

# 2017年瞬态电子技术热点回眸

徐航, 黄显

天津大学精密仪器与光电子工程学院生物医学工程系, 天津 300072

**摘要** 瞬态电子器件全部由可降解材料组成, 当器件完成指定功能或废弃之后, 可在外界的刺激下短时间内部分消失或全部降解。通过先进的加工工艺和功能优异的特种材料, 瞬态电子器件的性能可与传统电子器件相媲美, 并对传统器件功能形成补充, 将应用范围扩展到环保、可降解医疗设备以及电子安全器件等前沿领域。本文从瞬态可降解材料、降解方式、加工工艺、功能瞬态器件等方面介绍2017年瞬态电子技术的主要研究进展, 并对瞬态电子领域的未来发展作一展望。

**关键词** 瞬态电子技术; 可降解材料; 降解方式; 加工工艺; 瞬态器件

当前, 电子设备产品与人们的生活息息相关, 在通信、教育、医疗乃至国防安全等方面有着极其重要的作用。随着电子设备的淘汰与损坏, 产生了大量的电子废弃物, 俗称电子垃圾, 主要包括废弃的手机、家电以及一些企业淘汰报废的电子仪器设备等, 预计2017年产生的电子垃圾总量超过5000万t<sup>[1]</sup>。这些废弃物不同于一般的生活垃圾, 通常含有大量重金属元素和含有氟、氯、硫等元素的稳定高分子, 通过传统填埋、焚烧的处理方法势必造成严重的环境污染, 从水源、土地和空气等方面危及到人类的健康安全。在此, 合成低毒性、可降解的新型材料, 与传统电子器件加工技术相结合, 发展瞬态电子技术, 制备出环境友好型、零废物排放的电子产品有着非常重要的意义。此外植入性医用设备在疾病的诊断和治疗方面有着广泛的应用, 而当这些设备完成诊疗任务之后, 手术取出这些设备将对

患者造成二次创伤, 并可能引发伤口感染和化脓等多种并发症<sup>[2]</sup>。开发新型生物可降解医疗器械, 可以有效地解决这一问题, 不仅可以有效减少再次手术对病人造成的创伤和痛苦, 而且可大幅降低医疗成本。

瞬态电子设备主要包括可降解聚合物基底/封装材料、瞬态互连导线以及半导体组成的功能部件, 这些组成部分均可以在瞬态电子产品完成指定功能后按照预先设定的速率进行部分降解或者全部消失, 实现了零电子废弃物的排放, 是一种具有颠覆性的新兴电子技术。通过瞬态材料与传统电子器件加工工艺相结合, 制备的瞬态电子产品性能可与传统电子器件相媲美, 并在环境保护、医疗诊断、国防信息安全等方面有着广泛地应用前景。本文从瞬态可降解材料、降解方式、加工工艺及功能化瞬态器件4个方面总结2017年瞬态电子技术领域的国内外研究进展。

收稿日期: 2017-12-25; 修回日期: 2018-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(61604108); 天津市自然科学基金项目(16JCYBJC40600)

作者简介: 徐航, 讲师, 研究方向为柔性功能材料和器件, 电子信箱: xuhang618@tju.edu.cn; 黄显(通信作者), 教授, 研究方向为柔性生物传感器, 电子信箱: huangxian@tju.edu.cn

引用格式: 徐航, 黄显. 2017年瞬态电子技术热点回眸[J]. 科技导报, 2018, 36(1): 12-17; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.01.002

