应晶体管^[1,53,54]

Figure 4 (Color online) The schematic illustrations and images of graphene based flexible electronic sensors. (a) Morphologies of the reduced graphene oxide foam; (b) schematic fabrication processes for stretchable graphene nanopapers; (c) schematic of the pressure sensor based on GFETs with an ion gel gate dielectric. Reproduced with permission from refs. [1,53,54]. Copyright © 2014 WILEY-VCH; Copyright © 2013 WILEY-VCH; Copyright © 2014 WILEY-VCH

激信号转换为电信号等易于输出的形式, 常见的传感转换方式主要有4种, 分别为压阻效应、电容效应、压电效应、光学效应, 如图5所示。为了制备具有综合传感能力的传感单元, 灵敏度、检测极限、响应和恢复时间以及工作电压等传感参数都可以作为评定传感器性能优劣的重要参考指标。如前文所述, 具有较好电学性能的材料与特定的传感机理结合可以制备具有不同性能的传感器件。在此, 我们对柔性应变传感在传感机理、材料、参数(灵敏度、检测极限、响应和恢复时间以及工作电压)等做了总结和比较, 如表1所示。

2.1 压阻效应

压阻式传感器是一种将外部刺激所引起的器件材料电阻值变化转换为电信号输出的传感器。压阻式传感器具有结构简单、集成和输出数据容易等优点, 也是目前研究最为广泛的一种电子应变传感器。压阻式应变

传感器的电阻变化主要由以下几个因素引起:

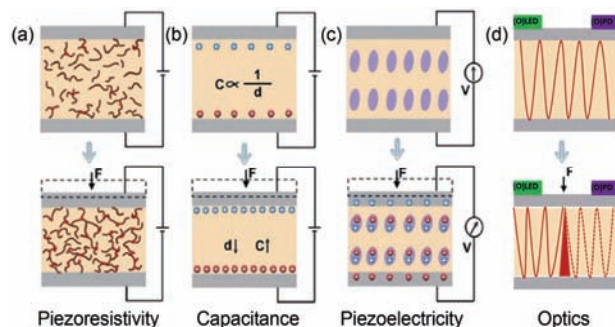


图5 (网络版彩色)传感机理示意图。(a) 压阻效应;(b) 电容效应;(c) 压电效应;(d) 光学效应^[63]

Figure 5 (Color online) The schematic images of transduction mechanisms. (a) Piezoresistive; (b) capacitance; (c) piezoelectric^[63]; (d) optical effect. Images (a), (b), (c) reproduced with permission from ref. [63]. Copyright © 2015 The Royal Society of Chemistry

(1) 敏感元件几何结构的变化; (2) 半导体能带隙的变化; (3) 两种材料之间接触电阻的变化; (4) 复合材料中粒子间距的变化。传感器中, 材料的电阻可以用公式 $R = \rho L/A$ 表示, 其中, ρ 为敏感材料的电阻率, L 和 A 分别代表材料的长度和面积。当电阻率(ρ)为常数

表1 应变传感器及其传感性能比较

Table 1 Strain sensor and the comparison of sensing performance

传感机理	材料	灵敏度	检测极限	响应/恢复时间	工作电压
压阻效应	Pt/纳米纤维 ^[64]	11.35 $\mu\text{s kPa}^{-1}$	5 Pa	50 ms	—
压阻效应	薄纸/金纳米线 ^[65]	1.14 kPa^{-1}	13 Pa	<17 ms	1.5 V
压阻效应	PDMS/SWNTs ^[40]	1.8 kPa^{-1}	0.6 Pa	<10 ms	—
压阻效应	聚吡咯 ^[66]	133.1 kPa^{-1}	0.8 Pa	50 ms	—
压阻效应	OLED/PSR ^[15]	42.7 $\text{Cd m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$	1 kPa	1 ms	10 V
压阻效应	PDMS/SWNTs ^[67]	0.23 kPa^{-1}	50 kPa	<125 ms	—
压阻效应	石墨烯 ^[68]	—	100 Pa	9 s	2.5 V
压阻效应	PDMS/PEDOT: PSS/PUD ^[69]	10.32 kPa^{-1}	23 Pa	200 ms	—
压阻效应	纳米线/PSR ^[70]	11.5 kPa^{-1}	—	<0.1 s	5 V
电容效应	氧化铝陶瓷 ^[11]	0.0035 kPa^{-1}	100 kPa	—	—
电容效应	氮化镓 ^[71]	0.0086 kPa^{-1}	—	—	—
电容效应	PS-b-P ₂ VP ^[72]	1.76 kPa^{-1}	17 kPa	—	50 V
电容效应	PDMS/红荧烯 ^[73]	0.55 kPa^{-1}	3 Pa	<10 ms	80 V
电容效应	PDMS/PiI ₂ TSi ^[10]	8.4 kPa^{-1}	—	<10 ms	100 V
压电效应	P(VDF-TrFE) ^[13]	2.3 kPa^{-1}	—	0.17 s	—
压电效应	P(VDF-TrFE) ^[60]	1.1 V kPa^{-1}	0.1 kPa	—	—
压电效应	P(VDF-TrFE) ^[74]	—	13.3 Pa	—	1 V
压电效应	PVDF ^[75]	2 V kPa^{-1}	1 kPa	—	—
压电效应	P(VDF-TrFE) ^[76]	—	200 kPa	—	5 V
压电效应	钛酸盐/P(VDF-TrFE) ^[77]	6.7 $\times 10^{-4} \text{kPa}^{-1}$	200 kPa	—	15 V
压电效应	氧化铈 ^[16]	2.1 $\mu\text{S kPa}^{-1}$	3.5 kPa	0.15 s	1 V
压电效应	聚丙烯 ^[78]	0.001 kPa^{-1}	2 Pa	—	—
光学效应	PDMS/OLEDs ^[79]	0.2 kPa^{-1}	<1 kPa	300 ms	—

以材料电阻的变化主要由体积决定,此时应变传感器的灵敏度可以用应变系数(GF)来表示,应变系数可以用公式 $GF=dR/R_0d\varepsilon$ 来表达,其中 R_0 为不受应力时材料的初始电阻值, ε 为受应力时材料的形变量,传统的活性材料制备成本较低,但拉伸性和稳定性具有局限性,最大的拉伸形变一般只能达到5%,因此,基于几何体变化的应变传感系数 GF 约等于2^[80].其中需要注意的是,石墨烯、碳纳米管和硅材料的电阻变化主要是由其能带带隙变化所导致的^[81].

