

中国激光

激光制备液态金属基柔性电子及其应用

李昊昱^{1,2,3}, 张承君^{2,4}, 杨青^{2,4}, 侯洵^{1,2,3}, 陈烽^{1,2,3*}

¹西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049;

²西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

³陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049;

⁴西安交通大学机械工程学院, 陕西 西安 710049

摘要 随着科技的发展,柔性电子器件在医疗健康、柔性机器人以及人机交互领域中的应用越来越广泛。柔性电子器件的关键在于柔性电极材料,传统柔性电极材料如结构化的金属薄膜、金属纳米颗粒/线以及导电聚合物等存在高延展性与高导电性无法同时满足的问题。镓基液态金属作为一种室温下呈现液态的金属材料,具备金属高导电性的同时也具有无限延展性,是一种理想的柔性电极材料,是近年来的研究热点。对液态金属进行图案化处理是制备液态金属基柔性电子器件的必要环节。重点介绍了以浸润性调控的方法实现液态金属图案化的工艺。激光作为一种精密加工方式,被常用来制备各种功能表面,同时也是调控液体浸润性的主要手段之一。结合激光的高精密加工能力与液态金属优异的电学性能,能够实现高分辨率、多功能以及高集成度的液态金属电子器件制备。综述了近年来国内外在激光制备液态金属柔性电子器件方面的主要工作,并展望了未来激光制备高性能液态金属电子器件的前景。

关键词 激光技术; 液态金属; 激光; 浸润性; 图案化; 柔性电子器件

中图分类号 T-19

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1002505

1 引言

柔性电子是一个全新的技术,是电子工业发展的方向之一^[1-2]。目前,柔性电子器件的应用研究主要集中在人体健康检测^[3-5]、柔性机器人^[6-7]以及人机交互方面^[8-9]。通过仿生人体皮肤进行柔性电子器件的制备,关键在于结合柔性电极材料(如结构化的金属薄膜、金属纳米颗粒/线以及导电聚合物等)^[10]与柔性支撑材料[如硅胶、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、共聚酯(Ecoflex)以及水凝胶等]^[11-13]。传统的柔性电极材料在柔性电子领域已经有了广泛的应用研究^[14-21],但是存在无法同时满足高导电性与高延展性的问题。表 1 对比了几种典型的柔性电极材料。其中,镓基液态金属(Ga-LM)集合了高导电性和高拉伸极限,并且制备方法简单,因此镓基液态金属作为一种新型柔性电极材料,近年来成为柔性

电子领域的研究热点。镓基液态金属的熔点低于 30 °C,蒸气压可忽略不计^[22],对人体无毒而且具备非常好的导电/热性^[23],是一种理想的柔性电极材料。相比于传统柔性电极材料,液态金属最大的优势在于同时具备了金属的高导电性以及流体的无限延展性,能够在大的弹性变形条件下依然具备非常高的导电性^[24]。基于液态金属制备柔性电子器件的关键在于液态金属电路的制备。近年来,虽然研究者们提出了很多制备液态金属柔性电路的方式,如丝网印刷、注射、喷涂打印等方式^[25-27],但是始终存在着液态金属电路导线线宽过大、均匀性较差以及电路集成度低等问题。因此,微型化且具有高集成度的多功能液态金属柔性电子器件的制备依然存在着很大的挑战。

激光作为一种精密加工手段,在制备各种功能表面时具有很好的加工优势^[28-30]。由于激光具有高功率密度且可以与多种材料相互作用,因此利用激

收稿日期: 2021-11-30; 修回日期: 2022-01-06; 录用日期: 2022-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(61875158, 62175195)、国家重点研发计划(2017YFB1104700)、中央高校基本科研业务费

通信作者: *chengfeng@mail.xjtu.edu.cn

光可以在各种材料表面诱导微纳结构,实现功能化表面的制备。液态金属在平滑的材料表面上会表现出极高黏附性,而在粗糙表面上则表现为超低黏附性,通过在初始平滑的材料表面上构造粗糙结构,能够在不同区域实现液态金属的选择性黏附,从而实现液态金属电路的印刷制备。而激光加工技术本

身具备非接触加工、高精度加工和可控性强等特点,因此利用激光进行液态金属浸润性的调控,可以实现微型化、高分辨率以及高集成度的液态金属电路制备^[31-33],从而大幅度提高液态金属基柔性电子器件的性能。激光加工在柔性电子领域具有不可或缺的强大作用。

表 1 典型的柔性电极材料对比

Table 1 Comparison of representative stretchable conductive materials

Type	Material	Conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Stretchability / %	Method	Reference
Metal thin film	Au	4×10^5	20 @ wave structure, 300 @ snake structure	Photolithography	[14-15]
Conductive composite materials	Ag nanowire	$\sim 10^4$	100	Spraycoating, bar coating, and spincoating	[16-18]
	Carbon nano tube	$\sim 10^3$	>150		
	Graphene	10	90		
Ionogel	Ionic conductor	2×10^{-1}	400	Forming film	[19]
Liquid metal	Ga-LM	3×10^4	>1000	Fluidics, nozzle printing, and stencil printing	[20-22]

本文系统总结了近年来利用激光制造液体金属柔性电子器件的研究进展及其应用。图 1 概述了液体金属浸润性调控的研究意义与应用价值;介绍了液体金属浸润性模型,调控液体金属浸润性的原则和实现图案化的原理;总结了近年来利用激光进行

液体金属浸润性调控的工艺方法和优势;列举了目前液体金属在柔性电子器件中的重要应用;最后,讨论了液体金属在柔性电子器件应用中存在的问题并对未来进行了展望。

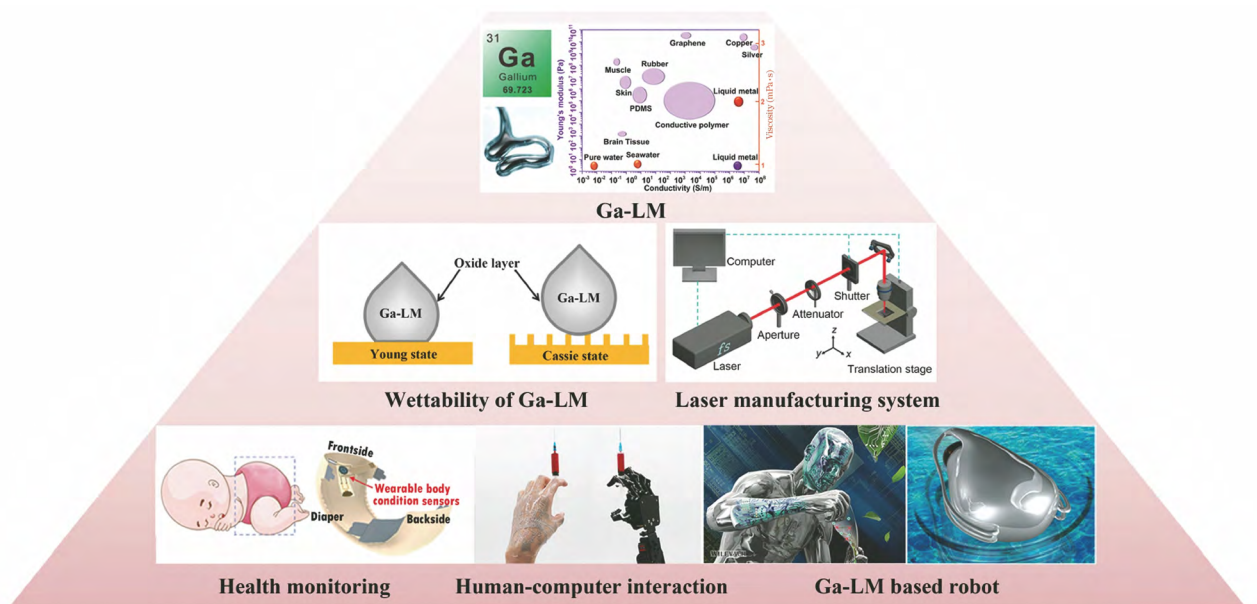


图 1 激光制备液态金属基柔性电子及其应用^[44-49]

Fig. 1 Fabrication of Ga-LM based flexible electrons by laser and its applications^[44-49]

2 镓基液态金属概述

2.1 镓基液态金属性质

液态金属是指在室温下呈现为液态的金属及其

合金,其中最为常见的液态金属是汞(水银),常被用于温度计、血压计和牙科汞合金。但是,汞的剧毒性极大地限制了其应用范围。为了找到更好的液态金属替代品,科研人员将目光放在了镓金属上。镓金属

的熔点为 29.8 °C,因此在室温下通常以流体的形式存在,有着与水一样的黏度(镓金属的黏度为 1.99 s^{-1} ,而水的黏度为 1.00 s^{-1})^[34]。另外,镓金属还可以和其他金属[铟(In)、锡(Sn)、锌(Zn)等]混合形成熔点更低的镓基液态金属。其中,镓铟合金(EGaIn)以及镓铟锡合金(Galinstan)的熔点较低,通过调整合金比例,熔点甚至可以降低至 0 °C 以下。不同于汞,镓基液态金属的毒性很低,而且室温下的蒸气压几乎可以忽略,因此安全性极高。而镓基液态金属最吸引人的无疑是其流体状态下的金属性(导电和导热性),它是一种理想的柔性电极材料,具有传统固体金属所没有的一些特殊作用。当暴露于 $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^3$ 以上的氧浓度环境中时,镓基液态金属的表面上会迅速形成一层氧化膜保护层^[35]。其外部氧化层的存在会改变液体金属的化学性质、润湿性以及流变特性,但是氧化层厚度只有 1~5 nm,因此不会显著改变液态金属的热学性能或者电学性能。镓基液态金属上述优良的物理/化学性质,使其相比于金属汞有着更为广泛的应用范围,比如制造柔性电子器件^[20]、生成二维纳米薄膜材料^[36]、形成三维金属结构^[37-38]以及制备芯片冷却系统等^[39]。此外,镓基液态金属液滴还可用于制备新型的驱动器,可以基于电、磁和化学机制,制备微流体和柔性机器人^[40-45]。为了方便,本文所说的液态金属,均指镓基液态合金。

2.2 调控液态金属的浸润性

镓基液态金属合金具有广泛的应用范围,但其在空气环境中会立即氧化,且表现出较高的黏弹性^[50],因此,液态金属虽然有着与水一样的流动性,但是其流体特性以及表面化学性质完全不同于水滴。厚度只有几纳米的薄膜氧化层在一定程度上改变了液态金属的流体特性,使得液态金属具备了一定的屈服应力性能^[51],而屈服应力的存在也使得液态金属相比于传统流体具有更广泛的应用。例如,当外部施加的应力高于屈服应力时,液态金属可以实现注射、喷涂、涂抹以及挤压等操作;而当外部施加的应力低于屈服应力时,液态金属具备一定的固形特性,即有一定保持自身形状的能力,不会随意流动,这对液态金属的图案化印刷至关重要。而且,凝胶状镓基液态金属合金的高黏附性氧化层几乎可以粘附在任何平滑表面上^[34,52],这是一个不利于其应用且难以克服的问题。如果能够有效调控其在材料表面上的黏附性,根据应用需要进行高低黏附行为转换,将极大拓宽液态金属的应用范围。研究者通过将液态金属放在无氧真空环境中,阻止氧化层的

生成,从而实现低黏附液态金属,但是这种方法对真空度的要求极高,具有很大的应用局限性^[35]。另外,实验表明,稀释的盐酸溶液或者盐酸蒸气都能够去除镓基液态合金的氧化层^[53]。但是,盐酸不适用于大多应用场景。如果有一种简单且普适的方法,可以任意控制液态金属在表面上的黏附行为,可能会开发出更多液态金属基器件。

目前,液态金属浸润性的研究已成为人们关注的焦点^[54-56]。镓基液态金属非常容易在空气中氧化,外部包裹一层类似固体的氧化层薄膜,这是其适用性的主要障碍。这种氧化层会导致两个问题:1) 液态金属的小液滴不是简单的液体液滴,而是黏弹性液滴;2) 氧化层在与大多数固体表面接触时形成强烈的附着性,阻止液态金属滚落^[34]。为了提高液态金属的适用性,需要调控其浸润性,按照需求进行选择黏附。这里我们仅讨论一般情况下有氧环境中液态金属的浸润性。

2.2.1 接触角与滚动角

液体在固体表面的浸润性主要通过接触角与滚动角表征。如图 2(a)所示。接触角是指当液体接触固体表面时,在气-液-固三相交界处固-液交界线与气-液界面切线的夹角。在光滑均匀的理想固体表面上,液体的接触角可以通过气-液-固三相界面的受力分析得到。1805 年,Young^[57]基于表面张力的原理提出了著名的杨氏方程,用来计算液体在固体表面的接触角,即