## 1 瞬态可降解材料

可降解材料作为瞬态电子技术最基础也是最重要的组成部分,主要包括可降解衬底材料、介质层材料、互连导线材料和半导体功能材料,各个材料的降解能力、柔韧性及功能性直接关系到整个器件的降解能力和工作性能。在可降解柔性材料方面,中国科学院上海微系统与信息技术研究所陶虎团队报道了由蚕丝制备的可降解医疗器械“骨钉”<sup>[3]</sup>。通过蚕茧剥丝、蚕丝蛋白溶液化、提取成型等步骤制备了蚕丝固体,再通过精密车床的加工制备出坚韧且具有可控降解功能的生物医用骨钉。该成果避免了病人因二次手术取出骨钉而造成的创伤和引发的感染,减少了病人的痛苦。同时,每套蚕丝蛋白骨钉质量不足 0.5 g,使得成本大幅下降,更加方便人们的使用。对于瞬态电子技术而言,该可降解蚕丝可以作为瞬态电子器件的基底材料和封装材料,使得器件具有极强的柔韧性,并可根据需求调整降解的速率,满足不同的应用需求。

美国伊利诺伊大学香槟分校 Rogers 一直致力于硅基瞬态电子器件的研究,并发展出转印等技术手段对器件进行微纳米尺度装配<sup>[4]</sup>。2017年,Rogers 与清华大学尹斓团队报道了单晶硅薄膜作为水溶性电子产品封装材料的工作<sup>[5]</sup>,并系统地研究了水和生物体系中所包含的化学物质对单晶硅薄膜降解作用的影响。实验结果表明,硅酸和蛋白质可以降低单晶硅薄膜降解速率,而溶液中加入  $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子可以有效地提高降解速率(图 1)<sup>[5]</sup>。此外,通过金属氧化物对单晶硅薄膜掺杂,可以实现对单晶硅薄膜降解速率的编程调控。同时,电子科技大学的张怀武和廖宇龙团队也对调控瞬态薄膜降解性能方面进行了研究,通过  $\text{TiO}_2$  掺杂实现了聚乙烯醇薄膜溶解性能的定向调控<sup>[6]</sup>。

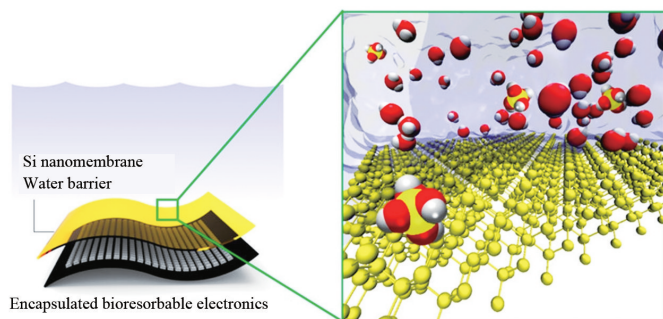


图 1 硅纳米薄膜作为瞬态电子器件封装材料示意

通常来说,可降解半导体材料的研究主要集中于金属氧化物等无机材料。近日,斯坦福大学鲍哲南教授团队打破常规,报道了可完全降解的有机共轭聚合物<sup>[7]</sup>。通过可降解亚胺键的引入,该有机共轭聚合物可以在温和的酸性条件下完全分解(图 2)<sup>[7]</sup>。通过对其在薄膜瞬态电子器件中的应用的性能研究发现,此聚合物可以作为瞬态有机晶体管和互补金属氧化物半导体(pseudo-CMOS)制备出超薄电路,展现了较低的开路电压(4 V)和轻薄( $2 \text{ g/m}^2$ )的特点。这是有机瞬态领域的巨大突破和极其重要研究进展,为日后环境友好型瞬态有机电子器件做出了巨大的贡献。