2.2 电容效应

电容效应指因输电线距离遥远导致输电线上电容增大,从而影响输电线传输性能的效应.在电容式传感器中,有机场效应晶体管(OFET)研究较为广泛,典型的OFET结构包括衬底、半导体层、栅极介电层、源极、漏极和栅极,其中介电层放置在半导体层和栅

极之间.当栅极施加脉冲电压时,载流子会在介电层和有机层的界面之间形成一个导电通道,然后电流在源漏极偏压条件下从源极向漏极流动^[82,83].在工作过程中,介电层作为一个电容器,其电荷状态主要由栅极电压控制,当外界施加压力于传感器时,介电层的电容变化,进而产生明显的电流信号变化输出.

电容器的电容可以用公式 $C=\varepsilon_0\varepsilon_rA/d$ 表示, ε_0 是真空介电常数, ε_r 是相对介电常数, A 表示面积,而 d 表示电极之间的距离^[84],这3种变量对应力的变化都非常敏感,其中 d 的变化通常用来测量正交力^[85].电容式传感器的主要优势是它们的控制方程简单,简化了器件的设计和分析过程.通常电容式触觉传感器的灵敏度与弹性介电层有关,利用高柔韧性和粘弹性的电介质可以提高传感器性能.材料中的气穴能够使介电层产生弹性形变,利用模板法使介电材料形成空气气穴,增加电介质的可压缩性^[85,86];同

时, 由于空气介电常数比较低, 可以降低电容值而使得器件具有较低的信噪比和较高的灵敏度。

2.3 压电效应

压电效应即材料在外界机械压力作用下产生电压的能力。压电式传感器具有较高的灵敏度和响应速度, 可用于检测声音的震动或脉搏的跳动等动态压力, 在电子皮肤等可穿戴式电子应变传感器器件方面具有很大的应用潜力。常见的无机压电材料主要有锆钛酸铅(PZT)^[87]和氧化锌(ZnO)^[88], 将无机纳米粒子分散于聚合物中可以使材料具有较好的机械柔韧性, 提高柔性电子传感器的性能^[89]。聚偏氟乙烯(PVDF)也是常用的压电聚合物, 与陶瓷相比其柔韧性更好, 压电应力常数(d_{33})更低, 在柔性触摸传感方面应用广泛^[90]。但是, 压电材料也有一定的缺点, 例如压电材料具有热电性, 当温度变化时材料内部会产生电荷, 若将其应用于压电触摸传感器方面容易使应变因素和温度变化发生混淆, 所以压电应变传感器在应用方面还需要进一步的探索和优化。

2.4 光学效应

光学效应是器件利用光作为媒介将触觉输入信号转换为电信号输出的过程。目前, 利用光学效应的柔性电子传感设备越来越多, 例如, 智能手机和平板电脑中经常要用到光压传感器。这些传感器器件一般包括光源、传输介质和检测器几个部分, 通过应力敏感波导管或者柔性光纤来调整光的强度或波长^[12]。光学效应传感器与其他电子传感器相比具有特殊的优势, 例如, 电路连接简洁、具有优异的线性度并且偏移量小。但是光学传感器也有一些缺点, 通常情况不能实现拉伸和扭转。为了克服器件不可拉伸的缺陷性, 目前一般采用柔性波导管来制备器件, 例如, Ramuz研究团队^[79]开发出一种基于PDMS的柔性光学压力传感, 具有可伸缩性和延展性。器件波导管的一端安装发光二极管(LED), 另一端安装光电检测器, 器件具有很高的灵敏度, 压力灵敏度可达0.2 kPa, 并且可以区分30 mg的压力负载与移除。此外, 为了提高器件检测灵敏度和范围, 一般采用大范围的LED阵列和有机光电检测器阵列测量通过波导管的输出光耦合。随着形变发展, 弹性体表面覆盖的反射芯片方向发生变化, 光电检测器阵列接收到的光信号也随之改变, 最终通过输出电信号的变化达到

检测加载于器件表面应力的大小。

2.5 其他效应

除了前面介绍的几种主要传感转换机理外, 还有其他一些将触觉信号转为电信号输出的传感转换机理, 例如无线触觉传感、摩擦生电传感等。其中, 无线触觉传感的主要原理是因为器件的维度可以确定无线天线的频率, 在柔性基底上利用金属和碳纳米管制备的无线天线^[91], 当外界压力或拉伸等应变作用于传感器时, 其谐振频率会发生变化, 从而实现对外界刺激的检测。摩擦生电传感器利用的是物理接触电荷能够产生电压信号的机理, 这种传感器不需要外部供能, 可以解决传感单元能量消耗的问题^[92]。在实际应用方面, 这几种传感器还需要进一步的研究和拓展。

