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

魏锴^{1,2}, 汪韬¹, 王志勇¹, 张彦峰³, 徐航勋^{1*}

1. 中国科学技术大学高分子材料科学与工程系, 合肥 230026

2. 合肥国轩高科动力能源有限公司, 合肥 230011

3. 西安交通大学应用化学系, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: hxu@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-17; 接受日期: 2018-04-24; 网络版发表日期: 2018-08-09

国家重点基础研究发展规划(编号: 2015CB351903)和国家自然科学基金(编号: 21474095)资助项目

摘要 柔性电路是柔性电子与可穿戴设备的重要组成部分, 现有柔性电路稳定性与耐久性较差, 使得其使用寿命与器件性能被限制. 针对此难点, 本文受贻贝启发, 合成并优化多巴胺共聚物涂层, 成功改性了聚酰亚胺(PI)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、织物等不同柔性衬底的表面润湿性、黏附力与抗刮能力. 结合丝网印刷技术和转印技术制成柔性电路, 通过循环弯曲测试和抗刮擦测试证明经过该高分子涂层界面改性后制备的电路具有优异的稳定性. 同时, 这种新发展的表面改性方法具有低固化温度(60°C)、工艺简单高效、成本低等优点, 结果表明, 这种仿生化学表面改性方法有望应用于柔性电子制造中, 促进柔性电子的实用化.

关键词 柔性电子, 印刷电子, 表面改性, 多巴胺, 黏附

1 引言

柔性电路作为柔性电子的重要组成部分, 被广泛应用于轻量级、柔性信息显示学、传感器阵列、能量转换和存储、医疗诊断和生物驱动、电子皮肤和可穿戴器件等领域^[1-16]. 传统柔性电路是将金属纳米颗粒(Ag、Au、Cu等)、金属氧化物(如氧化铟锡、氧化锌等)、碳纳米材料(碳纳米管、石墨烯片等)、导电聚合物(聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTP)和聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS))等

导电材料与各种柔性衬底掺杂复合而成^[17-20]. 然而, 导电材料与柔性衬底之间的力学模量往往相差很大, 而且两者之间的表面化学结构与组成也有很大差异, 会明显导致柔性电路在拉伸、弯曲等形变中出现高应力^[21], 引起导电材料和柔性衬底在界面结合处稳定性较差. 因此, 传统方法制备的柔性电路难以应对制备工艺和实际使用中涉及的大变形或剥离等复杂环境, 使得使用寿命与性能有限, 阻碍其广泛的应用.

为了增强柔性衬底的黏附性和柔性电路的使用可靠性, 需要对柔性衬底进行表面改性, 如等离子体处

引用格式: Wei K, Wang T, Wang Z, Zhang Y, Xu H. A bioinspired surface coating approach for enhancing adhesion and scratch resistance in screen printed flexible circuits. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1131–1140, doi: [10.1360/N032018-00052](https://doi.org/10.1360/N032018-00052)

理^[22]、自组装单层膜(SAM)^[23]、聚合物辅助金属沉积(PAMD)^[24]等方法。然而, 这些方法各有其限制, 如SAM只适用于贵金属和烷硫醇或硅烷和氧化物体系^[23], PAMD只能用于柔性金属电路体系且只能针对特定金属有作用^[24], 等离子体处理法对仪器要求较高且界面相互作用力不够^[22]。因此, 适用范围广、简便、低成本且具有普适性的柔性衬底表面改性技术或者材料体系对制备高稳定性柔性电路具有重要的科学意义与实用价值。