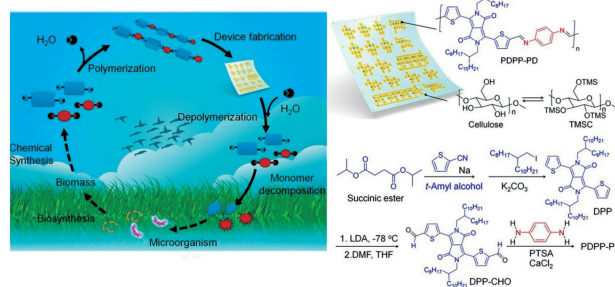


图 2 有机瞬态电子材料制备及降解循环利用示意

此外,在无机可降解半导体材料方面,锗具有较高的电子迁移率、较低的能带,可用于制备高速率低功耗的光电器件。阿卜杜拉国王科技大学的 Hussain 团队对  $\text{GeO}_2$  作为瞬态半导体功能器件进行了详细研究<sup>[8]</sup>,发现纳米级别的  $\text{GeO}_2$  展现了良好的降解性能,并可以通过 CMOS 加工工艺制备高性能的瞬态电子产品,在低成本水溶性瞬态传感器件方面有着巨大的应用前景。在介质材料方面,意大利 Letizia Verdolotti 等报道了一种热塑性的生物纳米复合材料,可作为可降解绝缘介质<sup>[9]</sup>。该材料由玉米蛋白和木质素组成,通过调节玉米蛋白和多种木质素的掺杂比例可调节介电性能,并展现了良好的可降解性能。这为瞬态电子器件的介电层部分提供了更多的材料选择。

## 2 降解方式

瞬态电子器件主要是通过外界特定的刺激发生降解,水触发降解是目前最常见的方式。2017年,中国科学技术大学徐航勋和美国休斯顿大学余存江合作,设计出一种水触发式瞬态电子器件(图 3)<sup>[10]</sup>。该器件以湿度敏感型聚酸酐作为衬底,聚酸酐通过吸附空气中的水分子发生水解,水解过程中产生的有机酸可以溶解

非瞬态意义的电极材料(Cu)、金属氧化物电介质(MgO)和半导体材料(IGZO),使其也展现出可降解的功能,扩大了瞬态电子材料的范围。更重要的是通过改变酸酐衬底材料的组成和环境的湿度,可以精确调控器件的降解过程,实现了器件降解时间从几天到几周的精准确控,在低成本、易调控的水触发式的瞬态电子系统中有着重要的应用前景。

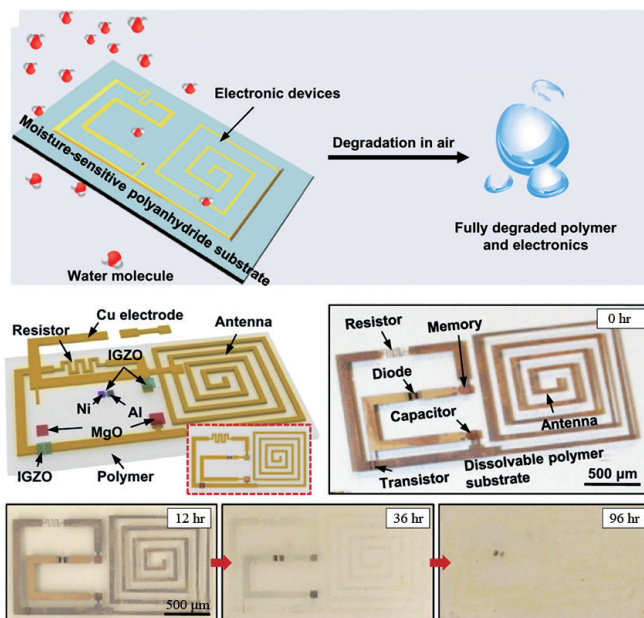
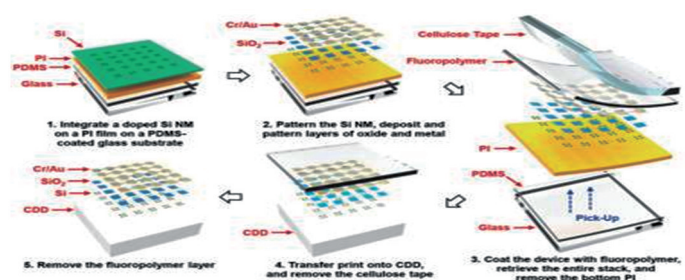