3 器件的集成与输出

为了赋予柔性电子传感器多功能测试的能力, 将一些简单、独立的敏感元件组合在一起, 形成传感矩阵是制备对多种刺激信号同时具有响应的柔性电子传感器的最常用方法。例如, Gong等人^[65]将表面用金纳米线(AuNWs)修饰的棉纸夹在两片PDMS之间, 利用这种夹层结构制备了可穿戴的压力传感, 实现对压力、弯曲和扭转的区别检测, 如图6所示。但是该器件要区别不同类型和不同部位的输入信号仍有较高的难度, 因此需要将特别的分析模块来提取和分析不同的信息。下面从阵列式传感、晶体管集成和模块化设计几个方面详细阐述。

3.1 阵列式传感

单纯的单元传感器在实际应用中具有一定的局限, 无法实现大规模和多功能检测, 因此如何将大量传感单元器件整合在一起形成传感单元矩阵是目前柔性电子传感领域存在的一大挑战。传感单元阵列最简单的输出策略是将每一个独立的传感单元分别连接输出, 提高输出数据的准确度, 但是传感单元阵列增大时, 连线较为复杂, 大大增加了传感单元阵列的制作难度。主动式矩阵每个像素点都有一个场效应晶体管来输出像素, 可以获得较好的分辨率, 减少数据连线的复杂性, 减轻传感单元串联的干扰并降低能量损耗^[93], 但主动式矩阵具有结构比较复杂, 设计和制作难度比较大的缺点。被动式矩阵与主动式矩阵不同, 它包括两套平行电极, 敏感单元在电极

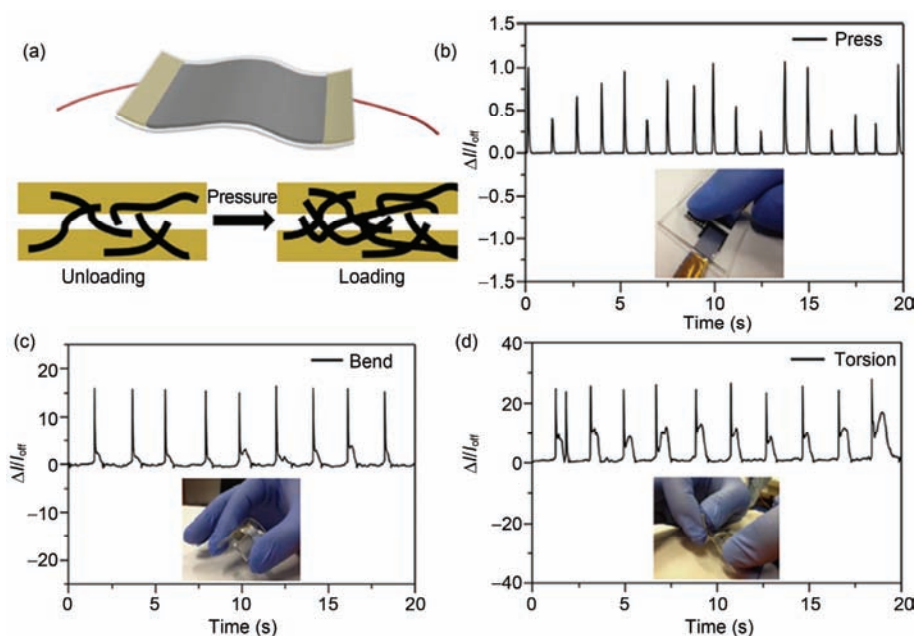


图6 (网络版彩色)金纳米线修饰的可穿戴压力传感器对不同类型机械力的检测性能。(a) 压力传感器示意图; (b) 压缩; (c) 弯曲; (d) 扭转器件^[65]

Figure 6 (Color online) Detection of different types of mechanical forces with a device modified by AuNWs. (a) Pressure sensor based on the AuNWs modified paper; (b) pressing; (c) bending and (d) torsion the sensor. Images reproduced with permission from ref. [65]. Copyright © 2014, Macmillan Publishers Limited

垂直交叉处可以采用适当的输出机理使传感器输出信号较为准确^[94], 但其同样具有输出数据速度慢的缺点。为了克服敏感单元矩阵的连接复杂等缺点, 许多研究团队正致力于开发能够传输数据和能量的无线传感, 使敏感单元矩阵在现实生活中发挥更大的作用。

3.2 晶体管集成

应变传感器在实际应用中对集成电路提出了较高的要求。总体来说, 柔性电子应变传感的集成主要是为了满足两个需求: 一是大面积传感用到的二维动态矩阵传感; 二是将有机场效应晶体管、有机发光二极管、太阳能电池、射频电感、电容器等与应变传感整合成一个单元, 实现其特殊应用。例如压电材料和晶体管可以通过多种方法结合, 目前研究比较多的是有机场效应晶体管。例如, 利用并五苯类材料的场效应晶体管对外界刺激具有较高灵敏度的特性, 当晶体管表面施加外界压力时, 源漏极的电流会随着施加压力的大小重复变化^[95]。Bauer和其合作者将独立的压电元件与栅极耦合在一起, 制备了柔性光热传感器, 可以自主设计信号的转入和输出机理。此外,

外力响应变化也可以通过改变半导体的形态来调节, 通常具有较大晶粒尺寸的材料具有更高的敏感性^[96]。然而这一类传感器的缺点是反应时间比较长, 并且具有较大的滞后作用^[95]。

3.3 模块化设计

模块化设计就是将敏感单元阵列组装在一起, 使其成为一个更大的阵列, 在每个模块上添加计算能力, 使传感网络可以在内部自行处理信号或者分析数据^[97], 因此模块化设计可以通过扩展传感网络来满足更多的实际应用^[98]。晶体管集成器件通过模块化设计可以减少输送至控制电脑的数据量, 达到调节信号的目的, 而且这种设计策略和人类皮肤相似, 由神经元簇收集刺激信号并输送至人脑^[99], 对未来传感的发展具有非常重要的作用。