大自然中存在着许多可供材料合成借鉴的生物体系, 如海洋动物贻贝能在海水里分泌超强黏液, 使其能牢固地黏附在金属、木材、岩石和高分子等各种材料的表面^[25-27]。研究表明, 贻贝优秀的黏附能力来源于贻贝足腺产生的具有强黏附性的黏附蛋白, 这种蛋白里的主要功能结构为二羟基苯丙氨酸, 又称多巴结构, 其含量在20 mol%~30 mol%^[28-34]。多巴结构里儿茶酚基团可以与很多物质反应, 贻贝黏附蛋白就是经由儿茶酚基团与附着物之间发生黏结, 交联固化, 赋予贻贝从金属到有机物等各种材料表面的强黏附能力, 结合了赖氨酸的端氨基官能团与多巴的儿茶酚基团的多巴胺也具有很好的黏附性能。在碱性溶液中, 多巴胺能氧化自聚形成聚多巴胺(PDA), 然后通过分子侧链上的儿茶酚基团与各种衬底材料之间的共价作用或非共价作用(氢键、堆积作用力或范德华力等)^[35-40]实现与各种衬底材料表面的超强黏附。合成含多巴结构的高分子体系在表面处理和抗菌涂层等领域已经得到广泛应用, 但是将多巴胺结构发展成高分子涂层, 引入柔性电路的应用尚未有文献报道。基于上述思考, 我们合成并优化了能黏附于聚酰亚胺(PI)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、织物等不同柔性衬底的多巴胺共聚物, 通过接触角测试, X射线光电子能谱(XPS)和力学测试表征了其对于不同衬底的表面润湿性和附着力的影响。最后, 利用导电油墨的丝网印刷制备了柔性电路以及转印的金电极, 并通过循环弯曲测试和抗刮测试验证其稳定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸酐, 多巴胺盐酸盐购于美国Sigma-Aldrich公司。四水合硼酸钠、碳酸氢钠、乙酸乙酯等其

他溶剂均来源于国药集团化学试剂公司(中国)。

核磁谱图(NMR)由Bruker AVANCE III400 NMR型核磁共振谱仪(德国)获得。聚合物的分子量和分子量分布指数由配备了G1310B泵、G1316A凝胶柱和G1362A示差检测器的凝胶色谱(GPC)得到, 流动相为1.0 mL min⁻¹的含1 g L⁻¹ LiBr的二甲基甲酰胺(DMF), 用低分散指数的PEG作为标样。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是由Bruker VECTOR-22 FTIR光谱仪检测获得。接触角测试由Contact angle meter SL2008 (Solon Tech. Co., Ltd)测得。X射线光电子能谱(XPS)由Thermo ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(美国)测得。原子力(AFM)图像用Bruker dimension icon仪器拍摄得到。力学测试通过万能试验机(SUNS UHM-2102)实施。扫描电子显微镜(SEM)图像由JEOL-JSM-6700仪器(日本)获得。*I-t*曲线使用电化学工作站(Metrohm Autolab PGSTAT302N)实时记录。金电极蒸镀通过磁控溅射(Kert-Lesker Lab18)得到。

2.2 实验方法

聚(多巴胺甲基丙烯酸酐-co-2-丙烯酸-2-甲氧基乙酯)的合成: 在聚合反应之前, 用碱性氧化铝柱去掉2-丙烯酸-2-甲氧基乙酯(MEA)中的阻聚剂。0.34 g多巴胺甲基丙烯酸酐单体(DMA)、1.5 g MEA和20 mg 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈) (AIBN)、10 mL 二甲基甲酰胺(DMF)加入封管中, 然后经过泵抽-冷冻-解抽三次后封管, 在60℃下加热反应12 h, 所得褐色的混合物冷却至室温后用甲醇/乙醚溶解沉淀三次, 所得聚合物在真空干燥箱中室温真空条件下干燥过夜。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6.90~6.67 (m, 3H, Ph), 4.35 (b, 2H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₃), 3.68 (b, 2H, -O-CH₂-CH₂-OCH₃), 3.56 (b, 3H, -CH₂-CH₂-O-CH₃), 2.80~2.78 (br, 2H, -NHCH₂-CH₂-Ph), 2.78~2.44 (br, 1H, -CH₂-CH(C=O)-CH₂-), 2.11~1.65 (br, 2H, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH(C=O)CH₂-), 1.44~1.11 (br, 2H, -CH₂-CH(C=O)-CH₃)。

印刷电路的制备: 将定制图案化的80目丝网印刷板固定在丝网架上, 在刮刀压力下导电油墨通过图案化丝网板在基底上印成电路图案, 然后在60℃下干燥2 h制得印刷电路。

金电极的制备及转印: 首先, 通过磁控溅射和掩胶在硅片上蒸镀100 nm厚的金电极, 然后通过热释放胶

带在常温下提取硅片上的电极, 并在80℃加热的条件下释放到所需要转印的目标柔性衬底上。

3 结果与讨论

3.1 聚(多巴胺甲基丙烯酰胺-co-2-丙烯酸-2-甲氧基乙酯)的合成

我们首先采用自由基聚合的方法, 使用MEA作为共聚单体进行聚合, 得到不同组成比例的共聚物(图1)。儿茶酚基团会和DMF这种极性溶剂之间形成氢键, 因此, DMF在某种程度上限制了儿茶酚与增长的链自由基之间的作用。通过比较儿茶酚质子的积分面积来鉴定最终聚合物的化学组成。DMA和MEA中的化学位移(δ)分别为儿茶酚基团的6.90~6.67 ppm和甲氧基的3.56 ppm。将所得聚合物p(DMA-co-MEA)根据不同摩