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl}, \quad (1)$$

式中: γ_{sv} 、 γ_{lv} 、 γ_{sl} 分别为固-气、液-气、固-液界面的表面张力; θ 为接触角。以水为例,根据水滴在固体表面接触角的大小,材料被分为两大类:亲水性材料和疏水性材料。当接触角小于 90°时,我们称这种材料为亲水材料,即固体较易被水滴浸润,并且接触角越小,表示浸润性越好;而当接触角 θ 大于 90°时,材料则被称为疏水性材料,即固体不容易被水滴浸润。特别地,当水滴在固体表面的接触角接近 0°时,我们称这种材料为超亲水材料;当水滴在固体表面的接触角大于 150°时,我们称这种材料为超疏水材料^[58-59]。液态金属同理。

为了量化液体在固体表面的动态润湿特性,除了静态接触角外,动态接触角也是一个重要参数^[60]。如图 2(b)所示,可以通过改变液体的体积来测量动态接触角。开始逐渐增加或减少液滴体积,直到液滴有一个最大或最小的接触角,但不改变液滴与固体基体之间的接触面积。最大接触角和最小

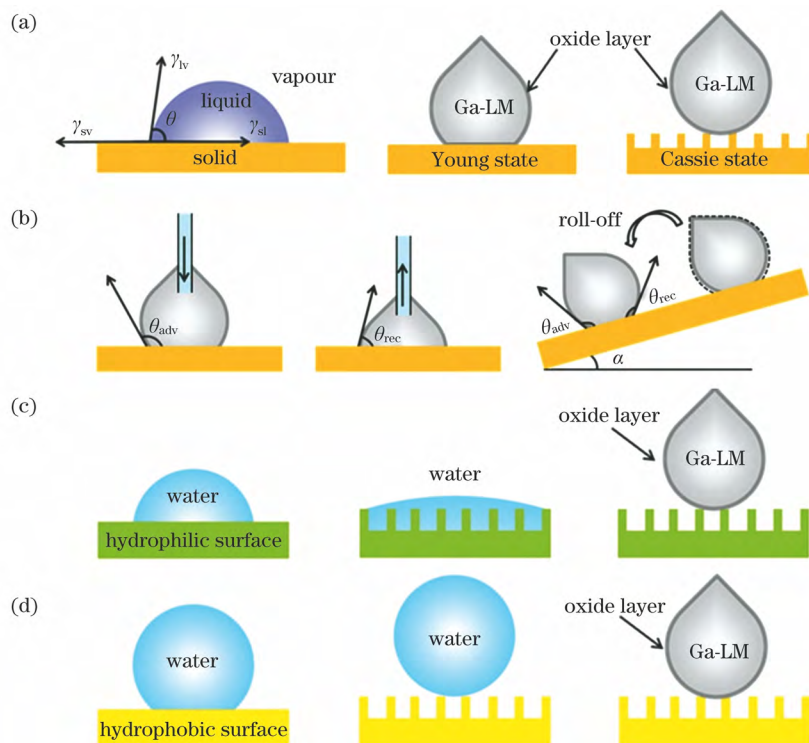


图 2 液态金属浸润性模型。(a)静态接触角表征;(b)接触角滞后现象中的前进角、后退角和滚动角;(c)超亲水表面水滴和液态金属的浸润性;(d)超疏水表面水滴和液态金属的浸润性

Fig. 2 Wettability model of Ga-LM. (a) Characterization of static contact angle; (b) advancing angle, receding angle and rolling angle for contact angle hysteresis phenomenon; (c) wettability of water and Ga-LM droplets at super-hydrophilic surface; (d) wettability of water and Ga-LM droplets at super-hydrophobic surface

接触角分别称为前进接触角 θ_{adv} (advancing contact angle) 和后退接触角 θ_{rec} (receding contact angle)^[61]。当表面倾斜时,液滴会受到重力的作用,形状变得不对称;在下坡一侧,液滴前进,但在上坡一侧,液滴后退。当液滴在固体表面即将发生运动时,前进角和后退角的差值也称滚动角 θ_{RA} (roll-off angle),此角度通常与表面倾斜的角度(α)一致^[62]。滚动角反映了界面与液滴的黏滞性, θ_{RA} 越小,黏滞性越弱,当 $\theta_{RA} < 10^\circ$ 时,此材料表面具有极低黏滞性。当液态金属液滴在材料表面的接触角 $> 150^\circ$ 且滚动角 $< 10^\circ$ 时,我们称这种表面为超疏液态金属表面。

根据式(1)可知:当液-气表面张力远大于固-气表面张力时,液滴接触角会始终大于 90° ,此时该液体在固体表面表现为疏液状态。由于液态金属液滴超高的表面张力(表面张力 $\gamma > 500 \text{ mN/m}$)和天然的黏弹性^[35],即使在表面能很大的表面,如塑料($20 \sim 50 \text{ J/m}^2$)和玻璃($200 \sim 300 \text{ J/m}^2$),甚至在各种金属表面(如金属铝的表面能有 800 J/m^2),液态金属也不会润湿表面。因此高表面张力使液态金属在大多数表面上的杨氏接触角都大于 90° 。同时,液态金属在有氧环境下被类似固体的氧化层包裹,

氧化层包裹的液态金属几乎能附着在任意平面,使得液态金属与表面的黏附力更强。因此降低固体表面能对液态金属的浸润性不会有太大影响,而在表面构造粗糙结构可以显著减小氧化层的粘连面积,从而实现超疏液态金属。

2.2.2 液态金属浸润性模型

杨氏方程仅仅适用于均一、光滑的理想表面。实际上,固体表面都存在着一定的粗糙度,完全均质平滑表面是不存在的。因此,真实固体表面的浸润性模型应该用修正后的杨氏方程来模拟。在粗糙表面上,主要存在两种不同的平衡状态:Wenzel 态^[63]和 Cassie 态^[64]。当液体完全润湿表面粗糙结构时,液滴的热力学平衡接触角由 Wenzel 模型描述:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta, \quad (2)$$

式中: θ_w 为 Wenzel 状态下的接触角; r 为粗糙度因子,定义为粗糙表面的实际面积与平面投影面积的比值。由式(2)可知,因为 r 是一个大于 1 的数,当 θ 小于 90° 时, $\cos \theta$ 的取值大于 0,所以 θ_w 随着 r 的增加而减小,且有 $\theta_w < \theta < 90^\circ$;当 θ 大于 90° 时, $\cos \theta$ 的取值小于 0,所以 θ_w 随着 r 的增加而增加,且有 $90^\circ < \theta < \theta_w$ 。也就是说,粗糙度在一程度上会

增强固体表面的亲液性或疏液性,使得固有亲液的固体表面更加亲液,固有疏液的固体表面更加疏液。同样以水为例,如图 2(c)、(d)所示,对于亲水表面,增加粗糙度会提高其亲水性,使亲水表面转变为超亲水表面;对于疏水表面,增加粗糙度会提高其疏水性,使疏水表面转变为超疏水表面。相比于传统流体而言,液态金属这种复杂流体在材料表面呈现一种全新的润湿行为。研究发现,液态金属在基底材料表面的润湿性与水有着很大的区别。如前分析,由于其高表面张力,液态金属在大多数表面上呈现为疏液状态,因此不论是亲水(高表面能)表面还是疏水(低表面能)表面,液态金属在粗糙表面上都表现为超疏液态金属状态。

Wenzel 方程的适用对象也只是均相粗糙表面^[65]。研究者对 Wenzel 模型作了进一步的完善,提出了 Cassie-Baxter 模型,即将不均匀的粗糙固体表面假设为复合表面。实际的液滴并未完全充满固体上的凹槽,液滴既与固体的粗糙表面接触,又与粗糙结构中的空气层接触而达到平衡状态^[66]。在这种情况下,当液体不能穿透表面结构时,液滴形成高度非润湿状态,称为 Cassie-Baxter 状态或简称 Cassie 状态。Cassie 方程可以表示为

$$\cos \theta_c = f_s(1 + \cos \theta) - 1, \quad (2)$$

式中: θ_c 为 Cassie 状态下的接触角; f_s 为液滴与固体组分接触面积的百分比。式(2)表明,在 Cassie 状态下,接触角随着 f_s 的减小而增大。当固体表面的凹槽内没有空气,即液体充满凹槽时,有 $f_s = 1$,式(2)则转变为 Wenzel 方程。由此可以看出,Wenzel 方程是 Cassie-Baxter 方程的一种特殊形式。液态金属在有氧环境下被类似固体的氧化层包裹,当将一滴液态金属液滴滴在具有粗糙结构的表面时,固/固接触模式取代了原有液体的固/液接触模式,液滴与表面之间的有效接触面积因夹带空气而减小,因而液滴具有较低的黏附力。此时液态金属在粗糙表面的接触模型符合 Cassie 状态,具有较大的接触角;由于液滴与固体基体之间的黏附力较低,容易产生滚动。此外研究表明,当液态金属液滴在粗糙结构表面受到外力按压时,即使接触角小于 90° ,液态金属表面氧化层屈服应力的存在依然会阻止液滴渗入固体表面的微结构内部,这也为我们制备性能稳定的液态金属超浸润表面提供了思路。以上关于接触模型的分析,表明表面微观结构对表面的超疏液态金属能力起着至关重要的作用,而非表面化学能。因此,研究材料表面对液态金属的显著

排斥作用具有重要意义,这将加速液态金属材料在柔性电路和液体机器人中的应用进展。

2.3 调控液态金属浸润性的方法

对液态金属浸润性的调控方式主要有表面溅射纳米颗粒^[67]、表面构造粗糙结构^[33,68-69]、沉积附着层^[70]。表面溅射纳米颗粒是通过在基底表面选择性溅射纳米颗粒,实现超疏液态金属。超疏液态金属的概念是指液态金属在材料基底表面的接触角大于 150° 且滚动角小于 10° ,液态金属在表面表现为完全不粘的性质^[71]。基底本征平滑表面上的液态金属通常表现为高黏附性,而溅射了纳米颗粒的表面上的液态金属通常表现出超疏液态金属的性质,通过液态金属在两个区域的选择性浸润实现液态金属图案化制备。这种方式得到的印有液态金属图案的表面通常不会改变原有表面的颜色及透明度等,因为纳米颗粒在溅射过程中存在间隙,提高了透光性。但是这种方式通常需要借助模板,而且溅射颗粒与基底表面不是一体的,因此存在图案化方式不灵活且涂层稳定性低、容易脱落等问题。表面构造粗糙结构是指通过光刻或者激光辐照的方式直接在材料表面进行粗糙结构的构造,实现超疏液态金属表面的制备^[30,72]。这种方法灵活多变,且得到的粗糙结构与基底材料是一个整体,稳定性更好。但是这两种制备方式通常需要贵重的设备,成本较高。沉积附着层是指在原有粗糙基底上沉积一层对液态金属具有极高黏附性的纳米附着层(如金、铜等),实现液态金属超亲表面的构造^[73]。这种方式能够得到分辨率很高的液态金属图案。但是高黏附层的存在降低了液态金属电路的柔性,在制备柔性电路时通常需要转印等方式将液态金属图案转印至柔性材料基底,无法直接在材料表面成型,而且高分辨率的图案需要很复杂的光刻工艺实现,增加了制备流程及成本。

2.4 液态金属的应用价值

作为一种特殊的金属材料,液态金属在室温下以流体形式存在,同时本身具备了很好的导电性,因此在目前的应用研究中,最为吸引人的是将液态金属作为柔性电极材料应用于可穿戴电子器件以及智能柔性机器人领域。柔性电子器件希望能够在承受一定的弹性变形时依然保持其原有的电学性能。传统的固体金属材料(如金、银、铜等金属材料)可以通过结构设计或者纳米材料进行柔性电极材料的制备,但是传统方式实现的这些弹性导电材料始终存在着延展性或者导电性不足的问题^[74]。相比于传统柔性导体材料,液态金属是一种本征具备无限延展性的金

金属材料,是一种理想的柔性电极材料^[75]。在可穿戴电子器件领域,基于液态金属的柔性电子器件通常作为超柔性传感器进行机械、化学以及生物信号的检测^[76-78]。基于液态金属的柔性器件与皮肤有很好的贴合性,从而能够更好地检测人体信号,实现在健康监测以及人机交互领域中的应用。因为液态金属具有极高的灵活性,所以在柔性机器人领域,液态金属能够很好地满足一些高弹性变形的应用场景需求。