4 可穿戴式电子传感的发展

尽管不同柔性电子传感器具有不同的器件特性, 但他们在功能材料、器件结构、界面工程等方面都具有很多的相似之处。若要将柔性电子应变传感器应用于实际生活中, 许多方面仍需要我们进一步的优

化和拓展。

4.1 结构优化

电子应变传感器最基本的参数是检测灵敏度^[66]。为了提高传感器的检测灵敏度,不同的器件结构和信号转换机理具有不同的优化方案。对于电阻式传感器,电阻包括三个部分:电极电阻、界面接触电阻和压缩电阻。接触电阻主要由接触面积决定,为了提高传感器的检测灵敏度,电极电阻和界面接触电阻的和要远小于压缩电阻,并利用导电复合材料代替单纯的导电材料作为活性层。另外,基底材料的机械性质和结构对器件检测灵敏度也有很大的影响。材料的机械性能由杨氏模量决定,杨氏模量较小的材料,如PDMS,具有较好的柔韧性和拉伸性能,成为柔性电子应变传感器优选的基底材料^[19],而最常用的器件结构是面对面结构,当受到外界刺激时,传感器对应的输出电流信号会发生变化。对于电容式压力传感器,电容由相对介电常数、电极面积和距离决定。在应变刺激下,传感器参数发生变化,传感器发生响应。其他例如将微结构橡胶电极和晶体管几何结构相结合也可以提高传感器的检测灵敏性;集成电路晶体管同样在提高传感器检测灵敏度方面做出了突出贡献。

4.2 能源消耗

在实际应用中,柔性电子传感中一个不容忽视的问题是能源消耗问题,因此要求传感器件具有较低的操作电压和合适的电阻,以实现降低能耗的目的。

对于电容式传感器件,降低能耗主要是通过降低工作电压来实现,并且在制备器件时要选用具有较高介电常数的活性材料。目前,OFET的工作电压大部分都大于60 V,所以降低器件工作电压、减少能源消耗显得尤为重要。

上述电子应变传感器的共同特点是都需要外部电源来产生电信号,而自驱动器件,如压电和摩擦生电电子器件,将打破这一局限,不仅可以实现高的检测灵敏度,而且可以自身提供电量,在实际应用中呈现出巨大的发展潜力^[100]。

4.3 可穿戴电子传感器多功能化

除了特异性传感器能够检测单一外界信号,可穿戴电子应变传感器需要具有多种功能并能够实现

对外部信号的检测,比如温度、压力、张力等。例如,自愈器件,在受到外力破坏后能够自我恢复,如果将自愈材料和可穿戴电子传感器结合可以制备可恢复的电子皮肤^[55]。除此之外,因为在人体活动时,往往同时会发生包括切变、扭转、弯曲以及拉伸张力等在内的很多应变,这就对传感器提出了更高的要求,需要用于人体的电子应变传感器能够具有区别应力的能力。

5 可穿戴式应变传感器的应用前景

可穿戴电子应变传感器具有多种传统电子器件所不具备的优势,例如成本较低、柔韧性好、透明度高、质量轻、制备简单、生物相容性好以及多功能性等,同时由于柔性电子应变传感的各项性能,使其在很多方面都呈现出广阔的应用前景,如图7所示^[1,40,65,101~103]。

5.1 柔性触摸传感器

柔性电子传感器的研究在很大程度上加速了电子产品触摸传感器的发展,在人工智能方面充当着重要的角色,在其他包括卫生保健、内科诊断、触控显示器、智能手机和随身播放器等应用领域也被广泛应用。因此,除了硅片和聚酰亚胺薄片^[104],大量关于柔性电子的研究开始进行,可卷曲触控显示器、可

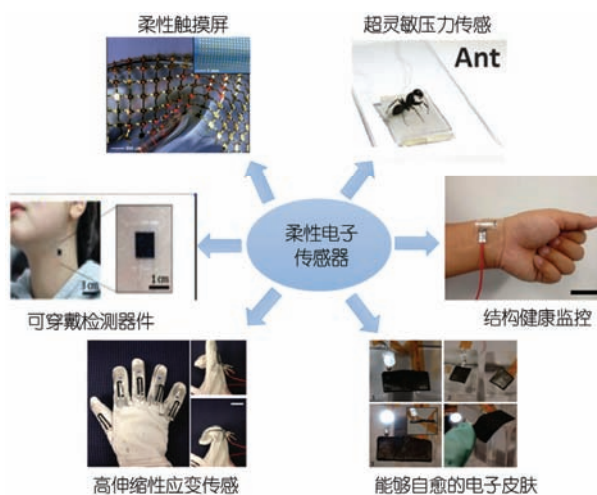


图7 (网络版彩色)柔性电子传感器潜在的应用领域^[1,40,65,101~103]

Figure 7 (Color online) The promising applications of the flexible electronic sensor^[1,40,65,101~103]. (Images reproduced with permission from refs. [1,40,65,101~103]. Copyright © 2013, WILEY-VCH^[40]; Copyright © 2014, Macmillan Publishers Limited^[65]; Copyright © 2012, Macmillan Publishers Limited^[101]; Copyright © 2013, WILEY-VCH^[1]; Copyright © 2015, American Chemical Society^[102]; Copyright © 2015, American Association for the Advancement of Science^[103])