尔比分别标记为MEA:DMA=10:1、MEA:DMA=8:1、MEA:DMA=6:1。GPC结果显示, 它们具有相近的分子量($M_n=25$ kDa)和不同的分散性($\mathcal{D}$) (图S1, 网络版补充材料)。投料中的儿茶酚基团越多, 所得聚合物的分布越宽。这是因为DMA会增加聚合物中的交联结构, 从而影响了聚合物的分子量分布^[41]。

3.2 聚合物修饰衬底的形成与表征

为了验证基于仿生概念而发展的聚合物涂层在柔性电路中的潜在应用, 我们选取聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺(PI)等在柔性电子中最常用的柔性衬底材料, 研究其在衬底表面的黏附性。首先, 我们用蒸馏水的静态接触角测量研究不同组成和浓度的聚合物涂层对衬底表面润湿性的影响。图2(a)是涂覆前后PDMS、PI和PET表面

图1 (A) 聚(多巴胺甲基丙烯酰胺-co-2-丙烯酸-2-甲氧基乙酯)(p(DMA-co-MEA))的合成示意图; (B) 不同比例p(DMA-co-MEA)的核磁谱图(网络版彩图)

Figure 1 (A) The synthetic procedure to obtain the bioinspired polymer coating; (B) ¹H NMR spectra of p(DMA-co-MEA) with different compositions (color online).

上的水滴的代表性图像(在此涂覆的聚合物样品为 MEA:DMA=8:1)。在涂覆p(DMA-co-MEA)涂层后可以观察到各种柔性衬底接触角的明显变化: PDMS的接触角由 105° 减小到 53.1° ; 对于PET, 其接触角则由 82.2° 减小到 41.5° ; 而对于PI, 接触角由 87.5° 降为 60.3° 。接触角的变化表明聚合物涂层有效改变了不同衬底的表面润湿性, 而这主要归结于邻苯二酚基团与衬底之间有效的界面相互作用^[42-44]。如图2(b)所示, 聚合物涂层浓度越大, 衬底接触角降幅越大, 这说明可以通过控制沉积在衬底上的聚合物的量来调节衬底的亲水性质。

X射线光电子能谱(XPS)进一步证实了聚合物涂层在不同衬底上的形成(图2(c, d))。结果显示, 涂覆聚合物前后衬底表面化学成分和原子浓度(C、O、N和Si)发生了显著变化。不同衬底表面在涂覆聚合物前后的原子浓度的数值如图2(d)所示。对于PET表面, 聚合物涂覆后, 碳原子浓度降低(从76.7%降至71.3%), 而氧

原子浓度(21.66%到27.31%)和氮原子浓度(0%到3.2%)均有所增加。这是因为相比PET分子, 聚合物涂层中含有较低的碳原子百分比和较高的氮、氧原子百分比。与PET衬底不同, 涂覆聚合物的PI表面的氮原子含量从3.05%降低到1.72%, 氧含量从19.93%增加到27.53%, 这是由于聚合物分子中氮原子含量比PI衬底中氮含量要低。在涂覆聚合物涂层后的PDMS衬底表面, XPS结果显示, 碳原子浓度从46.28%增加到50.78%, Si含量则从25.27%降至17.4%, 这是因为聚合物不含Si而导致涂覆后的PDMS表面Si含量显著降低。综上所述, XPS数据清楚地表明这些不同的柔性衬底表面上都成功地形成聚合物涂层。

3.3 搭桥测试黏附性能

我们进一步通过搭桥测试获得的剪切力来量化聚合物涂层与不同衬底表面的黏合强度(PDMS弹性模

图2 (a) 不同衬底(PDMS、PET和PI)的裸露表面和聚合物涂覆表面的接触角图像; (b) 不同衬底(PDMS、PET和PI)上不同浓度聚合物的水接触角; (c) 裸露的PDMS、PI、PET表面和对应的聚合物涂层后表面的XPS测量扫描光谱; (d) 聚合物涂层后PDMS、PI、PET衬底的原子浓度的变化(网络版彩图)

Figure 2 (a) The water contact angles of bare surfaces and polymer-coated surfaces (PDMS, PET and PI). (b) Variation in water contact angles on different substrates coated with different concentrations of polymer. (c) XPS survey scan spectra of various substrates with or without polymer coating. (d) Variations in surface atomic compositions on different substrates upon polymer coating (color online).