3 激光调控液体金属浸润性

3.1 激光微加工的特点和优势

激光辐照作为一种精密加工方式,是调控材料表面浸润性的重要手段^[30,79-86]。近年来,激光调控液体金属浸润性的研究工作越来越多。激光加工方式具备超高的精度以及超强的可控性^[87-88],通过调控液体金属的浸润性,能够得到分辨率、高集成度的液体金属柔性电路。激光精密加工方式在柔性电子器件领域具备重要的应用价值。调控液态金属浸润性的关键在于改变其在材料初始平滑表面上的高

黏附性,而在空气环境下制备对液态金属具有低黏附性的表面在于进行粗糙结构的构建,例如喷砂-刻蚀、逐层沉积、合成涂层等,这些方法大都是在基板材料表面构建微纳米粗糙结构层。但是添加的粗糙结构层与基板材料的特性不同,当表面受热、弯折或受其他外部因素影响时,粗糙结构层容易脱落,进而超疏液态金属特性丧失。此外,粗糙结构层受限于制备工艺,通常只针对特定材料有效。与其他制备超疏液态金属表面的方法不同,激光制备超疏液体金属表面是直接在基板材料表面通过激光烧蚀获得微纳粗糙结构层^[89],其粗糙层和基板属于同种材料。因此激光制备的表面在材料统一性、力学性、热力学稳定性方面更具优势。

3.2 激光调控液态金属浸润性

Jiang 等^[90]提出了一种简便的自底向上、低成本的工艺来制备精细的 EGaIn 液态金属图案。将疏水的二氧化硅纳米颗粒涂在衬底上,以控制衬底对液态金属的润湿以及脱湿行为。如图 3(a)所示,液态金属在平滑的基底表面上表现为高黏附状态,

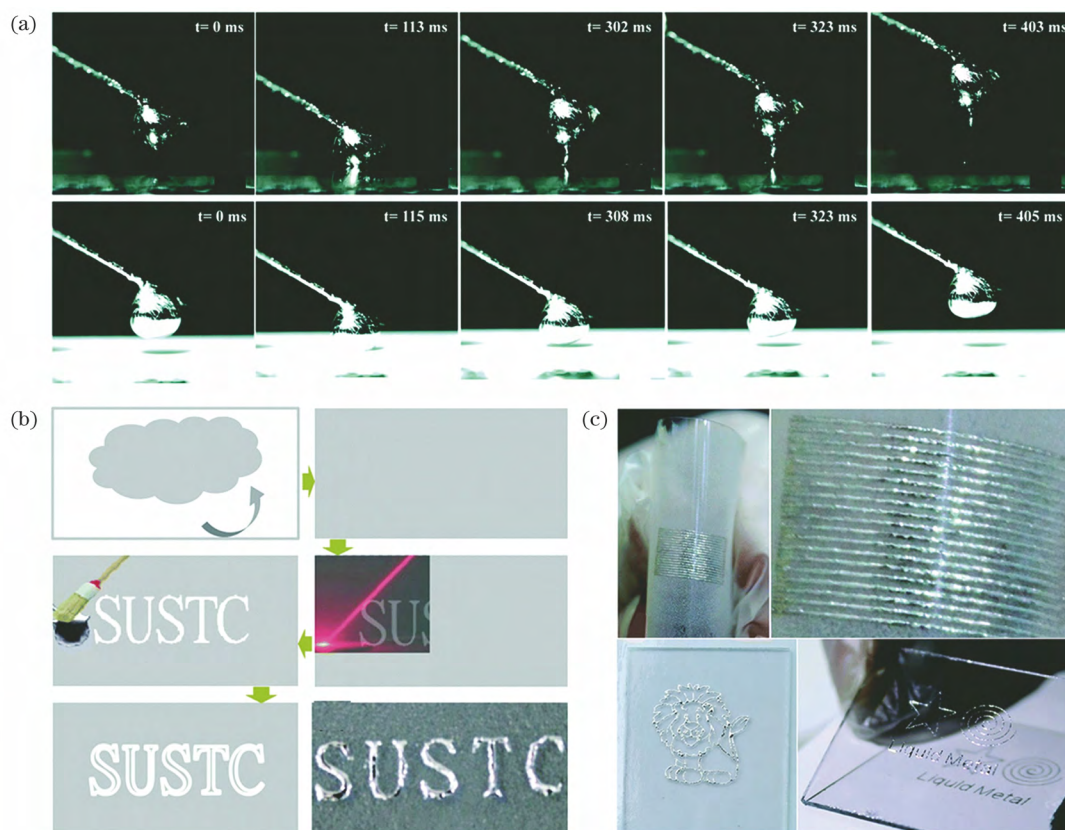


图 3 激光烧蚀纳米颗粒实现液态金属浸润性调控^[90]。(a)液态金属液滴在裸玻璃和二氧化硅纳米颗粒涂层玻璃上的向下和上升过程的光学图像;(b)液态金属图案的制作过程;(c)不同基底上不同液态金属模式的图像

Fig. 3 Tuning wettability of Ga-LM by laser ablating nanoparticles^[90]. (a) Sequential optical images of pressing down and lifting up process of Ga-LM droplet on bare glass and silica nanoparticles coated glass; (b) detailed fabrication steps of Ga-LM patterning process; (c) images of various Ga-LM patterns on different substrates

而在涂有二氧化硅颗粒的表面上表现为极低黏附性。通过激光可以去除涂覆在基底表面的二氧化硅颗粒,暴露出衬底的原始平滑表面,形成对液态金属有高黏附性的微槽。如图 3(b)所示。通过激光在不同区域的选择性扫描,可以实现区域选择性粘附液态金属,从而实现图案化制备。如图 3(c)所示,通过这种方法,可以在基板上获得线宽小于 $100\ \mu\text{m}$ 的高分辨率液态金属图案。这种方法可以在透明基底表面上进行液态金属图案化制备,涂覆的二氧化硅颗粒不会影响原来透明基底的透光性。该方法为液态金属的快速成型提供了一条可行的途径,从而使得廉价、快速地制造各种柔性可穿戴和可配置电子设备成为可能,而不需要昂贵和耗时的真空或打印设备。但是利用这种方法进行液态金属图案化制备时,需要预先在基底表面上进行颗粒溅射,然后再用激光去除来实现。而且,由于是采用溅射颗粒的方法,因此当溅射在柔性材料(PDMS 等)表面时,在

拉伸变形时颗粒极易脱落而影响印刷效果。这种印刷方式一般用于硬质材料,在保持透光性方面具有很好的优势。

飞秒激光是一种超短脉冲激光,其脉冲持续时间极短,一般只有 $10^{-14} \sim 10^{-15}\ \text{s}$ 。虽然飞秒激光单脉冲能量很低,只有几十 μJ 到几个 mJ ,但是由于能量被压缩在了极短的脉冲时间内,因此飞秒激光具有极高的峰值功率。飞秒激光由于其超短的脉冲持续时间和超高的峰值功率,在微加工领域占据非常重要的地位^[91-92,72]。在过去的十几年里,学者利用飞秒激光进行表面微结构的构造,从而实现液体浸润性调控。飞秒激光能够在已知的任意材料表面上进行微结构构造,而且其“冷”加工的特性使得其热影响区较小,能够精确控制表面微结构的形成。如图 4(a)所示,Yong 等^[93]利用飞秒激光直接在 PDMS 材料表面上进行粗糙结构的构造,从而改变液态金属在原始平滑表面上的浸润性,将其原来的

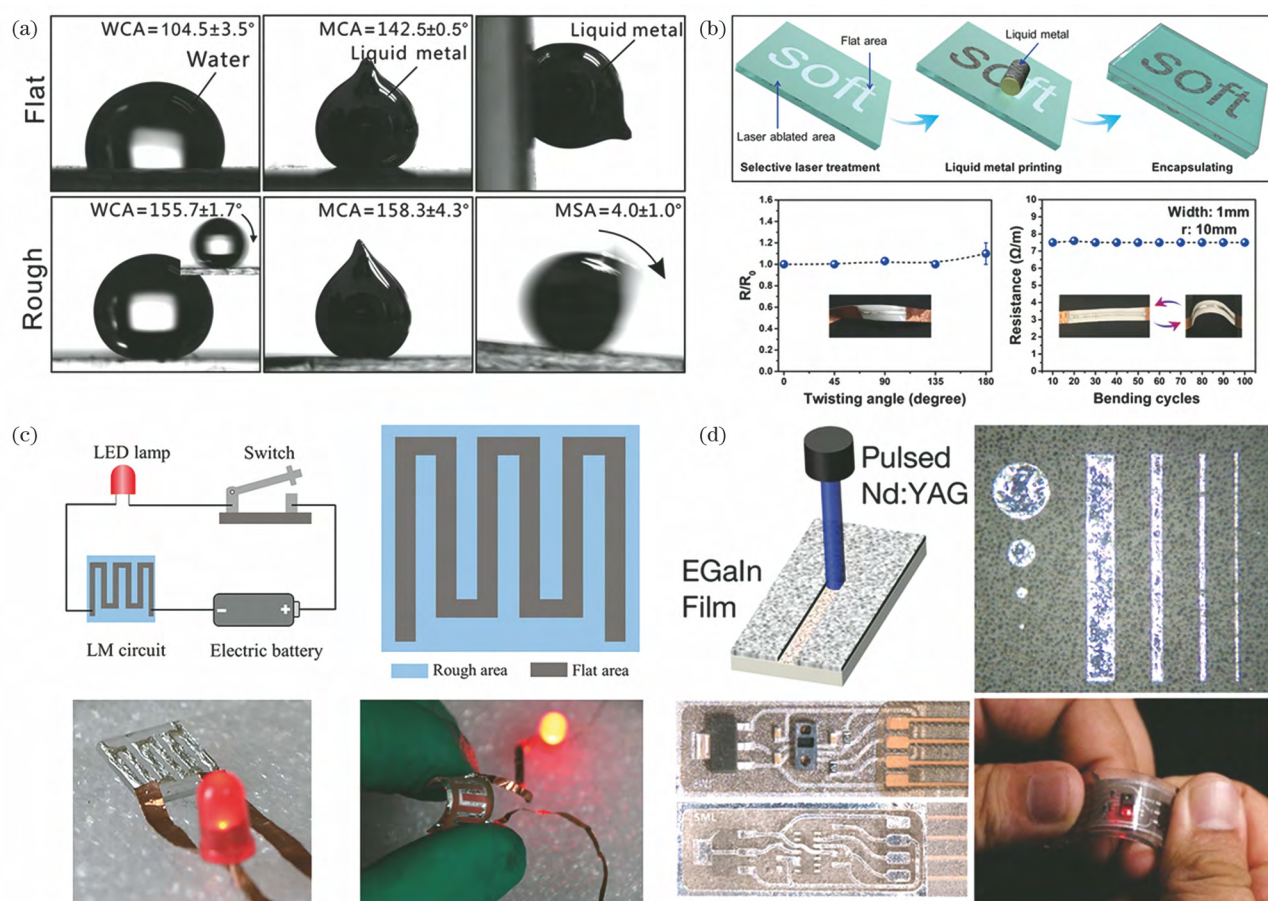


图 4 液态金属浸润性测试及电路制备策略。(a)液态金属在平滑和粗糙表面上的浸润性测试^[93];(b)液态金属电路的制备步骤及电学性能测试^[56];(c)不同材料表面上的液态金属电路制备^[94];(d)液态金属柔性集成电路的制备^[95]

Fig. 4 Wettability test of Ga-LM and circuit preparation strategy. (a) Wettability test of Ga-LM on smooth and rough surfaces^[93]; (b) preparation steps and electrical performance test of Ga-LM circuit^[56]; (c) preparation of Ga-LM circuits on different materials^[94]; (d) preparation of Ga-LM flexible integrated circuit^[95]