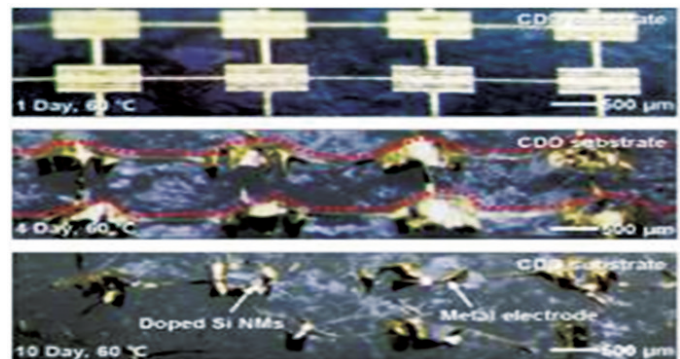
图3 瞬态电子系统示意图及降解过程

通常瞬态电子器件需要水、酸碱溶剂等外界特定条件的刺激才能实现溶解的特性,而Rogers团队报道了仅在干燥条件下放置便可自行发生降解的瞬态电子器件<sup>[11]</sup>。通过选取环十二烷等易挥发有机物作为衬底材料,再将硅基、金属基瞬态电子器件通过转印的方式集成于该衬底上面(图4(a))<sup>[11]</sup>。随着空气的流动,衬底材料逐渐挥发,上面的电子器件也随之变成碎片,并在较低空气湿度的条件下发生降解(图4(b))<sup>[11]</sup>。同时,通过对衬底材料的掺杂还能调节其降解的速率,满足了器件对多种场合不同降解时间的需求。该方法突破了瞬态电子技术使用的局限性,扩大了瞬态电子器件的应用范围,并对未来干燥响应型和溶剂刺激型相结合的瞬态电子器件的发展指明了方向。

除以上降解方式之外,韩国Choi和Kim团队还报道了一例热响应瞬态电子器件<sup>[12]</sup>。该工作利用硝化纤维素纸作为基底材料,以碳纳米管作为晶体管构筑了瞬态电子器件,预先在硝化纤维素纸衬底嵌入加热器,通过加热方式实现了器件的全部降解。通过改变射频



(a) 瞬态电子器件制备示意



(b) 降解过程

图4 干燥条件瞬态电子器件

信号的频率可获得不同大小的施加在加热器上的电压,从而改变电阻丝的加热温度,实现器件降解速度的调节。这种通过射频频率诱导温度的变化,进而引发器件降解的方式非常新颖,为近红外、磁场以及微波等方式诱导器件降解提供了重要的参考依据。

### 3 加工工艺

目前瞬态电子器件的加工主要通过瞬态材料与现代电子加工工艺相结合,大量采用蒸镀和刻蚀等工艺对电路和器件进行集成。但瞬态电子设备所涉及的材料对温度和湿度较为敏感,需要在原有的工艺上增加牺牲层等手段进行保护,使工艺变得十分复杂,不利于器件的大规模加工。随着印制电子技术的发展,通过喷墨打印和丝网印刷等技术发展出新型瞬态电子设备加工技术,使得电子产品更加轻薄、精致,并有效降低电子产品成本。

2017年2月,天津大学黄显与密苏里科技大学潘恒在瞬态电子制造领域取得进展,实现了常温条件下制备柔性瞬态电子器件<sup>[13]</sup>。通过球磨法制备了粒径在100 nm以内的锌纳米颗粒,通过PVP表面活性剂和有机溶剂对其进行分散得到导电油墨。通过电子印刷技