穿戴运动手环等相关产品已投入市场应用。

5.2 电子皮肤传感器

柔性压力传感器在人工智能方面也有广泛应用^[105,106]，而模仿人类皮肤的触觉电子皮肤是人工智能的重要部分。例如，Someya等人^[107]在2004年报道了以活性动态矩阵作为压力和温度传感器，为增加器件的拉伸性能，还将具有较好导电性和柔韧性的交联材料嵌入到器件中^[22]。而随着打印技术的进步，弹性材料亦可以打印制备，大大简化了器件制备过程和能耗。最近，Wu等人^[16]以垂直取向的氧化锌(ZnO)纳米线制备了高密度的触觉传感器阵列，利用拉伸条件下氧化锌纳米线产生压电的效应，将压电电流作为栅极电信号，在不再需要制备栅极，只需要两个终端电极的情况下得到了具有检测灵敏度的电子皮肤传感器，其检测压力灵敏度可达 30 kPa^{-1} 。

5.3 可穿戴式健康监控器

医疗和卫生保健正引起人们越来越多的重视，其中脉搏、血压和心跳的检测和监控是评估人体健康的重要手段，因此开发可以高灵敏检测并记录反映人体健康状况基本信息的可穿戴式电子传感器至关重要。目前，许多可穿戴的电子设备已经实现了商业化，例如智能手环，可以实时监控人体心跳、脉搏、运动甚至睡眠等各项身体状况。

为了获得与心脏、大脑等不规则的器官均匀接触的电子器件，使用柔性和机械顺从阵列单元是一种最为有效的途径。例如，Viventi等人^[108]利用活性电极阵列构建了柔性电子应变传感器，用来测量心脏和大脑的活动信号。为了测量心电图信号，文章中用2016个晶体管阵列在288个接触点处获得瞬间的分辨率，实现了空间映射高分辨率信号的检测。在此基础上，Kim等人^[109]也制备了具有收集温度、压力和物理刺激信号能力的多功能气泡式导管，与发光LED连接后其拉伸性能依然可以达到130%。

有机半导体传感器具有质量小、柔韧性好等优点，可以用来制备高性能的可穿戴式电子设备；碳纳米管、石墨烯等碳材料与聚二甲基硅氧烷(PDMS)等柔性高分子结合也是制备柔性应变电子传感器的理

想材料，而且其生物相容性好，可以实现较长时间(数天)的心电频率检测，这些优势也大大加速了可穿戴柔性电子应变传感器的实际应用研究。

5.4 航天应用

随着电子印刷技术的发展，柔性压力应变传感器亦可以通过电子印刷的方法制备，使得柔性电子器件质量减轻、体积减小、能耗大大降低，这对于航空应用的电子器件具有非常重要的意义。航天飞机上超灵敏、大尺寸、集成化柔性传感能够测量温度、压力、湿度和pH值的变化，甚至对周围的气体成分都可以实现实时检测。此外，航天飞机上的柔性传感系统还可以实时检测油箱和太空站模块，并对相应的变化发出危险警报。然而获得性能可靠、可重复再生、结构复杂的集成柔性电子传感器仍然是柔性电子传感在实际应用中所面临的主要障碍。例如，基于有机场效应晶体管的柔性传感器材料便宜，但是制备过程复杂，工作电压高^[20]；基于纳米阵列的场效应晶体管具有好的稳定性，但在柔性基底上制备成本昂贵，步骤繁琐；基于碳纳米管和石墨烯的柔性传感器虽然可以通过简单和低成本方法制备，并且能够承受非常高的应变力，但这种传感器与传统金属器件相比应变系数小，不能用来检测较小的压力和应变。

6 结论与展望

柔性可穿戴电子应变传感器的发展非常迅速，其在智能电子、机器人、临床诊断、健康监控、运动保健、安全设备、环境监控以及太空与航天等领域都拥有广泛的应用前景。尽管如此，柔性可穿戴电子应变传感器在实际应用方面还面临着以下巨大的挑战，除了选择特殊的柔性基底材料和敏感的活性材料之外，一些更高效的制备方法和器件结构也亟需探索，以提高器件的检测灵敏度、检测限度、线性度和稳定性等性能。因此，目前关于可穿戴柔性应变传感器的研究主要集中在以下几个方面：超灵敏器件、高性能自供能器件、透明几何结构器件以及具有特异检测功能器件。柔性可穿戴及透明的超轻传感器的快速发展预示着可穿戴电子传感和智能系统的时代已经到来。