高黏附性变为超低黏附性。由于外部氧化层的存在,当一滴液态金属滴在本征疏水的平滑 PDMS 表面上时,液态金属液滴与 PDMS 表面的接触角为 $142.5^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$,且将 PDMS 垂直放置时,液态金属液滴可以很牢固地粘附在 PDMS 表面而不会滚落。而将液态金属滴在激光处理过的表面上时,液态金属液滴的接触角增大到 $158.3^{\circ} \pm 4.3^{\circ}$,且滚动角仅为 $4^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 。当 PDMS 表面稍微倾斜时,液滴就会发生滚落,表现出超疏液态金属的性质。如图 4(b) 所示,利用液态金属在平滑和粗糙表面上表现出的选择浸润性,可以实现液态金属的图案化印刷,进而制备柔性液态金属电路。而且从实验结果可以看出,得到的液态金属导线电阻具有很好的抗弯折和扭转性能。其中所用到的飞秒激光参数为:钛蓝宝石飞秒激光器,激光波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz。飞秒激光作用后的材料表面表现出超疏液态金属的特性,接触角 $>150^{\circ}$ 且滚动角 $<10^{\circ}$,对液态金属表现出很好的排斥性。而且,当飞秒激光诱导出微结构的基底表面时,液态金属液滴即使受到外部压力作用,依然表现出很好的排斥液态金属的能力。如图 4(c) 所示,利用飞秒激光的上述优异性能,可以在任意材料表面进行粗糙结构的构造,进而调控液态金属的浸润性,从而实现液态金属电路印刷^[94]。

类似地,Lu 等^[95]报道了一种利用紫外激光制备液体金属柔性电路的方法[图 4(d)]。首先在聚合物表面涂覆一层液体金属,然后将紫外激光直接作用在涂覆液态金属的表面,从而去除表面液体金属,在激光未烧蚀区域形成所设计的柔性电路。文中所用到的激光器是 Nd:YAG 激光器,波长为 355 nm,脉冲频率为 200 kHz,激光光斑直径为 15 μm ,该激光能够直接与液体金属作用达到去除聚合物表面液体金属的作用。调节激光功率为 1 W,能够可靠地得到分辨率为 50 μm 左右的液体金属图案。所制备的柔性电路还能够与固体元件装配形成柔性集成电路,实现人体机械信号检测,如脉搏、心率以及血氧饱和度等。

同样基于液态金属选择性浸润的原理,Zhang 等^[31]利用磁场引导液态金属液滴在飞秒激光图案化的硅胶表面上打印和修复柔性液态金属电路。在液态金属中掺杂粒径在 10 μm 以下的铁颗粒,形成的磁性液体金属具有磁场响应的能力。通过磁场的引导,液态金属液滴能够被操控进行移动,进而实现液体金属电路的印刷以及修复[图 5(a)]。飞秒激光预先对硅胶基底表面进行图案化处理,这样液体金属在材料基底表面上运动时就不会表现出单一的浸润性。如图 5(b) 所示,通过这种方式印刷得到的

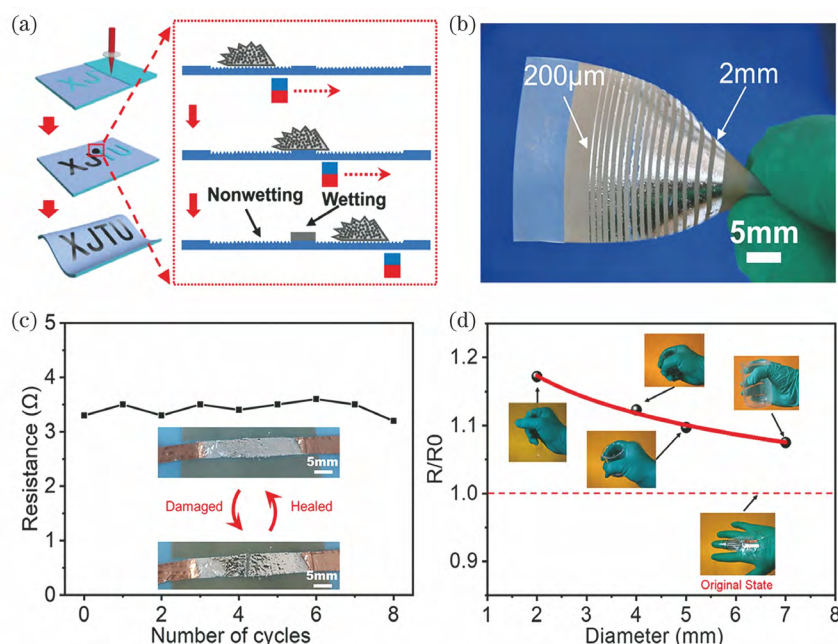


图 5 磁驱液态金属电路及其在拉力传感方面的应用演示^[31]。(a) 磁场驱动液态金属印刷电路原理;(b) 不同宽度的 GLM 线条;(c) 驱动液态金属修复电路时的电阻稳定性表征;(d) 拉力传感器应用演示

Fig. 5 Magnetic field driven Ga-LM circuit and demonstration of its application in tension sensing^[31]. (a) Magnetic field driven Ga-LM printed circuit principle; (b) GLM lines with different widths; (c) characterization of resistance stability when driving Ga-LM repair circuits; (d) demonstration of its application in tension sensing

液态金属导线表面具有非常好的平整度。从实验结果中发现,磁性液体金属液滴通过液体金属线路时,对原线路的电路电阻影响很小,因此可以用来进行液体金属电路的修复[图 5(c)]。所制备的液体金属电路可以用来制备柔性拉力传感器以进行人体姿态的检测。例如将所制备的拉力传感器贴在手指上,当握住不同大小的物体时,手指弯曲程度的不同会导致传感器产生不同的电阻变化信号,从而达到检测手指动作的目的[图 5(d)]。所制备的柔性电路还可以在乙醇溶液中进行回收再利用,回收后的液态金属和柔性基底都可以重新用来进行柔性电路的印刷制备。

如图 6 所示,Wu 等^[32]提出了一种激光诱导选择粘附转移(LISAT)方法来制作应力分辨率高、器件结构简单的液态金属压力传感器。LISAT 方法

基于直接激光写入(DLW)的方法,利用激光烧蚀引起的微/纳米粗糙结构,将 PDMS 表面与液态金属间的高附着力转变为低附着力。另外,预先在 PDMS 基底表面上覆盖一层水溶纸作为牺牲层,防止激光烧蚀过程中产生的颗粒溅射到非烧蚀区域,最大程度地提高印刷图案的准确度。将带有预先激光处理过的 PDMS 薄膜盖在液态金属上,液态金属只会附着在未经处理的光滑区域,而激光处理过的粗糙区域保持不沾液态金属的状态,并且可以进行复杂精细图案的制备。基于此原理制成的液态金属压力传感器,其液态金属线条的高度仅为 $25\ \mu\text{m}$,传感器应力分辨率达到 $0.0168\ \text{kPa}$ 。所制备的压力传感器能够有效感知一个小昆虫的动态运动产生的微弱压力(蚂蚁质量大约为 $0.025\ \text{g}$),该传感器为高分辨率压力传感器的设计和制备提供了一种有效手段。

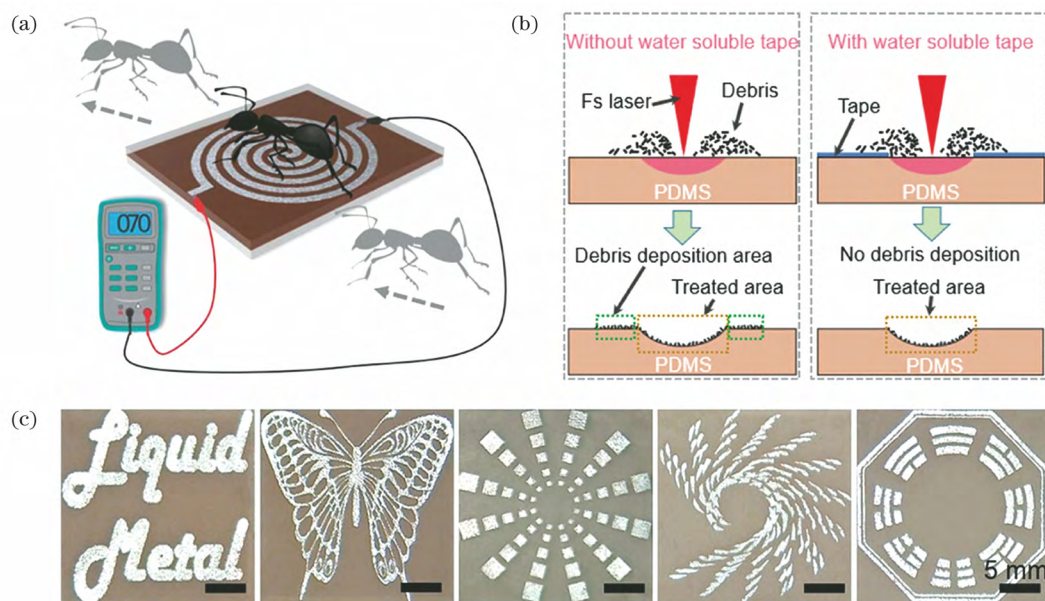


图 6 基于液态金属的高性能压力传感器制备^[32]。(a)基于液态金属压力传感器的概念图;(b)表面覆盖牺牲层提高液态金属印刷质量;(c)利用覆盖牺牲层的方法制备的各种精细的图案

Fig. 6 Preparation of high-performance Ga-LM based pressure sensor^[32]. (a) Concept diagram of Ga-LM based pressure sensor; (b) Ga-LM printing quality improved by surface covering with sacrificial layers; (c) elaborate patterns prepared by covering sacrificial layers

基于液态金属图案化制备的方式,Zhang 等^[47]制备了一种基于液态金属的柔性贴片天线(图 7)。该柔性天线由图案化的液态金属、PDMS 薄膜以及铜箔组成。贴片天线的整体尺寸为 $20\ \text{mm} \times 23\ \text{mm}$,且液态金属线条的最小尺寸只有 $300\ \mu\text{m}$ 。制备的液态金属柔性天线的工作频率为 $2.6\ \text{GHz}$,与仿真模拟结果一致。当天线发生弯曲至曲率半径为 $36\ \text{mm}$ 时,天线的工作频率基本在 $2.6\ \text{GHz}$ 附近,不会发生明显的变化;而当天线弯曲至曲率半径

为 $24\ \text{mm}$ 时,工作频率发生一定的变化,但是变化依然小于 $0.1\ \text{GHz}$,这完全在可接受的范围内。从实验结果看出,不同曲率半径的曲面天线均具有良好的输入匹配,工作频率在 $2.6\ \text{GHz}$ 附近,表明所得天线具有良好的柔性 and 延展性。柔性微带贴片天线在进行 100 次弯曲处理后,依然能够稳定工作在 $2.6\ \text{GHz}$ 频率附近。

如图 8 所示,Zhang 等^[33]基于液态金属选择性浸润的印刷原理,进一步地提出了在由 PDMS 和碳

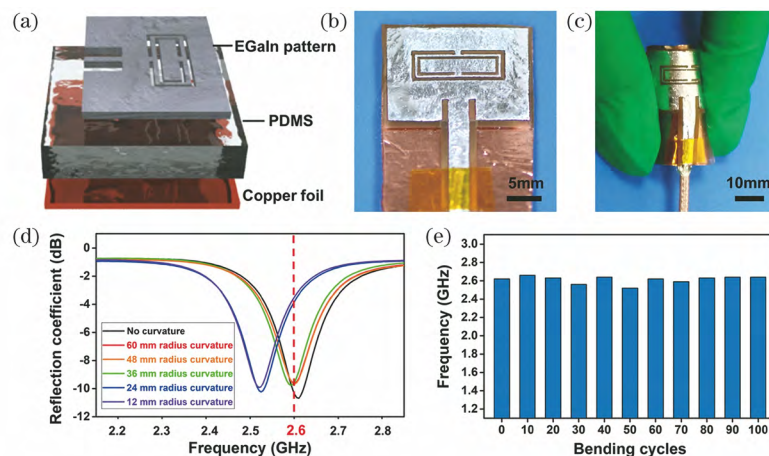


图 7 基于液态金属的柔性贴片天线^[47]。(a)基于液态金属柔性贴片天线的结构模型图;柔性贴片天线的(b)初始状态以及(c)弯折后的实物图;(d)不同弯折曲率下柔性贴片天线的工作频率测试;(e)柔性贴片天线的抗弯折性能测试

Fig. 7 Ga-LM based flexible patch antenna^[47]. (a) Structural model diagram of Ga-LM based flexible patch antenna; physical maps of (b) original and (c) bent flexible patch antennas; (d) working frequency test of flexible patch antenna under different bending curvatures; (e) bending resistance test of flexible patch antenna