量 $\approx 360\sim 870$ kPa、PET弹性模量 $\approx 2\sim 2.7$ GPa、PI弹性模量 ≈ 2.5 GPa、石英弹性模量 ≈ 70 GPa). 将聚合物涂层置于两个相同柔性衬底之间然后拉伸, 记录拉伸过程中的力-距离曲线, 失效前的最大拉力可以大致认定为与实际黏合强度正相关. 如图3(a)所示, 当两个衬底材料之间没有聚合物涂层时, PET、石英、PI和PDMS样品的最大力分别为0.98、5.43、1.6和0.27 N. 涂覆聚合物浓度为10 mg/mL时, PET间的最大拉力增加了14倍(14.11 N), 石英间拉力增大了5倍(25.61 N), PI间拉力增大了6倍(9.5 N), PDMS间拉力增强近4倍(0.99 N), 而且衬底之间涂覆聚合物的浓度越大黏合强度越大. 对于不同的衬底, MEA:DMA=8:1样品均显示出了最大的黏附力(图3(b)), MEA:DMA=6:1表现次之, MEA:DMA=10:1表现最差, 这是由于MEA:DMA=8:1中DMA含量适当, 使得聚合物不会过分交联从而实现最优黏附性能.

3.4 丝网印刷导电图案

众所周知, 丝网印刷法是一种成熟经济且高效的电路制造方法^[45], 而银浆^[46]和碳墨^[47]是电子设备和传感器柔性电路应用中具有代表性的导电材料. 前面的实验结果表明, 多巴胺共聚物涂层可以增强各种衬底的表面黏合力. 因此, 我们在涂覆聚合物的柔性衬底上通过丝网印刷法制备银墨/碳墨导电电路来测试聚合物涂覆方法在柔性印刷电子设备中的潜在应用.

将聚合物涂布在不同的衬底(织物、PET、PI和PDMS)上, 然后分别用银墨和碳墨印刷导电图案, 再将3 V纽扣电池、印刷导电图案和发光二极管(LED)灯泡组装成柔性工作电路. 作为对比, 用同种方法制备相

同结构的不含聚合物涂层的柔性工作电路.

涂覆聚合物后的柔性衬底表面电路印刷效果良好, 具有光滑的边缘和形貌, 没有裂解、分层或斑点等缺陷, 并且可以点亮LED灯泡. 不含聚合物涂层衬底上电路中的LED灯泡的光强度则相对较弱. 涂覆聚合物衬底后印刷电路的电导率大幅增加(图S2~S5). 特别是对于PDMS上的银墨印刷电路, 不含聚合物涂层衬底上印刷的银墨电路会形成裂纹, 无法点亮LED (图S5). 这可能是由于PDMS和Ag之间不匹配的相互作用导致^[48].

3.5 金电极转印

除利用丝网印刷外, 我们也利用转印技术将金电极从硅片上通过热释放胶带转印到PET和PI基底上. 当没有涂覆仿生聚合物界面涂层时, 金电极无法通过热释放胶带转印到柔性基底表面. 而涂覆仿生聚合物界面涂层的柔性基底由于表面黏附性被大幅度改进, 可以成功实现金电极的转印, 并且转印后的电极具有优秀的抗弯曲性能(图S6~S7).

3.6 弯曲测试

理想的柔性电子器件需要能够承受诸如循环弯曲的面内变形以及在平面外划伤等破坏. 丝网印刷导电油墨在柔性衬底(织物、PET和PI)上的抗机械弯曲性能可以通过电路90°反复弯曲试验来验证. 我们实时测量电阻(R)和记录 R/R_0 (其中 R 为弯曲状态下的电阻, R_0 为原始电阻)随弯曲周期数的实时变化, 在图4和5中描述了弯曲过程中不同衬底上的电路电阻的变化. 在图4所示的印刷银墨电路中, 衬底涂覆聚合物后表面电路的电阻几乎没有变化, 但裸露衬底表面的电路电阻则

图3 (a) 聚合物浓度对不同衬底间(PDMS、PET、PI和石英)黏附力的影响; (b) 聚合物的组成对不同衬底间(PDMS、PE、PI和石英)黏附力的影响(网络版彩图)

Figure 3 (a) Maximum adhesion force between different substrates with different concentrations of polymer coating; (b) maximum adhesion force between different substrates with different polymer compositions (color online).