参考文献

- 1 Yan C, Wang J, Kang W, et al. Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Adv Mater*, 2014, 26: 2022–2027
- 2 Wang Y, Wang L, Yang T, et al. Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4666–4670
- 3 Tian H, Shu Y, Cui Y L, et al. Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors. *Nanoscale*, 2014, 6: 699–705
- 4 Wang H, Cheng C, Zhang L, et al. Inkjet printing short-channel polymer transistors with high-performance and ultrahigh photoresponsivity. *Adv Mater*, 2014, 26: 4683–4689
- 5 Lu Z H, Wang Q P, Lu H R, et al. New progress in flexible wearable electronics (in Chinese). *Micronanoelectron Technol*, 2014, 11: 685–691 [卢忠花, 王卿璞, 鲁海瑞, 等. 柔性可穿戴电子的新进展. *微纳电子技术*, 2014, 11: 685–691]
- 6 Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 296–301
- 7 Hempel M, Nezich D, Kong J, et al. A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2D materials. *Nano Lett*, 2012, 12: 5714–5718
- 8 Park W T, Mallon J R, Rastegar A J, et al. Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proc IEEE Inst Electr Electron Eng*, 2009, 97: 513–552
- 9 Di C A, Zhang F, Zhu D. Multi-functional integration of organic field-effect transistors (OFETs): Advances and perspectives. *Adv Mater*, 2013, 25: 313–330
- 10 Schwartz G, Tee B C, Mei J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring. *Nat Commun*, 2013, 4: 1859
- 11 Tan Q, Li C, Xiong J, et al. A high temperature capacitive pressure sensor based on alumina ceramic for *in situ* measurement at 600 c. *Sensors*, 2014, 14: 2417–2430
- 12 Yun S, Park S, Park B, et al. Polymer-Waveguide-Based flexible tactile sensor array for dynamic response. *Adv Mater*, 2014, 26: 4474–4480
- 13 Sharma T, Je S S, Gill B, et al. Patterning piezoelectric thin film PVDF-TrFE based pressure sensor for catheter application. *Sensor Actuat A Phys*, 2012, 177: 87–92
- 14 Someya T, Kato Y, Sekitani T, et al. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 12321–12325
- 15 Wang C, Hwang D, Yu Z, et al. User-interactive electronic skin for instantaneous pressure visualization. *Nat mater*, 2013, 12: 899–904
- 16 Wu W, Wen X, Wang Z L. Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging. *Science*, 2013, 340: 952–957
- 17 Kuribara K, Wang H, Uchiyama N, et al. Organic transistors with high thermal stability for medical applications. *Nat Commun*, 2012, 3: 723
- 18 Kaltenbrunner M, Sekitani T, Reeder J, et al. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature*, 2013, 499: 458–463
- 19 Wagner S, Bauer S. Materials for stretchable electronics. *Mrs Bull*, 2012, 37: 207–213
- 20 Sekitani T, Someya T. Stretchable, large-area organic electronics. *Adv Mater*, 2010, 22: 2228–2246
- 21 Sun Y, Rogers J A. Structural forms of single crystal semiconductor nanoribbons for high-performance stretchable electronics. *J Mater Chem*, 2007, 17: 832–840
- 22 Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, et al. A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors. *Science*, 2008, 321: 1468–1472
- 23 Moon H, Seong H, Shin W C, et al. Synthesis of ultrathin polymer insulating layers by initiated chemical vapour deposition for low-power soft electronics. *Nat Mater*, 2015, 14: 628–635
- 24 Reese C, Chung W J, Ling M M, et al. High-performance microscale single-crystal transistors by lithography on an elastomer dielectric. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 202108
- 25 Jung K, Lee J, Cho M, et al. Development of enhanced synthetic elastomer for energy-efficient polymer actuators. *Smart Mater Struct*, 2007, 16: S288
- 26 Chu B, Zhou X, Ren K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. *Science*, 2006, 313: 334–336

- 27 Shankar R, Ghosh T K, Spontak R J. Dielectric elastomers as next-generation polymeric actuators. *Soft Matter*, 2007, 3: 1116–1129
- 28 Mc Carthy D, Risse S, Katekomol P, et al. The effect of dispersion on the increased relative permittivity of TiO₂/SEBS composites. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42: 145406
- 29 Huang X, Xie L, Hu Z, et al. Influence of BaTiO₃ nanoparticles on dielectric, thermophysical and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer/BaTiO₃ microcomposites. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2011, 18: 375–383
- 30 Kofod G, Risse S, Stoyanov H, et al. Broad-spectrum enhancement of polymer composite dielectric constant at ultralow volume fractions of silica-supported copper nanoparticles. *ACS Nano*, 2011, 5: 1623–1629
- 31 Stoyanov H, Kolloosche M, McCarthy D N, et al. Molecular composites with enhanced energy density for electroactive polymers. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7558–7564
- 32 Galantini F, Bianchi S, Castelvetro V, et al. Functionalized carbon nanotubes as a filler for dielectric elastomer composites with improved actuation performance. *Smart Mater Struct*, 2013, 22: 055025
- 33 Lee K H, Kang M S, Zhang S, et al. “Cut and Stick” rubbery ion gels as high capacitance gate dielectrics. *Adv Mater*, 2012, 24: 4457–4462
- 34 Wu Z, Chen Z, Du X, et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 2004, 305: 1273–1276
- 35 Opatkiewicz J P, Lemieux M C, Liu D, et al. Using nitrile functional groups to replace amines for solution-deposited single-walled carbon nanotube network films. *ACS Nano*, 2012, 6: 4845–4853
- 36 Small W R. Inkjet Printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites. *Small*, 2007, 3: 1500–1503
- 37 Kang S J, Kocabas C, Ozel T, et al. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 230–236
- 38 Li X, Zhang L, Wang X, et al. Langmuir-Blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 4890–4891
- 39 Cao Q, Rogers J A. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: A review of fundamental and applied aspects. *Adv Mater*, 2009, 21: 29–53
- 40 Wang X, Gu Y, Xiong Z, et al. Silk-Molded flexible, ultrasensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals. *Adv Mater*, 2014, 26: 1336–1342
- 41 Sekitani T, Nakajima H, Maeda H, et al. Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nat Mater*, 2009, 8: 494–499
- 42 Ryu S, Lee P, Chou J B, et al. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion. *ACS Nano*, 2015, 9: 5929–5936
- 43 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 44 Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- 45 Hass J, De Heer W, Conrad E. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J Phys Condens Matter*, 2008, 20: 323202
- 46 Pirkle A, Chan J, Venugopal A, et al. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 122108
- 47 Yu Q, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113103
- 48 Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339–1339
- 49 Li D, Mueller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 101–105
- 50 Zangmeister C D. Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220 C. *Chem Mater*, 2010, 22: 5625–5629
- 51 Cote L J, Cruz-Silva R, Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11027–11032
- 52 Shao Y, Wang J, Engelhard M, et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J Mater Chem*, 2010, 20: 743–748
- 53 Hou C, Wang H, Zhang Q, et al. Highly conductive, flexible, and compressible all-graphene passive electronic skin for sensing human touch. *Adv Mater*, 2014, 26: 5018–5024
- 54 Sun Q, Kim D H, Park S S, et al. Transparent, low-power pressure sensor matrix based on coplanar-gate graphene transistors. *Adv Mater*, 2014, 26: 4735–4740
- 55 Hammock M L, Chortos A, Tee B C K, et al. 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (E-Skin): A brief history, design considerations, and recent progress. *Adv Mater*, 2013, 25: 5997–6038
- 56 Liao X, Liao Q, Yan X, et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2395–2401