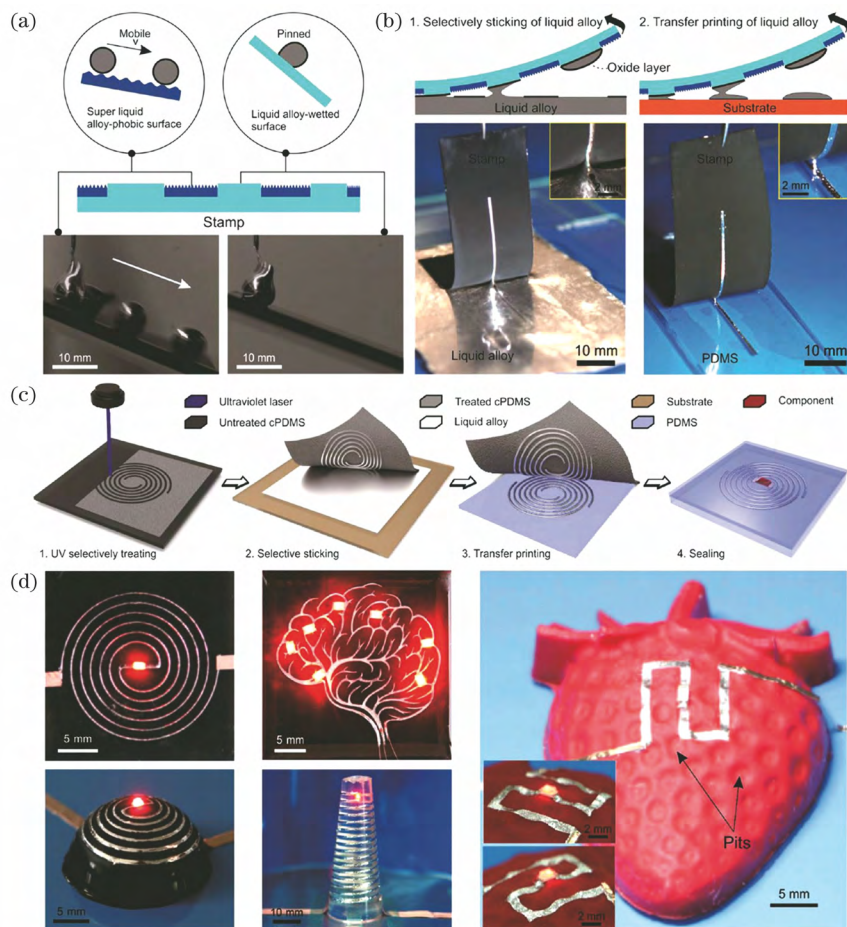


图 8 转印法实现液态金属在复杂不规则曲面上的印刷^[33]。(a)液态金属在平滑和激光诱导的粗糙表面上的黏附性测试;(b)液态金属在基底表面上的转印原理;(c)利用激光实现液态金属转印的方法流程图;(d)在各种复杂不规则曲面上的转印结果展示

Fig. 8 Transfer printing method to realize printing of Ga-LM on complex irregular surfaces^[33]. (a) Adhesion test of Ga-LM on smooth and laser-induced rough surfaces; (b) transfer principle of Ga-LM on substrate surface; (c) flow chart of laser transfer of Ga-LM; (d) display of transfer results on various complex irregular surfaces

黑制成的基板表面上利用紫外激光进行图案化印刷,然后将其进行转印的方法。该方法能够将液态金属电路印刷在各种复杂表面上,包括平面和不规则曲面,提供了一种液态金属印刷的新思路,而且更适宜规模化印刷。所用到的激光为重复频率为 50 kHz,脉冲持续时间为 0.1 μ s,工作电流为 33.5 A 的紫外激光器。转印工艺流程如下:首先利用紫外激光在制好的 PDMS 与炭黑的基底上进行图案化处理;然后将用丙酮清洗过的基底表面与液态金属接触,在 PDMS 与炭黑基底上形成液态金属图案;进一步地,将印有液态金属图案的 PDMS 和炭黑薄膜与所要转印的目标基底接触,轻微按压使得液态金属成功地转印到目标基底上;最后,用 PDMS 对转印后的表面进行封装。这种方法使得液

态金属的印刷不再局限于平面印刷,而是拓宽到了三维结构的复杂曲面上。

在上述基础上,Jiang 等^[96]报道了一种利用激光制备多层液态金属电路的方法(图 9)。首先利用激光在材料表面上进行选择性扫描,形成液态金属图案。随后在多层电路需要连接的地方通过激光打孔的方式实现互通。通过吹气的方式将液态金属薄膜成功附着在通孔内侧,实现了多层电路的连接。与使用单层液态金属电路相比,这种方式能够提高柔性器件的集成度并实现更多功能。基于此方法,研究者展示了一种完整的共形贴附的柔性穿戴器件,用于检测各种生理信号,如温度和湿度等。这个柔性贴片器件还能够实现无线信号传输,可以在手机端实时检测人体信号。

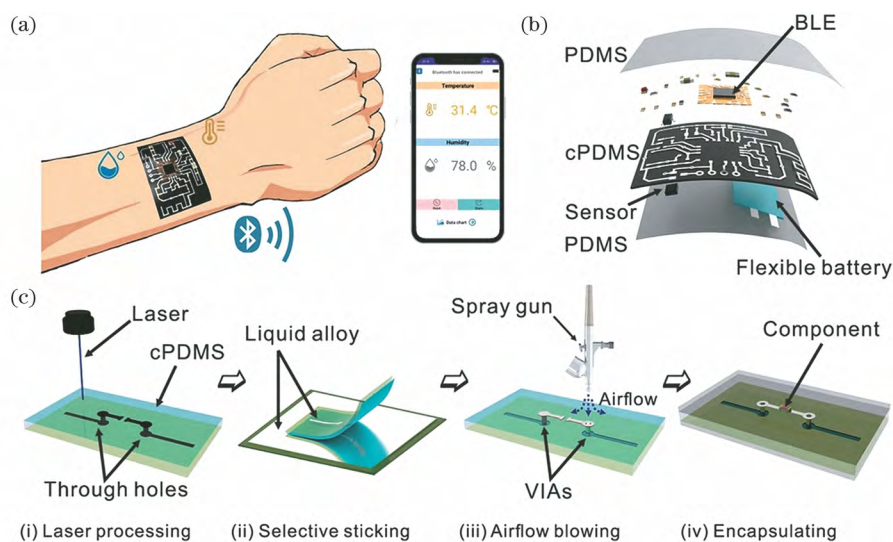


图 9 激光制备液态金属多层电路^[96]。(a)多层液态金属电路的应用概念图;(b)多层液态金属电路的结构模型图;(c)激光制备多层液态金属电路的流程图

Fig. 9 Laser fabrication of Ga-LM multilayer circuit^[96]. (a) Application concept diagram of Ga-LM multilayer circuit; (b) structural model diagram of Ga-LM multilayer circuit; (c) flow chart of laser preparation of Ga-LM multilayer circuit

Xu 等^[48]利用液态金属在粗糙表面上的超低黏附特性,采用激光诱导石墨烯的方法,基于液体金属开发了一种倾斜传感器(图 10)。用到的激光器为二氧化碳激光器,激光功率为 25 W,波长为 10.6 μ m,光斑直径大约为 76 μ m。该位置传感器以激光诱导的石墨烯作为柔性导线,液态金属液滴被封装在激光处理过的超疏液态金属空腔内作为传感单元。首先在聚酰亚胺材料表面通过激光诱导出导电石墨烯,然后将石墨烯转移到 PDMS 表面,进一步通过激光对印有石墨烯的 PDMS 表面作粗糙结构处理,使得该表面表现出超疏液态金属的特性;

然后将印有石墨烯的 PDMS 表面在 3D 打印的辅助下制成空腔结构,将液态金属封装在空腔内。由于倾斜方向的变化,液态金属液滴与部分延伸到腔内的导电石墨烯电极发生接触或分离,决定了信号的开或关状态。然后通过电路设计,在腔体内部有规律地制备八对石墨烯电极,实现八个方向的位置检测。该传感器很巧妙地利用了液态金属的流体特性和高导电性,将其作为传感单元集成到位置传感器中,既实现了传感信号的采集,还能够更好地集成在人体可穿戴设备上,对人体正常活动不会造成影响。

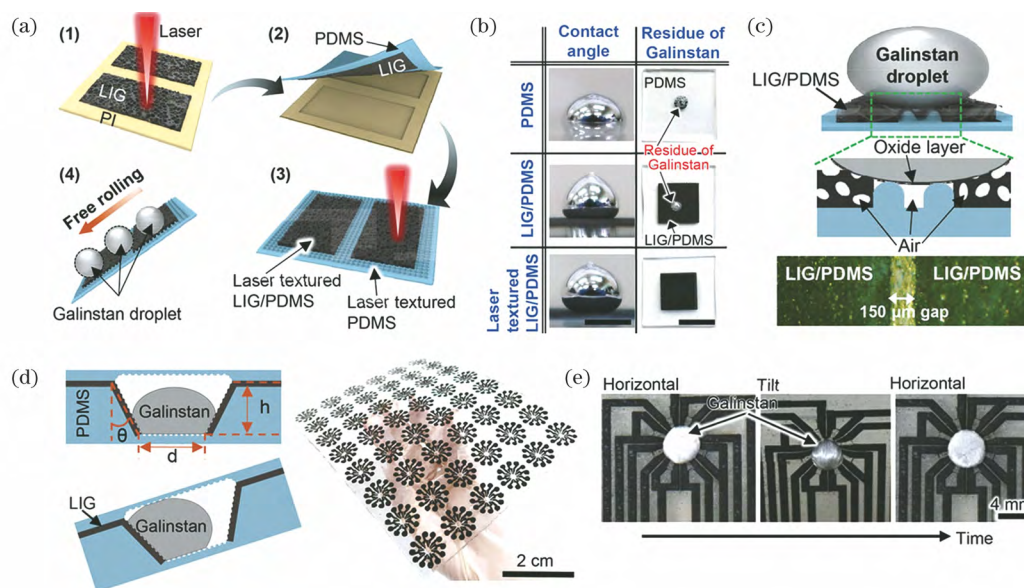


图 10 基于液态金属的倾斜位置传感器的制备原理及结果^[48]。(a)激光制备超疏液态金属的激光诱导石墨烯(LIG)/PDMS表面;(b)液态金属分别在PDMS、LIG/PDMS以及激光诱导的LIG/PDMS表面上的黏附性测试;(c)液态金属液滴在粗糙LIG/PDMS表面上的接触模型;基于液态金属的倾斜位置传感器的(d)原理模型演示及(e)实物图

Fig. 10 Preparation principle and results of Ga-LM based tilt position sensor^[48]. (a) Laser preparation of super-metalphobic surfaces of LIG/PDMS; (b) adhesion test of Ga-LM on PDMS, LIG/PDMS, and laser-induced LIG/PDMS; (c) contact model of Ga-LM droplets on rough LIG/PDMS surface; (d) principle model demonstration and (e) physical map of Ga-LM based tilt position sensor

4 液态金属在柔性电子中的应用

4.1 人体健康监测

可穿戴柔性传感器由于其质轻和柔软的特性,在人体健康监测领域表现出巨大的应用潜力^[97-99]。研究者们进行了大量研究,将各种具备柔性特性的物理和化学传感器集成在电子皮肤中进行人体活动、生命特征以及生物体液等生物信息的采集,用以人体健康监测。柔性传感器用于人体健康监测的目标之一是最大程度地提高受测者的佩戴舒适性。而液态金属是一种本征具备无限延展性的金属流体,因此将其作为柔性传感器集成在人体可穿戴设备中能够最大程度地提高柔性传感器的穿戴舒适性^[100]。如图 11(a)所示,Wu 等^[41]演示了一种基于激光诱导石墨烯的可穿戴的多模态无线传感器系统,该系统集成了倾斜、呼吸和湿度传感器,具有反馈报警功能。利用镓锡液态金属,仅由软材料实现的倾斜传感器可以跟踪至少 8 个倾斜方向。传统的倾斜传感器一般基于惯性测量单元(IMU)、电磁或光电效应,通常涉及刚性元件,可能影响穿戴舒适性。由于镓基液态金属在流动性、柔软性、可拉伸性和高热/电导电性等方面的独特优点,用其制成的各种功能器件更适合集成在人体可穿戴设备中。该倾

斜传感器的概念是将液态金属液滴限制在不粘弹性体腔内,并用八对功能化电极将其均匀包围。这种结构可形成多个基于液滴的“浮动”传感器。此外,利用 LIG 作为主动传感材料和数字间电极,分别实现了可拉伸应变传感器和湿度传感器的制备。它们能够实时跟踪呼吸频率和尿湿情况,并及时进行后续的反馈。为了减少实际应用中互连的硬线,多模态传感器在柔性电子中的精密集成至关重要。通过在薄膜上适当地合并倾斜、应变和湿度传感器,并将传感器系统安装在一次性尿布上,获得的 10 个通道信号可以通过蓝牙无线传输到智能手机界面上。更为重要的是,程序化报警功能可以为无法照顾自己的弱势群体的护理人员提供即时反馈,这在健康监测领域有着重要意义。