明显增加(织物样品增大200倍, PET样品增大20倍, PI样品增大20倍)。图4(c)中插图是在经过1000次弯曲循环之后, 具有和不具有聚合物涂层的PI上银墨电路比较。显然, 涂覆聚合物衬底上的电路即使经受1000次循环的弯曲之后, 依然牢固地结合在衬底上, LED光强不变, 而未涂覆的电路则开裂甚至失效, 导致LED熄灭。图5中的碳墨印刷电路也有同样的趋势, 即聚合物涂层样的电阻几乎没有变化, 而裸露衬底表面电路的电阻则显著增加(织物样品增大400倍, PET样品增大20倍, PI样品增大25倍)。插图是经过1000次弯曲循环之后具有和不具有聚合物涂层的PET上碳墨电路对比, 涂覆聚合物衬底上的电路仍然可以点亮LED, 而未涂覆聚合物衬底上的LED则不能点亮。这些证据有力地表明聚合物涂层的存在可以大大增强导电电路和柔性衬底之间的黏合性, 使柔性电路具备了良好的稳定性。

3.7 抗刮实验

为了测试柔性电路耐刮擦性能, 我们进一步用镊

子尖端(压力约为4 MPa)分别刮擦涂覆和未涂覆聚合物的衬底。图6和7分别为具有或不具有聚合物涂层的柔性衬底上印刷银墨和碳墨电路的典型SEM图像。可见, 未涂覆聚合物衬底表面电路在刮擦后会严重变形, 甚至会暴露出织物衬底的纤维, 而PET和PI表面电路会形成破坏性的孔。对于PDMS衬底, 则造成明显的裂纹。相比之下, 涂覆聚合物衬底的电路在刮擦后几乎可以保持原始形态, 表明聚合物涂覆后衬底表面电路具有良好的抗刮性能。

4 结论

综上所述, 为了解决当前柔性电路中无机导电材料与有机高分子柔性衬底之间不相容问题, 借鉴自然中贻贝在各种基材表面具有强黏附力的原理, 本文成功地合成了可以紧密地黏附到各种柔性衬底上的仿生聚合物涂层, 并且使用丝网印刷方法和转印技术制备了耐用的柔性电路。运用这种优异的聚合物界面层制

图4 使用银墨作为导电路径的织物(a), PET (b), PI (c)衬底在聚合物涂层前后的 R/R_0 与弯曲循环次数的关系图。(c)中插图是在经过1000次弯曲循环之后含有聚合物涂层以及不含有聚合物涂层的PI的电路比较(网络版彩图)

Figure 4 R/R_0 as a function of bending cycles for (a) fabric, (b) PET, and (c) PI substrate with or without polymer coating using Ag inks. The inset in (c) shows the conductive circuit on the PI substrate (color online).

图 5 使用碳墨作为导电路路的织物(a), PET (b), PI (c)衬底有或没有聚合物涂层的 R/R_0 与弯曲循环次数的关系图. (b)中插图是经过1000次弯曲循环之后含有聚合物涂层以及不含有聚合物涂层的PET的电路对比(网络版彩图)

Figure 5 R/R_0 as a function of bending cycles for (a) fabric, (b) PET, and (c) PI substrates with or without polymer coating using carbon inks. The inset in (b) shows the conductive circuit on the PET substrate (color online).

图 6 使用银墨作为导电路路时, 含有或者不含有聚合物涂层的织物、PET、PI和PDMS受到擦之后的典型SEM图像(网络版彩图)

Figure 6 Typical SEM images of fabric, PET, PI, and PDMS substrates with or without polymer coating using Ag inks after scratching (color online).

作的柔性导电电路在1000次周期的弯曲和几兆帕的刮擦强度下表现出优异的电学稳定性. 通过这种方法制

备的稳定柔性导电电路有潜力应用于可穿戴设备、柔性电子器件、太阳能电池和显示领域. 更重要的是, 此

图 7 使用碳墨作为导电路径时含有或者不含有聚合物涂层的织物、PET、PI和PDMS的受刮擦之后典型SEM图像(网络版彩图)

Figure 7 Typical SEM images of fabric, PET, PI and PDMS substrates with or without polymer coating using carbon inks after scratching (color online).