- 57 Yao S, Zhu Y. Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silver nanowires. *Nanoscale*, 2014, 6: 2345–2352
- 58 Gong S, Lai D T, Su B, et al. Highly stretchy black gold e-skin nanopatches as highly sensitive wearable biomedical sensors. *Adv Elec Mater*, 2015, 1: 1400063
- 59 Yao H B, Ge J, Wang C F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design. *Adv Mater*, 2013, 25: 6692–6698
- 60 Persano L, Dagdeviren C, Su Y, et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly (vinylidene-fluoride-co-trifluoroethylene). *Nat Commun*, 2013, 4: 1633
- 61 Liu X, Jiang L, Zou X, et al. Scalable integration of indium zinc oxide/photosensitive-nanowire composite thin-film transistors for transparent multicolor photodetectors array. *Adv Mater*, 2014, 26: 2919–2924
- 62 Kim S H, Song W, Jung M W, et al. Carbon nanotube and graphene hybrid thin film for transparent electrodes and field effect transistors. *Adv Mater*, 2014, 26: 4247–4252
- 63 Zang Y, Zhang F, Di C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Mater Horiz*, 2015, 2: 140–156
- 64 Pang C, Lee G Y, Kim T I, et al. A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres. *Nat Mater*, 2012, 11: 795–801
- 65 Gong S, Schwalb W, Wang Y, et al. A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires. *Nat Commun*, 2014, 5: 1–8
- 66 Pan L, Chortos A, Yu G, et al. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. *Nat Commun*, 2014, 5: 3002
- 67 Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C, et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 788–792
- 68 Zhu S E, Ghatkesar M K, Zhang C, et al. Graphene based piezoresistive pressure sensor. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 161904
- 69 Choong C L, Shim M B, Lee B S, et al. Highly stretchable resistive pressure sensors using a conductive elastomeric composite on a micro-pyramid array. *Adv Mater*, 2014, 26: 3451–3458
- 70 Takei K, Takahashi T, Ho J C, et al. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin. *Nat Mater*, 2010, 9: 821–826
- 71 Kang B, Kim J, Jang S, et al. Capacitance pressure sensor based on GaN high-electron-mobility transistor-on-Si membrane. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 253502
- 72 Kim J, Ng T N, Kim W S. Highly sensitive tactile sensors integrated with organic transistors. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 103308
- 73 Mannsfeld S C, Tee B C, Stoltenberg R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers. *Nat Mater*, 2010, 9: 859–864
- 74 Li C, Wu P M, Shutter L A, et al. Dual-mode operation of flexible piezoelectric polymer diaphragm for intracranial pressure measurement. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 053502
- 75 Joshi A B, Kalange A E, Bodas D, et al. Simulations of piezoelectric pressure sensor for radial artery pulse measurement. *Mat Sci Eng B*, 2010, 168: 250–253
- 76 Trung T Q, Tien N T, Seol Y G, et al. Transparent and flexible organic field-effect transistor for multi-modal sensing. *Org Electron*, 2012, 13: 533–540
- 77 Graz I, Krause M, Bauer-Gogonea S, et al. Flexible active-matrix cells with selectively poled bifunctional polymer-ceramic nanocomposite for pressure and temperature sensing skin. *J Appl Phys*, 2009, 106: 034503
- 78 Buchberger G, Schwödiauer R, Bauer S. Flexible large area ferroelectret sensors for location sensitive touchpads. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 123511
- 79 Ramuz M, Tee B C K, Tok J B H, et al. Transparent, optical, pressure-sensitive artificial skin for large-area stretchable electronics. *Adv Mater*, 2012, 24: 3223–3227
- 80 Witt G. The electromechanical properties of thin films and the thin film strain gauge. *Thin Solid Films*, 1974, 22: 133–156
- 81 Bae S H, Lee Y, Sharma B K, et al. Graphene-based transparent strain sensor. *Carbon*, 2013, 51: 236–242
- 82 Guo Y, Yu G, Liu Y. Functional organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2010, 22: 4427–4447
- 83 Di C A, Liu Y, Yu G, et al. Interface engineering: An effective approach toward high-performance organic field-effect transistors. *Accounts Chem Res*, 2009, 42: 1573–1583
- 84 Puers R. Capacitive sensors: When and how to use them. *Sensor Actuat A-Phys*, 1993, 37: 93–105
- 85 Dobrzynska J A, Gijs M A. Flexible polyimide-based force sensor. *Sensor Actuat A-Phys*, 2012, 173: 127–135