如图 11(b)所示,Gao 等^[101]演示了一种基于镓锡液态金属微通道(70 μm 宽,70 μm 高)的触觉膜片压力传感器,能够分辨出低于 50 Pa 的压力变化,检测限低于 100 Pa,响应时间为 90 ms。该传感器由四组主要的传感网格组成。两组切向传感网格对称地围绕在膜片中心周边,两组径向传感网格对称地围绕在膜片周边。四组传感网端对端连接,两个不相邻的端子用于电压输入,另外两个端子用于电压输出,形成等效惠斯通电桥。嵌入式等效惠斯

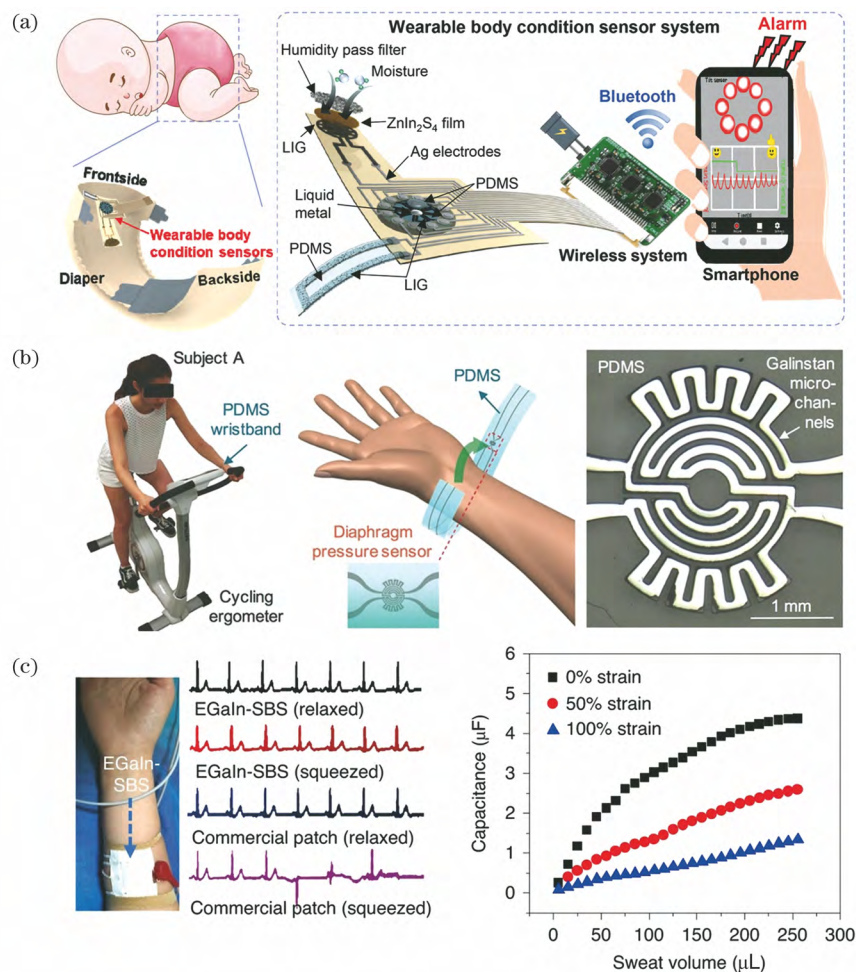


图 11 液态金属基柔性电子用于健康监测。(a) 液态金属基柔性电子实现婴儿倾斜、呼吸和湿度等信号监测^[48]；(b) 液态金属基柔性电子实现骑行中心率监测^[101]；(c) 液态金属纤维毡用于测试心电信号^[102]

Fig. 11 Ga-LM based flexible electronics for health monitoring. (a) Ga-LM based flexible electronics to monitor tilt, respiration, and humidity of infant^[48] ; (b) monitoring of cycling center rate by Ga-LM based flexible electronics^[101] ; (c) Ga-LM fiber felt used to measure electrocardiography signals^[102]

通电桥电路充分利用了切向和径向应变场,输出电压变化的灵敏度为 0.0835 kPa^{-1} 。惠斯通电桥还提供温度自补偿,可在 $20 \sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内工作。该压力传感器被用于人体心率的检测。所制备的液态金属压力传感器与商用检测器的检测结果基本一致,而且在人体运动过程中,也能够稳定测试出人体心率的变化。

如图 11(c) 所示, Ma 等^[102] 报道了一种新型的高渗透性超弹性导体,并称之为液态金属纤维毡 (LMFM),其可用于制造生物兼容的多功能单片可拉伸电子器件。LMFM 将液态金属涂覆或印刷在静电纺弹性体纤维垫上,基于简单的机械激活过程,液态金属自组织成横向多孔和垂直弯曲的薄膜,并填充在纤维之间。空气、水分和液体在该材料中具有良好的渗透性,该材料在 10000 次拉伸实验中保持超弹性(应变在 1800% 以上)和超高

导电性(电导率高达 $180 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。体内和体外生物相容性实验表明, LMFM 直接应用于皮肤时具有良好的生物相容性。用上述方法可以实现多层液态金属电路集成,将不同传感单元集成在同一片弹性纤维垫中,进行多个人体信号的检测。这种集成的并且具备很好液体及空气渗透性的可拉伸电子器件,应用于可穿戴设备时具备很好的穿着舒适性,并且能够实现很多传统弹性薄膜难以实现的多功能。为了演示多功能性,研究者制备了三层液态金属电极,分别集成了心电传感器(顶层)、汗液传感器(中间层)和柔性加热器(底层),旨在利用这种堆叠的多层传感结构,提供多通道以检测人体生理状态和进行电热治疗。相比于商用传感器只能在皮肤保持平坦的情况下进行检测,该柔性传感器可以在皮肤处于挤压等变形情况下保持很好的测试能力。

4.2 人机交互

近年来,随着微纳米技术、材料科学以及信息科学的发展,高性能的力传感器已进行达到甚至超过人类皮肤的感知能力。系统集成后的柔性力传感器在人机交互领域扮演重要的角色,相比于传统的人体可穿戴传感器,柔性传感器与皮肤一样具备薄、轻、柔的特点^[103-105]。在人机交互应用中,为了测量人体机械信号,通常需要将柔性传感器贴在人体关节等易于检测信号的部位,但是为了能精确测试到人体运动的信号,通常需要传感器与人体皮肤有很好的贴合性,这是传统传感器所无法实现的。柔性传感器为了更好与皮肤贴合,其物理和化学性质通常与人体皮肤相似,以更好实现共形贴附及信号检测。这类传感器通常是由弹性模量与皮肤类似的软材料制成,如 PDMS、Ecoflex、水凝胶等^[106]。这类材料具备很好的柔韧性和可拉伸性,而且它们在化学上是惰性的,不会对人体组织造成损害。

如图 12 所示,为了实现柔性多功能电路集成以及更具有皮肤贴附性的柔性传感器制备,Tang 等^[49]开发了一种利用液态金属作为柔性电极的多层电子转移文身(METT)。所制备的多层电子转移

文身能够用于多层复杂电路的设计,并且本身厚度很薄,可以很好地与指纹或者手指关节等处的褶皱/折痕等共形贴附,在反复变形过程中依旧不会发生脱落。METT 与褶皱等人体皮肤表面小结构的共形贴附能够实现折痕放大效应。在变形过程中,应变集中在材料的折痕处,导致基于此原理制成的应变传感器的信号被放大,该传感器可用于检测人体关节等部位一些极为微小的信号,这在人机交互应用中十分重要。此外,METT 具有良好的拉伸性能和重复性,使手指弯曲时局部变形大(单层 METT 的最大延展率约为 500%)的折痕放大效应不会导致基于金属聚合物导体(MPCs)的应变传感器和互连线失效或退化。这种方法突破了液态金属电子文身厚度的极限,使 METT 同时具有多层和共形的特点。因此,这种方法可以集成任意数量的应变传感器或其他功能部件,同时保留折痕放大效应,这是其他技术无法实现的。为了演示该传感器在人机交互领域的应用潜力,研究者制作了含有 15 个应变传感器和 1 个加热器的文身。利用 METT 的加热功能和具有最多 15 个自由度的监控手,实现了远程机械手的精确控制。通过增加机械手的自由度,利用机

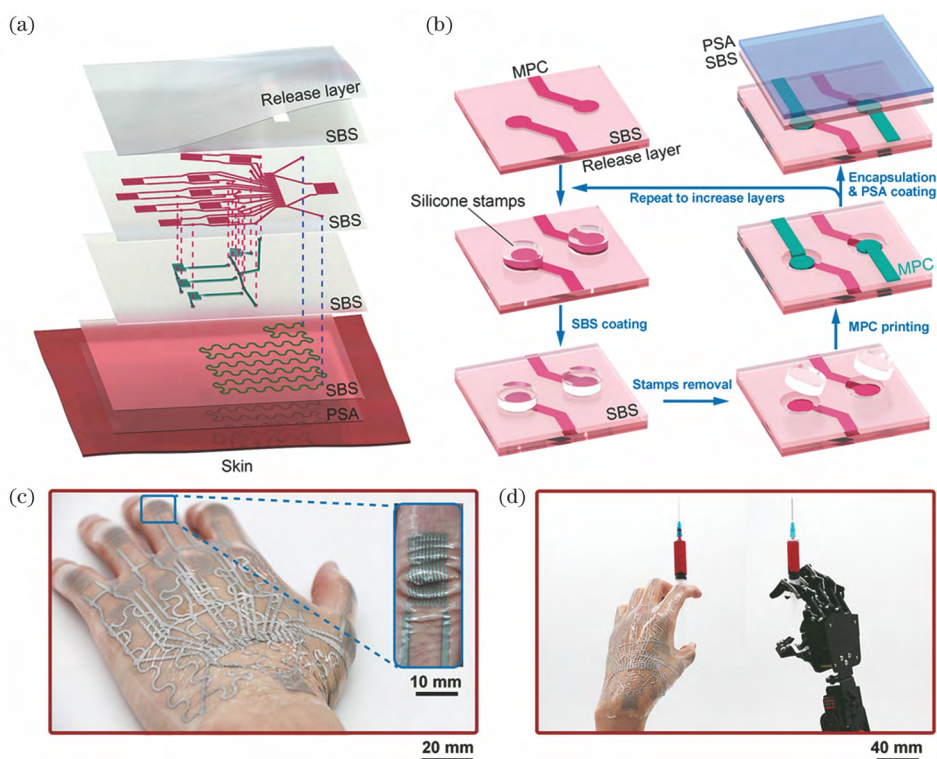


图 12 液态金属柔性电子实现人机交互^[49]。(a)多层液态金属电子转移文身的结构模型图;(b)多层液态金属电子转移文身的实物图;(c)多层液态金属电子转移文身在人机交互中的应用展示

Fig. 12 Human-computer interaction with Ga-LM based flexible electronics^[49]. (a) Structural model diagram of multilayer Ga-LM electron transfer tattoo; (b) physical map of multilayer Ga-LM electron transfer tattoo; (c) application demonstration of multilayer Ga-LM electronic transfer tattoo in human-computer interaction

机器人控制系统远程执行精细和复杂的任务,该传感器在医疗系统、虚拟现实和可穿戴机器人方面有很大的应用潜力。

4.3 液态金属机器人

具有柔性驱动、智能感知和仿生功能的新型软机器人正在推动学术研究和商业应用的进展^[107,7]。这种新一代机器人在很大程度上依赖于软物质工程和柔性驱动系统的重大突破。与传统的刚性机器人不同,软机器人通常有独特的运动形式和制造方法。近年来,镓基液态金属在软机器人驱动以及自驱动领域独特的软材料属性,使其在制造软机器人和柔性机器人方面发挥了巨大的作用。与传统材料相比,液态金属具有极高的延展性和导电性,在以液态金属为柔性传感器和执行器的创新应用中具有天然不可替代的优势。