方法提供了在温和条件下制造包括金属和非金属材料在内的各种电路的替代方法, 不涉及任何耗时的聚合

或高温后退火等复杂操作, 这将有助于进一步降低能耗推广柔性电路的工业化应用。

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Feng X, Lu B, Wu J, Lin Y, Song J, Song G, Huang Y. *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 014201 (in Chinese) [冯雪, 陆炳卫, 吴坚, 林媛, 宋吉舟, 宋国锋, 黄永刚. 物理学报, 2014, 63: 014201]
- 2 Zhang Y, Zhang F, Yan Z, Ma Q, Li X, Huang Y, Rogers JA. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17019
- 3 Chen Z, Song J, Chen W. *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1852 (in Chinese) [陈舟, 宋吉舟, 陈伟球. 科学通报, 2015, 60: 1852]
- 4 Yuan W, Lin J, Gu W, Liang Z, Cui Z. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 044611 (in Chinese) [袁伟, 林剑, 顾唯兵, 梁紫微, 崔铮. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 044611]
- 5 Zeng T, Huang X. *Sci Technol Rev*, 2017, 35: 19–32 (in Chinese) [曾天禹, 黄显. 科技导报, 2017, 35: 19–32]
- 6 Wang L, Chen D, Jiang K, Shen G. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6764–6815
- 7 Wang T, Zhang Y, Liu Q, Cheng W, Wang X, Pan L, Xu B, Xu H. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705551
- 8 Chang RF, Feng X, Chen WQ, Song JZ. *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2079–2090 (in Chinese) [常若菲, 冯雪, 陈伟球, 宋吉舟. 科学通报, 2015, 60: 2079–2090]
- 9 Lipomi DJ, Tee BCK, Vosgueritchian M, Bao Z. *Adv Mater*, 2011, 23: 1771–1775
- 10 Ling Z, Ren CE, Zhao MQ, Yang J, Giammarco JM, Qiu J, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 16676–16681
- 11 Liu Y, He K, Chen G, Leow WR, Chen X. *Chem Rev*, 2017, 117: 12893–12941
- 12 Schwartz G, Tee BCK, Mei J, Appleton AL, Kim DH, Wang H, Bao Z. *Nat Commun*, 2013, 4: 1859
- 13 Huang Q, Wang D, Zheng Z. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600783
- 14 Huang ZL, Zhang SJ, Pan TS, Yan ZC, Liao FY, Gao M, Zhang HL, Zhang Y, Lin Y. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 044606 (in Chinese) [黄振龙, 张尚杰, 潘泰松, 颜卓程, 廖非易, 高敏, 张虎林, 张胤, 林媛. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 044606]
- 15 Wang X, Zhang Y, Zhang X, Huo Z, Li X, Que M, Peng Z, Wang H, Pan C. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706738
- 16 Rogers JA, Someya T, Huang Y. *Science*, 2010, 327: 1603–1607