术制备和光脉冲烧结方式在瞬态基底上制备了高导电性瞬态金属图形(图5)<sup>[13]</sup>, 导电率高达44643 S/m。随后该团队又通过激光蒸镀技术, 对沉积于玻璃片上的锌纳米颗粒进行激光扫描, 纳米锌颗粒随之形成锌蒸汽, 凝结于上层的可溶性基底, 形成相应的图案<sup>[14]</sup>。这种方法可以有效地除去锌纳米颗粒表面少量的氧化物, 使得电导率大幅提高, 达到了 $1.1 \times 10^6$  S/m。通过激光蒸镀技术制备的瞬态电子图案厚度不超过 $10 \mu\text{m}$ 且具有一定的弯折能力, 为瞬态电子器件的制备提供了重要的加工方法。

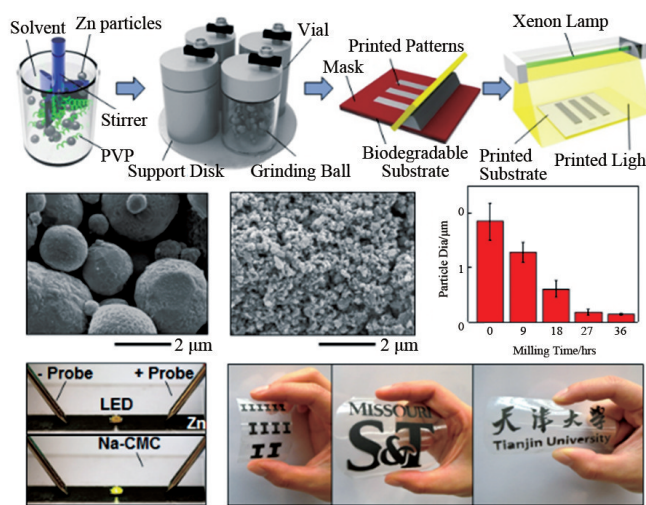
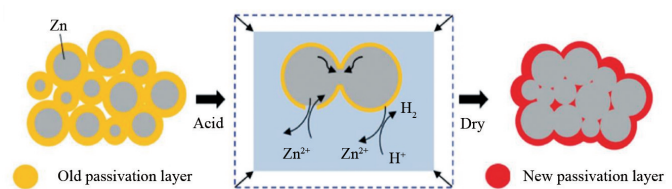


图5 电子印刷技术制备瞬态图案和实物

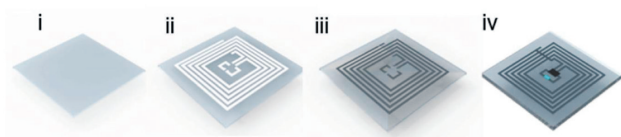
2017年8月, Rogers团队在瞬态电子制造方面也取得了突破性的成果, 实现了室温条件下瞬态电子器件的快速制备<sup>[15]</sup>。该工作通过电子印刷技术制备预先设计的图案, 并低温加热挥发掉油墨中的溶剂成型, 随后加入适量的乙酸溶液进行烧结(图6(a))<sup>[15]</sup>, 可以快速得到相应瞬态电子图案(图6(b))<sup>[15]</sup>, 并展现了极高的电导率 $3 \times 10^5$  S/m。通常锌颗粒的表面极易发生氧化, 导电油墨在烧结过程中表面氧化锌的存在会大大降低成型导线的电导率, 通过酸烧结的方法, 使用甲酸或者乙酸等弱酸有效除去了表面的氧化层, 提高了金属图案的致密度并增加电导率。解决了电子印刷中瞬态金属氧化的问题, 为瞬态电子技术提供了新颖的加工方案。