随着磁场控制技术的发展和,非接触磁驱动技术

成为软机器人控制领域的研究热点,它可以在封闭和受限空间中快速响应执行任务,有利于纳米/微尺度器件的操作。如图 13(a)所示,Cao 等^[108]研究了一种基于磁的仿生尺蠖的新型软机器人。在液态金属中掺杂钕铁硼,可赋予液态金属磁场响应的性能。在制备磁性液态金属基底的时候,通过控制液态金属内部钕铁硼颗粒的方向,实现不同区域不同的磁场方向。通过此方式制备了一种柔性磁纸,该磁纸分为三个区域,其中中间区域与两侧区域的磁场方向不同,从而在施加磁场时磁纸产生不同的变形而推动自身运动。爬行速度主要取决于磁纸的刚度及其与外加磁场的相互作用。该研究提供了一种磁控软体机器人的新方法,为柔性机器人的非接触驱动提供了新思路。

除了完全基于液态金属的柔性机器人,液态金属可以在电解液中进行反应并移动,产生很大的驱

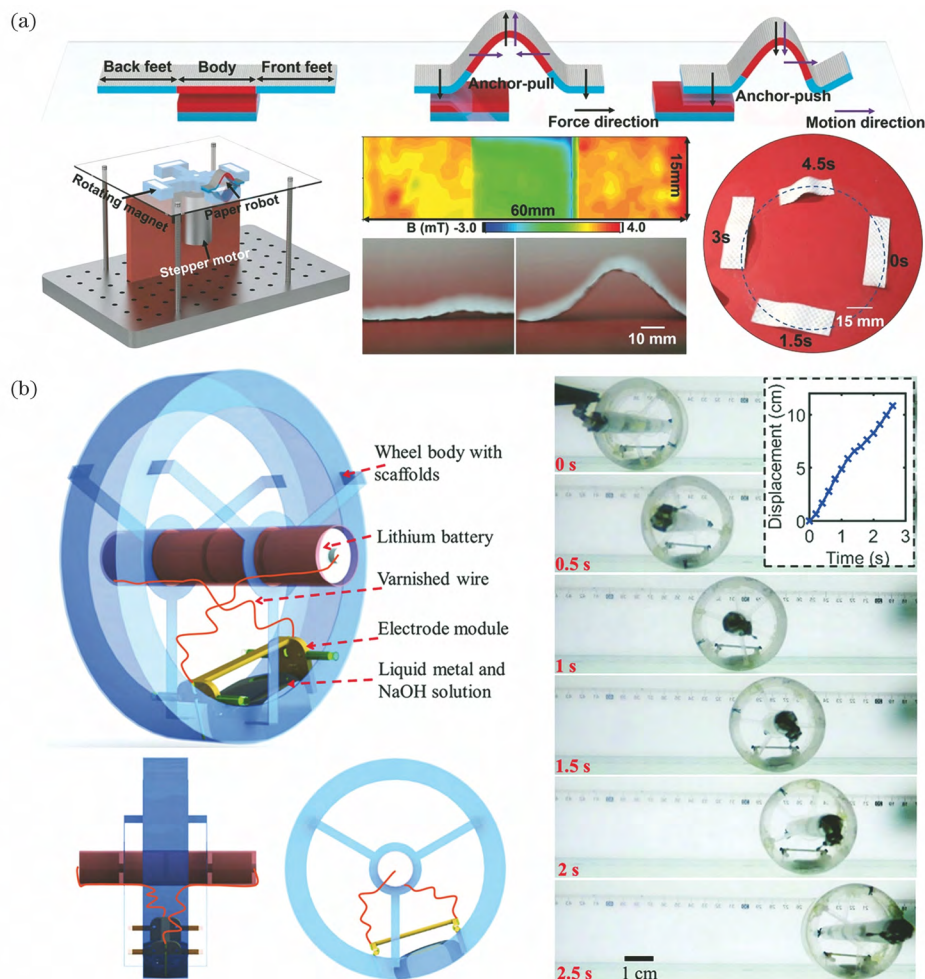


图 13 液态金属基机器人^[108]。(a)基于液态金属的仿生尺蠖柔性机器人;(b)液态金属液滴驱动轮式机器人的结构设计及连续运动快照

Fig. 13 Ga-LM based robot^[108]. (a) Bionic inchworm flexible robot based on Ga-LM; (b) structural design and continuous motion snapshot of Ga-LM droplet driven wheel robot

动力。液态金属的受控驱动为构造具有结构灵活性的移动机器人提供了很多新机遇。如图13(b)所示,Wu等^[41]开发了一种将液态金属作为柔性驱动单元的轮式机器人。所制备的轮式机器人由轮体和驱动模块两大部分组成。驱动模块包括一个液态金属液滴,并且液滴被氢氧化钠溶液所包围。利用一对电极驱动液态金属液滴在轮体内移动。轮体内部由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜制成,表面通过化学处理成为超疏水表面。该轮式机器人的驱动原理是利用电极驱动液态金属在轮体内部移动以改变轮体的重心,从而产生一个滚动力矩,实现稳定的连续运动。与使用电极等传统驱动方式不同的是,该机器人的驱动模块重量轻,内部无需精密的移动部件即可实现对机器人的精密控制。该工作为基于液态金属驱动单元的机器人的发展提供了新思路。

5 结束语

液态金属既具备金属的高导电性和导热性,又具有与水一样的流体特性,因此在柔性电子和柔性机器人领域有着独特的应用优势和潜力。但是,液态金属外部包裹的类似固体的氧化层使其表面性质不同于简单流体,因此为了拓展其应用范围,需要研究其基本性能,如其在材料表面上的浸润性。激光辐照作为一种精密的加工方式,能够在高性能柔性电子器件的制备中起到关键作用。首先介绍了液态金属作为柔性电极材料的基本性质以及调控浸润性的不同方式,并对各种方式的优劣进行了对比。同时,对液态金属这种非牛顿流体的浸润性模型进行了着重介绍,并将其与传统水等流体的浸润性进行了对比。最后总结了近年来国内外利用激光进行液态金属浸润性调控的原理及方法,并且列举了液态金属作为柔性材料在人体健康检测、人机交互以及柔性机器人等领域中的应用。

液态金属的研究热度正在不断上升,这种独特的金属材料在未来很多领域中都有应用潜力。但是将其作为一种复杂流体,从浸润性的角度进行研究的工作依然处于初步阶段,很多问题亟待解决。1)通过激光调控材料表面的微细结构,实现对液态金属浸润性的任意调控,从而满足不同的应用场景需求,并且完善液态金属浸润性调控的理论基础是目前亟待研究的问题。2)目前基于液态金属的柔性电路依然存在着分辨率低、集成度不高的问题,如何利用激光精密加工的优势进行高集成度的微型化液态金属电路的制备是目前需要探索的问题之一。3)液

态金属相比于其他柔性导体而言,具有延展性极高且导电性好的优势,但是将其作为导线集成在电路中时存在着变形现象,这会导致电阻发生变化,因此为了拓展液态金属的应用范围,利用激光控制导线结构以实现液态金属导线在变形过程中的电阻稳定性。4)液态金属在柔性传感领域有着独特的先天优势,而传感器的性能提升与微结构的制备密不可分,利用激光精确制备微结构的优势实现液态金属传感器性能的极大提升将会推动柔性传感领域中液态金属的应用。

虽然目前以液态金属作为柔性电极材料的研究尚处在实验室阶段,但是通过不断完善其基本科学问题的研究,相信未来基于液态金属的柔性电子器件以及柔性机器人等会在人类生活中起到重要作用。而且,激光辐照这种高精密加工手段会逐渐满足各种复杂应用场景下的结构需求。相信激光精密加工与液态金属的有效结合能够推动柔性电子技术的快速发展。

参 考 文 献

- [1] Yang J C, Mun J, Kwon S Y, et al. Electronic skin: recent progress and future prospects for skin-attachable devices for health monitoring, robotics, and prosthetics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48): e1904765.
- [2] Chen X D, Rogers J A, Lacour S P, et al. Materials chemistry in flexible electronics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(6): 1431-1433.
- [3] Niu Y, Liu H, He R Y, et al. The new generation of soft and wearable electronics for health monitoring in varying environment: from normal to extreme conditions[J]. *Materials Today*, 2020, 41: 219-242.
- [4] Gao Y J, Yu L T, Yeo J C, et al. Flexible hybrid sensors for health monitoring: materials and mechanisms to render wearability[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): e1902133.
- [5] Rodgers M M, Pai V M, Conroy R S. Recent advances in wearable sensors for health monitoring[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 15(6): 3119-3126.
- [6] Morin S A, Shepherd R F, Kwok S W, et al. Camouflage and display for soft machines[J]. *Science*, 2012, 337(6096): 828-832.
- [7] Shepherd R F, Ilievski F, Choi W, et al. Multigait soft robot[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(51): 20400-20403.
- [8] Makushko P, Oliveros Mata E S, Cañón Bermúdez G

- S, et al. Flexible magnetoreceptor with tunable intrinsic logic for on-skin touchless human-machine interfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(25): 2101089.
- [9] Lu L J, Jiang C P, Hu G S, et al. Flexible noncontact sensing for human-machine interaction [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): e2100218.
- [10] 武畏志鹏, 邹华, 宁南英, 等. 柔性电极材料的国内外研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(2): 2039-2049.
- Wu W Z P, Zou H, Ning N Y, et al. Research progress of flexible electrode materials at home and abroad[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(2): 2039-2049.
- [11] Martinez R V, Branch J L, Fish C R, et al. Robotic tentacles with three-dimensional mobility based on flexible elastomers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(2): 205-212.
- [12] Wang Y X, Yu Z, Mao G Y, et al. Printable liquid-Metal @ PDMS stretchable heater with high stretchability and dynamic stability for wearable thermotherapy [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(2): 1800435.
- [13] Sun J Y, Keplinger C, Whitesides G M, et al. Ionic skin[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(45): 7608-7614.
- [14] Lacour S P, Jones J, Wagner S, et al. Stretchable interconnects for elastic electronic surfaces [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2005, 93(8): 1459-1467.
- [15] Xu S, Zhang Y H, Cho J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1543.
- [16] Yun S, Niu X F, Yu Z B, et al. Compliant silver nanowire-polymer composite electrodes for bistable large strain actuation[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(10): 1321-1327.
- [17] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C K, et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(12): 788-792.
- [18] Chen B H, Lu J J, Yang C H, et al. Highly stretchable and transparent ionogels as nonvolatile conductors for dielectric elastomer transducers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7840-7845.
- [19] Mineart K P, Lin Y L, Desai S C, et al. Ultrastretchable, cyclable and recyclable 1- and 2-dimensional conductors based on physically cross-linked thermoplastic elastomer gels[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(32): 7695-7700.
- [20] Bartlett M D, Fassler A, Kazem N, et al. Stretchable, high-k dielectric elastomers through liquid-metal inclusions [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(19): 3726-3731.
- [21] Kang J H, Son D H, Wang G J N, et al. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): e1706846.
- [22] Cochran C N, Foster L M. Vapor pressure of gallium, stability of gallium suboxide vapor, and equilibria of some reactions producing gallium suboxide vapor [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, 109(2): 144.
- [23] Kim J H, Kim S, So J H, et al. Cytotoxicity of gallium-indium liquid metal in an aqueous environment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17448-17454.
- [24] 刘静. 液态金属科技与工业的崛起: 进展与机遇[J]. *中国工程科学*, 2020, 22(5): 93-103.
- Liu J. Rise of the liquid metal science, technology and industry: advancements and opportunities [J]. *Strategic Study of CAE*, 2020, 22(5): 93-103.
- [25] Wang L, Liu J. Pressured liquid metal screen printing for rapid manufacture of high resolution electronic patterns[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57686-57691.
- [26] Zhang Q, Gao Y X, Liu J. Atomized spraying of liquid metal droplets on desired substrate surfaces as a generalized way for ubiquitous printed electronics [J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(3): 1091-1097.
- [27] Guo C R, Yu Y, Liu J. Rapidly patterning conductive components on skin substrates as physiological testing devices via liquid metal spraying and pre-designed mask [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(35): 5739-5745.
- [28] Sun T L, Feng L, Gao X F, et al. Bioinspired surfaces with special wettability [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644-652.
- [29] 方瑶, 雍佳乐, 霍静岚, 等. 飞秒激光仿生制备超滑表面及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111413.
- Fang Y, Yong J L, Huo J L, et al. Bioinspired slippery surface fabricated by femtosecond laser and its applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111413.
- [30] Yong J L, Chen F, Fang Y, et al. Bioinspired design of underwater superhydrophobic and superhydrophilic surfaces by femtosecond laser ablation for anti- or capturing bubbles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(45): 39863-39871.
- [31] Zhang C J, Yang Q, Yong J L, et al. Guiding