- 86 Wong R D P, Posner J D, Santos V J. Flexible microfluidic normal force sensor skin for tactile feedback. *Sensor Actuat A Phys*, 2012, 179: 62–69
- 87 Panda P. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J Mater Sci*, 2009, 44: 5049–5062
- 88 Zhao M H, Wang Z L, Mao S X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. *Nano Lett*, 2004, 4: 587–590
- 89 Yamada T, Ueda T, Kitayama T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite. *J Appl Phys*, 1982, 53: 4328–4332
- 90 Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G. Improvement of piezoelectric activity of cellular polymers using a double-expansion process. *J Phys D Appl Phys*, 2004, 37: 2146
- 91 Hage-Ali S, Tiercelin N, Coquet P, et al. A millimeter-wave inflatable frequency-agile elastomeric antenna. *IEEE Antenn Wirel Prop Lett*, 2010, 9: 1131–1134
- 92 Zhu G, Yang W Q, Zhang T, et al. Self-powered, ultrasensitive, flexible tactile sensors based on contact electrification. *Nano Lett*, 2014, 14: 3208–3213
- 93 Hsu Y J, Jia Z, Kyrmis I. A locally amplified strain sensor based on a piezoelectric polymer and organic field-effect transistors. *IEEE Trans Electron Dev*, 2011, 58: 910–917
- 94 Khan S, Lorenzelli L, Dahiya R S. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review. *Sens IEEE J*, 2015, 15: 3164–3185
- 95 Manunza I, Bonfiglio A. Pressure sensing using a completely flexible organic transistor. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22: 2775–2779
- 96 Cosseddu P, Tiddia G, Milita S, et al. Continuous tuning of the mechanical sensitivity of pentacene OTFTs on flexible substrates: From strain sensors to deformable transistors. *Org Electron*, 2013, 14: 206–211
- 97 Paradiso J A, Lifton J, Broxton M. Sensate media—multimodal electronic skins as dense sensor networks. *Bt Technol J*, 2004, 22: 32–44
- 98 Schmitz A, Maiolino P, Maggiali M, et al. Methods and technologies for the implementation of large-scale robot tactile sensors. *IEEE Trans Robot*, 2011, 27: 389–400
- 99 Johansson R S, Flanagan J R. Coding and use of tactile signals from the fingertips in object manipulation tasks. *Nat Rev Neurosci*, 2009, 10: 345–359
- 100 Hwang B U, Lee J H, Trung T Q, et al. Transparent stretchable self-powered patchable sensor platform with ultrasensitive recognition of human activities. *Acs Nano*, 2015, 9: 8801–8810
- 101 Tee B C, Wang C, Allen R, et al. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure-and flexion-sensitive properties for electronic skin applications. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 825–832
- 102 Park H, Jeong Y R, Yun J, et al. Stretchable array of highly sensitive pressure sensors consisting of polyaniline nanofibers and au-coated polydimethylsiloxane micropillars. *Acs Nano*, 2015, 9: 9974–9985
- 103 Park S I, Xiong Y, Kim R H, et al. Printed assemblies of inorganic light-emitting diodes for deformable and semitransparent displays. *Science*, 2009, 325: 977–981
- 104 Ho C M, Tai Y C. Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) and fluid flows. *Annu Rev Fluid Mech*, 1998, 30: 579–612
- 105 Tien N T, Jeon S, Kim D I, et al. A flexible bimodal sensor array for simultaneous sensing of pressure and temperature. *Adv Mater*, 2014, 26: 796–804
- 106 Campana A, Cramer T, Simon D T, et al. Electrocardiographic recording with conformable organic electrochemical transistor fabricated on resorbable bioscaffold. *Adv Mater*, 2014, 26: 3874–3878
- 107 Someya T, Sekitani T, Iba S, et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 9966–9970
- 108 Viventi J, Kim D H, Moss J D, et al. A conformal, bio-interfaced class of silicon electronics for mapping cardiac electrophysiology. *Sci Transl Med*, 2010, 2: 24ra22
- 109 Kim D H, Lu N, Ghaffari R, et al. Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy. *Nat Mater*, 2011, 10: 316–323

Summary for “可穿戴式柔性电子应变传感器”

Wearable and flexible electronic strain sensor

CAI YiChen^{1,2}, HUANG Wei^{1,2*} & DONG XiaoChen^{1,2*}

¹ Nanjing Tech University (NanjingTech), Key Laboratory of Flexible Electronics (KLOFE), Nanjing 211816, China;

² Institute of Advanced Materials (IAM), Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing 211816, China

* Corresponding authors, E-mail: iamxcdong@njtech.edu.cn; iamwhuang@njtech.edu.cn

Flexible strain sensors or deformable strain sensors have attracted more and more attention for their excellent advantages and wide applications in personal electronics and industrial monitoring. The electronic skins and robotics are candidates for promoting the advancement of science and technology in recent years. Because of their biomedical applications, flexible strain sensors will significantly expand the application scope of stretchable electronics, particularly large-area electronics. The arbitrary surfaces covered with flexible electronics can be stretched in all directions, which are necessary for the next generation electronics. However, conventional electronic strain sensors based on metal and semiconductor materials have poor portability, flexibility, and wearability, which is not applicable for stretchable sensors. With the rapid development of materials and electronic technology in the past decades, flexible strain sensors have become more and more popular in electronic skin, robotics, and other fields. Compared with conventional electronic sensors, flexible strain sensors have many unique advantages, such as good biocompatibility, wearable, real-time monitoring and non-invasive. In this review, the progress of wearable flexible strain sensors in materials, sensing mechanism, integrated output, and potential application are presented. After a brief introduction for the development and application of wearable flexible strain sensors, a simple comparison of old and new sensors is given. Then, studies on the different parts of the sensor and the materials are reviewed, including substrate, the dielectric layer, active layer and electrodes. Subsequently, the mechanism including piezoresistivity, capacitance, piezoelectricity, optical waveguide and other mechanisms of flexible strain sensors are presented. In addition, this review summarizes the integration and output of the flexible strain sensors. And the faced challenges of the flexible strain sensors and possible optimization solutions are proposed. Finally, challenges, important directions and perspectives related to flexible stretchable strain sensors are discussed. Continued rapid progress in this area is promising for the development of a fully integrated e-skin in the near future.

wearable, flexible electronics, strain sensors, electronic devices

doi: 10.1360/N972015-01445