#### 4 功能瞬态器件

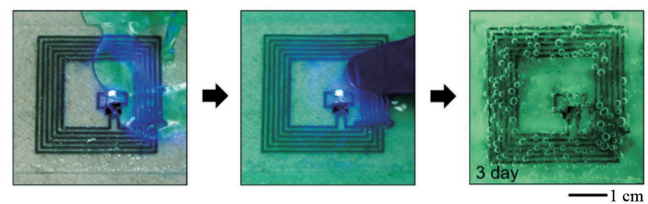
随着瞬态可降解材料、降解方式及加工工艺的不



(a) 酸烧结电路成型原理



(b) 瞬态电子器制备流程



(c) 器件降解过程

图6 酸烧结技术制备瞬态器件

断发展, 越来越多完整的瞬态电子器件被研发出来, 并展现了出色的工作性能, 为瞬态电子器件走向实际应用奠定了坚实的基础。Rogers团队报道了首例完整的瞬态微型超级电容器, 通过瞬态金属W、Fe、Mo在聚乳酸基底构筑出超级电容器<sup>[16]</sup>。实验发现, 随着充放电的进行, 电化学腐蚀导致金属电容器表面形成一层氧化物薄膜, 使电容器的电容量大幅度提高, 其中由金属Mo构成的超级电容器的面积电容可达 $1.6 \text{ mF/cm}^2$ 。其可以在数天之内溶解于pH为7.4的缓冲溶液中, 实现了瞬态的功能。该瞬态超级电容器可用于无线发电的集成电路中, 在发光二极管中作为充电电容的瞬态电源。

澳大利亚伍伦贡大学Wallace团队报道了一种可生物降解电源系统(图7)。通过可生物降解的聚合物丝纤维蛋白胆碱作为电解质, 结合镁薄膜电极和蚕丝封装制备出相应的可降解电池, 电容量 $0.06 (\text{mA} \cdot \text{h}) / \text{cm}^2$ <sup>[17]</sup>。整个装置在蛋白酶缓冲溶液中45天可以完全降解, 并通过调整封装蚕丝材料可以编程电池的使用寿命, 为瞬态医学能源器件提供了一条可行的途径。美国马里兰大学材料科学与工程系胡良冰团队成功制备出高能量密度的瞬态锂离子电池<sup>[18]</sup>。为了提高能量密度和增加可降解效果, 该电池选用不含有导电剂和黏合剂的锡掺杂五氧化二钒纳米纤维作为正极材料,

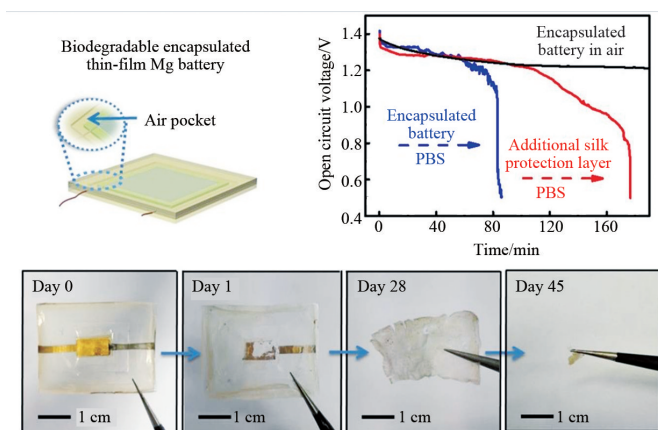
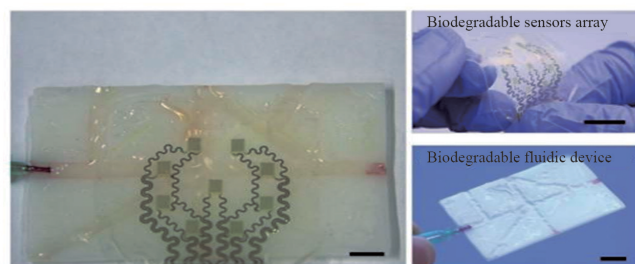