- 17 Hur J, Im K, Kim SW, Kim J, Chung DY, Kim TH, Jo KH, Hahn JH, Bao Z, Hwang S, Park N. *ACS Nano*, 2014, 8: 10066–10076
- 18 Li L, Wang Y, Pan L, Shi Y, Cheng W, Shi Y, Yu G. *Nano Lett*, 2015, 15: 1146–1151
- 19 Mawad D, Stewart E, Officer DL, Romeo T, Wagner P, Wagner K, Wallace GG. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2692–2699
- 20 Lee YY, Kang HY, Gwon SH, Choi GM, Lim SM, Sun JY, Joo YC. *Adv Mater*, 2016, 28: 1636–1643
- 21 Meredith HJ, Wilker JJ. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5057–5065
- 22 Morent R, De Geyter N, Axisa F, De Smet N, Gengembre L, De Leersnyder E, Leys C, Vanfleteren J, Rymarczyk-Machal M, Schacht E, Payen E. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40: 7392–7401
- 23 Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. *Chem Rev*, 2005, 105: 1103–1170
- 24 Yu Y, Yan C, Zheng Z. *Adv Mater*, 2014, 26: 5508–5516
- 25 Yu M, Deming TJ. *Macromolecules*, 1998, 31: 4739–4745
- 26 Waite JH. *Polym Prepr*, 1990, 30: 181–182
- 27 White JD, Wilker JJ. *Macromolecules*, 2011, 44: 5085–5088
- 28 Wilker JJ. *Curr Opin Chem Biol*, 2010, 14: 276–283
- 29 Lin Q, Gourdon D, Sun C, Holten-Andersen N, Anderson TH, Waite JH, Israelachvili JN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 3782–3786
- 30 Lee BP, Messersmith PB, Israelachvili JN, Waite JH. *Annu Rev Mater Res*, 2011, 41: 99–132
- 31 Brubaker CE, Messersmith PB. *Langmuir*, 2012, 28: 2200–2205
- 32 Bré LP, Zheng Y, Pêgo AP, Wang W. *Biomater Sci*, 2013, 1: 239–253
- 33 Wei W, Yu J, Broomell C, Israelachvili JN, Waite JH. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 377–383
- 34 Wilker JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8076–8078
- 35 Wilker JJ. *Nat Chem Biol*, 2011, 7: 579–580
- 36 Akemi Ooka A, Garrell RL. *Biopolymers*, 2000, 57: 92–102
- 37 Wei Q, Zhang F, Li J, Li B, Zhao C. *Polym Chem*, 2010, 1: 1430
- 38 Mian SA, Saha LC, Jang J, Wang L, Gao X, Nagase S. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 20793–20800
- 39 Sever MJ, Weisser JT, Monahan J, Srinivasan S, Wilker JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 448–450
- 40 Yamamoto H. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1987, 1: 613–618
- 41 Burzio LA, Waite JH. *Biochemistry*, 2000, 39: 11147–11153
- 42 Lee H, Scherer NF, Messersmith PB. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 12999–13003
- 43 Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB. *Science*, 2007, 318: 426–430
- 44 Yamamoto H, Sakai Y, Ohkawa K. *Biomacromolecules*, 2000, 1: 543–551
- 45 Pardo DA, Jabbour GE, Peyghambarian N. *Adv Mater*, 2000, 12: 1249–1252
- 46 Perelaer J, Smith PJ, Mager D, Soltman D, Volkman SK, Subramanian V, Korvink JG, Schubert US. *J Mater Chem*, 2010, 20: 8446–8453
- 47 Svancara I, Vytras K, Kalcher K, Walcarius A, Wang J. *Electroanalysis*, 2009, 21: 7–28
- 48 Niu X, Peng S, Liu L, Wen W, Sheng P. *Adv Mater*, 2007, 19: 2682–2686

A bioinspired surface coating approach for enhancing adhesion and scratch resistance in screen printed flexible circuits

Kai Wei^{1,2}, Tao Wang¹, Zhiyong Wang¹, Yanfeng Zhang³, Hangxun Xu^{1*}

¹ Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² Hefei Guoxuan High-Tech Power Energy Co., Ltd, Hefei 230011, China

³ Department of Applied Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding author (email: hxu@ustc.edu.cn)

Abstract: The robust interface between conductive patterns (metal/non-metal) and the underlying flexible substrates plays a key role in the durability and stability of flexible conductive electrodes. Numerous surface modification techniques have been developed in the past years to realize the interfacial enhancement. However, the existing techniques suffer from different kinds of drawbacks such as requirement for chemical specificity between interfacial modifiers and surfaces, the use of complex instrumentation, the need for multistep procedures for implementation or lack of long-term stability. Here we adopt the dopamine-based polymer as the coating agent to prepare various flexible conductive circuits with unique anti-bending and anti-scratch properties. The polymer coating can effectively coat and modify the wettability of various flexible substrates like PET, PI and PDMS. By quantifying the adhesion between the polymer coating on these substrates, we find that it can effectively increase the adhesion between different conductive inks and flexible substrates by several times. Therefore, the polymer coating can not only be successfully introduced to flexible conductive Ag and carbon-based patterns via screen-printing, but also construct flexible Au electrodes via transfer printing. In this way, we are able to fabricate robust flexible electrodes which can undergo thousands cycles of bending and severe scratch. Our study clearly demonstrated that the dopamine-based polymer can be a versatile platform for robust flexible electronics. We believe that our work has combined the easy dopamine chemistry with the burgeoning field of flexible electronics, which could promote the further development of flexible electrodes.

Keywords: flexible electronics, printed electronics, surface modification, dopamine, adhesion

doi: [10.1360/N032018-00052](https://doi.org/10.1360/N032018-00052)