图7 生物可降解电源系统及其降解过程

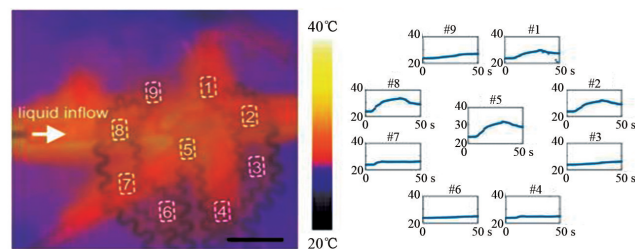
其负载量可达  $12 \text{ (mA}\cdot\text{h)/cm}^2$ 。同时,锡元素的掺杂显著提升了正极材料的表面电容量,达到了  $2 \text{ (mA}\cdot\text{h)/cm}^2$ ,且在电流密度为  $5 \text{ C}$  的情况下,充放电量也能达到  $0.27 \text{ (mA}\cdot\text{h)/cm}^2$ ,并能稳定的保持 200 次充放电循环。对该电池降解性能测试表明,其可以在几分钟内完全溶解于碱性溶液中,实现了高能量密度电池瞬态溶解。

西安电子科技大学马晓华和张春福团队报道了首例瞬态有机光伏太阳能电池<sup>[19]</sup>。在掺杂蔗糖的聚乙烯醇衬底上面,集成了由多聚 3-己基噻吩和[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯混合组成的光伏器件。实验表明,通过添加蔗糖或明胶可以定量改进聚乙烯醇溶解性和透明程度,同时也会影响光伏器件的能量转化效率。当聚乙烯醇和蔗糖的比例为 2:1 时,有机光伏器件的能量转化效率可达 2.05%,且可在 10 s 完成降解。该工作可以高效、容易的制造瞬态有机光伏电池,为瞬态有机光电领域的发展提供了一条可行的路线。

除了瞬态能源器件外,苏黎世联邦理工学院 Salvatore 团队报道了新型的温度传感器<sup>[20]</sup>。其组成部分均为生物降解材料,通过合理的布局和超薄的结构确保了 10 ms 内对温度快速准确的响应(图 8(a))<sup>[20]</sup>。当设备被揉皱、折叠和拉伸形变 10% 时,电阻变化小于 0.7%,展现了极好的柔性应用性能。将传感器与同样是可降解的微流体器件相集成,可以在一定区域内同时监测不同位点的温度变化,实现温度区域化的测量(图 8(b))<sup>[20]</sup>。在实际应用中,通过蓝牙器件的植入,该器件可用于无线监测冷鲜食品等方面的温度变化,其灵敏度可达 200 mK。



(a) 瞬态电子器件的制备



(b) 对温度进行区域测量

图8 温度测量瞬态电子器件

## 5 结论与展望

2017 年瞬态电子技术领域在生物可降解材料、降解方式、加工工艺及功能器件等方面均取得了阶段性的研究进展,对推动瞬态电子技术领域的发展和技术理论体系的完善起到了重要的作用。通过对降解机制和器件原理的理论分析和实验探索,提高了对瞬态电子技术的认知程度,并对下一步的发展提供了宝贵的科研资料。但瞬态电子技术属于跨度极大的多学科交叉研究领域,仍需要更多不同领域的科研工作者投入大量精力进行相关研究,并结合当前社会对瞬态电子技术的需求,率先制备出商业化的瞬态电子器件,形成以需求促发展的良性循环模式。目前,瞬态电子技术仍处于发展的初级阶段,但随着新型材料的出现和加工工艺的不断改进,在高端装备制造、环境保护、健康医疗及国防安全等方面都有着广泛地应用前景。在现有材料和技术的基础上,瞬态电子技术以其独特的降解能力和适应性,有望在零废物消费电子器件和植入式可降解医疗设备方面取得突破性进展,实现零电子废弃物的排放,减少废旧电子产品对环境造成的污染,避免手术取出植入性医用设备的对病人造成的痛苦和风险。

### 参考文献(References)

- [1] Tansel B. From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges[J]. Environment International, 2017, 98: 35-45.

- [2] Vogel T R, Dombrovskiy V Y, Carson J L, et al. Postoperative sepsis in the United States[J]. *Annals of Surgery*, 2010, 252(6): 1065–1071.
- [3] Zhou Z, Shi Z, Cai X, et al. The use of functionalized silk fibroin films as a platform for optical diffraction-based sensing applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1605471.
- [4] Yin L, Farimani A B, Min K, et al. Mechanisms for hydrolysis of silicon nanomembranes as used in bioresorbable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1857–1864.
- [5] Lee Y K, Yu K J, Song E, et al. Dissolution of monocrystalline silicon nanomembranes and their use as encapsulation layers and electrical interfaces in water-soluble electronics[J]. *Acs Nano*, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b06697.
- [6] Xu F, Zhang H, Jin L, et al. Controllably degradable transient electronic antennas based on water-soluble PVA/TiO<sub>2</sub> films[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(4): 2638–2647.
- [7] Lei T, Guan M, Liu J, et al. Biocompatible and totally disintegrable semiconducting polymer for ultrathin and ultralight-weight transient electronics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(20): 5107–5112.
- [8] Almuslem A S, Hanna A N, Yapici T, et al. Water soluble nano-scale transient material germanium oxide for zero toxic waste based environmentally benign nano-manufacturing[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(7): 074103.
- [9] Oliviero M, Rizvi R, Verdolotti L, et al. Dielectric properties of sustainable nanocomposites based on zein protein and lignin for biodegradable insulators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8): 1605142.
- [10] Gao Y, Zhang Y, Wang X, et al. Moisture-triggered physically transient electronics[J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1701222.
- [11] Kim B H, Kim J H, Persano L, et al. Dry transient electronic systems by use of materials that sublime[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(12): 1606008.
- [12] Yoon J, Lee J, Choi B, et al. Flammable carbon nanotube transistors on a nitrocellulose paper substrate for transient electronics[J]. *Nano Research*, 2017, 10(1): 87–96.
- [13] Mahajan B K, Yu X, Wan S, et al. Mechanically milled irregular zinc nanoparticles for printable bioresorbable electronics[J]. *Small*, 2017, 13(17): 1700065.
- [14] Shou W, Mahajan B K, Ludwig B, et al. Low-cost manufacturing of bioresorbable conductors by evaporation-condensation-mediated laser printing and sintering of Zn nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1700172.
- [15] Lee Y K, Kim J, Kim Y, et al. Room temperature electrochemical sintering of Zn microparticles and its use in printable conducting inks for bioresorbable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702665.
- [16] Lee G, Kang S K, Sang M W, et al. Fully biodegradable microsupercapacitor for power storage in transient electronics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700157.
- [17] Jia X, Wang C, Ranganathan V, et al. A biodegradable thin-film magnesium primary battery using silk fibroin-ionic liquid polymer electrolyte[J]. *Acs Energy Letters*, 2017, 2(4): 831–836.
- [18] Wang Z, Fu K, Liu Z, et al. Design of high capacity dissolvable electrodes for all transient batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(11): 1605724.
- [19] Xi H, Chen D, Lv L, et al. High performance transient organic solar cells on biodegradable polyvinyl alcohol composite substrates[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(83): 52930–52937.
- [20] Salvatore G A, Sülzle J, Valle F D, et al. Biodegradable and highly deformable temperature sensors for the internet of things[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(35): 1702390.

## Progress in transient electronics in 2017

XU Hang, HUANG Xian

Department of Biomedical Engineering, School of Precision Instruments and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** Transient electronics, fabricated by degradable materials, can dissolve in natural environments after completing the default task. The corresponding decomposition products are biologically safe, offering an efficient approach to solving the pollution caused by electronic-wastes. Transient electronics can compare favorably with the traditional devices through advanced fabrication technology in terms of performance, exhibiting promising applications in fields of environmental protection, medical equipment and information security. In this paper, we summarize the progresses in transient electronics in 2017, including degradable materials, degradable procedures, fabrication technology and transient devices.

**Keywords** transient electronics; degradable materials; degradable procedures; fabrication technology; transient devices ●



(责任编辑 刘志远)