- magnetic liquid metal for flexible circuit [J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2021, 3(2): 025102.
- [32] Wu H, Zhang L R, Jiang S J, et al. Ultrathin and high-stress-resolution liquid-metal-based pressure sensors with simple device structures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (49): 55390-55398.
- [33] Zhang S, Wang B, Jiang J J, et al. High-fidelity conformal printing of 3D liquid alloy circuits for soft electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(7): 7148-7156.
- [34] Doudrick K, Liu S L Z, Mutunga E M, et al. Different shades of oxide: from nanoscale wetting mechanisms to contact printing of gallium-based liquid metals [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2014, 30(23): 6867-6877.
- [35] Liu T Y, Sen P, Kim C J. Characterization of nontoxic liquid-metal alloy Galinstan for applications in microdevices [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2012, 21(2): 443-450.
- [36] Zavabeti A, Ou J Z, Carey B J, et al. A liquid metal reaction environment for the room-temperature synthesis of atomically thin metal oxides[J]. Science, 2017, 358(6361): 332-335.
- [37] Ladd C, So J H, Muth J, et al. 3D printing of free standing liquid metal microstructures[J]. Advanced Materials, 2013, 25(36): 5081-5085.
- [38] Park Y G, An H S, Kim J Y, et al. High-resolution, reconfigurable printing of liquid metals with three-dimensional structures [J]. Science Advances, 2019, 5(6): eaaw2844.
- [39] Chen S, Deng Z S, Liu J. High performance liquid metal thermal interface materials [J]. Nanotechnology, 2021, 32(9): 092001.
- [40] Ma B, Xu C T, Cui L S, et al. Magnetic printing of liquid metal for perceptive soft actuators with embodied intelligence[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5574-5582.
- [41] Wu J, Tang S Y, Fang T, et al. A wheeled robot driven by a liquid-metal droplet [J]. Advanced Materials, 2018, 30(51): e1805039.
- [42] 叶姣, 陈建业, 刘静. 液态金属双流体机器人[J]. 中国科学: 技术科学, 2019, 49(6): 619-626.
- Ye J, Chen J Y, Liu J. A liquid metal robot driven by hybrid-fluid[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2019, 49(6): 619-626.
- [43] Wang H Z, Chen S, Yuan B, et al. Liquid metal transformable machines[J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2(12): 1227-1238.
- [44] Zhang J, Yao Y Y, Sheng L, et al. Self-fueled biomimetic liquid metal mollusk [J]. Advanced Materials, 2015, 27(16): 2648-2655.
- [45] Wang Q, Yu Y, Yang J, et al. Fast fabrication of flexible functional circuits based on liquid metal dual-trans printing [J]. Advanced Materials, 2015, 27 (44): 7109-7116.
- [46] Chen S, Wang H Z, Zhao R Q, et al. Liquid metal composites[J]. Matter, 2020, 2(6): 1446-1480.
- [47] Zhang J Z, Zhang K Y, Yong J L, et al. Femtosecond laser preparing patternable liquid-metal-repellent surface for flexible electronics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 146-154.
- [48] Xu K C, Fujita Y, Lu Y Y, et al. A wearable body condition sensor system with wireless feedback alarm functions[J]. Advanced Materials, 2021, 33 (18): e2008701.
- [49] Tang L X, Shang J, Jiang X Y. Multilayered electronic transfer tattoo that can enable the crease amplification effect[J]. Science Advances, 2021, 7 (3): eabe3778.
- [50] Spells K E. The determination of the viscosity of liquid gallium over an extended nrange of temperature [J]. Proceedings of the Physical Society, 1936, 48 (2): 299-311.
- [51] Zhang J, Sheng L, Liu J. Synthetically chemical-electrical mechanism for controlling large scale reversible deformation of liquid metal objects [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7116.
- [52] Larsen R J, Dickey M D, Whitesides G M, et al. Viscoelastic properties of oxide-coated liquid metals [J]. Journal of Rheology, 2009, 53(6): 1305-1326.
- [53] Kim D, Thissen P, Viner G, et al. Recovery of nonwetting characteristics by surface modification of gallium-based liquid metal droplets using hydrochloric acid vapor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(1): 179-185.
- [54] Davis E, Ndao S. On the wetting states of low melting point metal Galinstan® on silicon microstructured surfaces[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(3): 1700829.
- [55] Kadlaskar S S, Yoo J H, Abhijeet, et al. Cost-effective surface modification for Galinstan® lyophobicity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 492: 33-40.
- [56] Wang L, He Z Z, Ding Y J, et al. The rebound motion of liquid metal droplet on flexible micro/nano needle forest [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(14): 1600008.
- [57] Young T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.

- [58] Law K Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(4): 686-688.
- [59] Li H Y, Mu P, Li J, et al. Inverse desert beetle-like ZIF-8/PAN composite nanofibrous membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(7): 4167-4175.
- [60] Zhang P C, Wang S S, Wang S T, et al. Superwetting surfaces under different media: effects of surface topography on wettability[J]. *Small*, 2015, 11(16): 1939-1946.
- [61] Lam C N C, Wu R, Li D, et al. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 96(1/2/3): 169-191.
- [62] McHale G, Shirtcliffe N J, Newton M I. Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10146-10149.
- [63] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [64] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [65] Liu X J, Ye Q, Song X W, et al. Responsive wetting transition on superhydrophobic surfaces with sparsely grafted polymer brushes[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 515-523.
- [66] Chen P P, Chen L, Han D, et al. Wetting behavior at micro-/ nanoscales: direct imaging of a microscopic water/air/solid three-phase interface[J]. *Small*, 2009, 5(8): 908-912.
- [67] Chen Z Y, Lee J B. Surface modification with gallium coating as nonwetting surfaces for gallium-based liquid metal droplet manipulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 35488-35495.
- [68] Handschuh-Wang S, Wang T, Zhu L F, et al. Corrosion-resistant functional diamond coatings for reliable interfacing of liquid metals with solid metals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40891-40900.
- [69] Zhang J Z, Yong J L, Zhang C J, et al. Liquid metal-based reconfigurable and repairable electronics designed by a femtosecond laser[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(8): 2685-2691.
- [70] Zhao R Q, Guo R, Xu X L, et al. A fast and cost-effective transfer printing of liquid metal inks for three-dimensional wiring in flexible electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36723-36730.
- [71] Yoon Y, Kim D, Lee J B. Hierarchical micro/nano structures for super-hydrophobic surfaces and super-lyophobic surface against liquid metal[J]. *Micro and Nano Systems Letters*, 2014, 2: 3.
- [72] Zhang D S, Sugioka K. Hierarchical microstructures with high spatial frequency laser induced periodic surface structures possessing different orientations created by femtosecond laser ablation of silicon in liquids[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2019, 2(3): 19000201-19000218.
- [73] Kim M G, Brown D K, Brand O. Nanofabrication for all-soft and high-density electronic devices based on liquid metal[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1002.
- [74] Matsuhisa N, Chen X D, Bao Z N, et al. Materials and structural designs of stretchable conductors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 2946-2966.
- [75] Dickey M D. Stretchable and soft electronics using liquid metals[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1606425.
- [76] Leber A, Dong C Q, Chandran R, et al. Soft and stretchable liquid metal transmission lines as distributed probes of multimodal deformations[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(6): 316-326.
- [77] Lee J, Ihle S J, Pellegrino G S, et al. Stretchable and suturable fibre sensors for wireless monitoring of connective tissue strain[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(4): 291-301.
- [78] Cui Z Q, Wang W S, Guo L L, et al. Haptically quantifying Young's modulus of soft materials using a self-locked stretchable strain sensor[J]. *Advanced Materials*, 2021: 2104078.
- [79] Bai X, Yang Q, Fang Y, et al. Superhydrophobicity-memory surfaces prepared by a femtosecond laser[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123143.
- [80] Wu D, Wang J N, Wu S Z, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(15): 2927-2932.
- [81] 罗晓, 刘伟建, 张红军, 等. 超快激光制备金属表面可控微纳二级结构及其功能化[J]. *中国激光*, 2021, 48(15): 1502002.
- [82] Luo X, Liu W J, Zhang H J, et al. Ultrafast laser fabricating of controllable micro-nano dual-scale metallic surface structures and their functionalization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(15): 1502002.
- [82] 王青华, 王慧鑫, 王占栋, 等. 高效纳秒激光多功能

- 表面制备及抗腐蚀性研究[J]. 中国激光, 2021, 48 (14): 1402018.
- Wang Q H, Wang H X, Wang Z D, et al. Highly efficient nanosecond laser-based multifunctional surface fabrication and corrosion resistance performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48 (14): 1402018.
- [83] Zhang D S, Chen F, Fang G P, et al. Wetting characteristics on hierarchical structures patterned by a femtosecond laser[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010, 20(7): 075029.
- [84] Yong J L, Yang Q, Guo C L, et al. A review of femtosecond laser-structured superhydrophobic or underwater superoleophobic porous surfaces/ materials for efficient oil/water separation[J]. RSC Advances, 2019, 9(22): 12470-12495.
- [85] Pan A, Gao B, Chen T, et al. Fabrication of concave spherical microlenses on silicon by femtosecond laser irradiation and mixed acid etching [J]. Optics Express, 2014, 22(12): 15245-15250.
- [86] Yong J L, Chen F, Huo J L, et al. Green, biodegradable, underwater superoleophobic wood sheet for efficient oil/water separation [J]. ACS Omega, 2018, 3(2): 1395-1402.
- [87] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Controllable adhesive superhydrophobic surfaces based on PDMS microwell arrays [J]. Langmuir, 2013, 29 (10): 3274-3279.
- [88] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces[J]. Soft Matter, 2015, 11(46): 8897-8906.
- [89] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(15): 5499-5507.
- [90] Jiang Y B, Su S K, Peng H R, et al. Selective wetting/dewetting for controllable patterning of liquid metal electrodes for all-printed device application[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5 (47): 12378-12383.
- [91] Shan C, Zhang C J, Liang J, et al. Femtosecond laser hybrid fabrication of a 3D microfluidic chip for PCR application[J]. Optics Express, 2020, 28(18): 25716-25722.
- [92] Jia Y C, Wang S X, Chen F. Femtosecond laser direct writing of flexibly configured waveguide geometries in optical crystals: fabrication and application[J]. Opto-Electronic Advances, 2020, 3 (10): 190042.
- [93] Yong J L, Zhang C J, Bai X, et al. Designing "supermetaphobic" surfaces that greatly repel liquid metal by femtosecond laser processing: does the surface chemistry or microstructure play a crucial role? [J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7 (6): 1901931.
- [94] Zhang C J, Yang Q, Shan C, et al. Tuning a surface super-repellent to liquid metal by a femtosecond laser [J]. RSC Advances, 2020, 10 (6): 3301-3306.
- [95] Lu T, Markvicka E J, Jin Y C, et al. Soft-matter printed circuit board with UV laser micropatterning [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (26): 22055-22062.
- [96] Jiang Q, Zhang S, Jiang J J, et al. Pneumatic enabled vertical interconnect access of liquid alloy circuits toward highly integrated stretchable electronics[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(3): 2000966.
- [97] Wang M, Luo Y F, Wang T, et al. Artificial skin perception[J]. Advanced Materials, 2021, 33(19): e2003014.
- [98] Chen Y, Zhang Y C, Liang Z W, et al. Flexible inorganic bioelectronics [J]. Npj Flexible Electronics, 2020, 4: 2.
- [99] Liu Y, Wang H, Zhao W, et al. Flexible, stretchable sensors for wearable health monitoring: sensing mechanisms, materials, fabrication strategies and features[J]. Sensors, 2018, 18(2): 645.
- [100] Yang J, Cheng W L, Kalantar-Zadeh K. Electronic skins based on liquid metals[J]. Proceedings of the IEEE, 2019, 107(10): 2168-2184.
- [101] Gao Y, Ota H, Schaler E W, et al. Wearable microfluidic diaphragm pressure sensor for health and tactile touch monitoring [J]. Advanced Materials, 2017, 29(39): e1701985.
- [102] Ma Z J, Huang Q Y, Xu Q, et al. Permeable superelastic liquid-metal fibre mat enables biocompatible and monolithic stretchable electronics [J]. Nature Materials, 2021, 20(6): 859-868.
- [103] Chu B, Burnett W, Chung J W, et al. Bring on the body NET[J]. Nature, 2017, 549(7672): 328-330.
- [104] Pyo S, Lee J, Bae K, et al. Recent progress in flexible tactile sensors for human-interactive systems: from sensors to advanced applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(47): e2005902.
- [105] Shintake J, Cacucciolo V, Floreano D, et al. Soft robotic grippers [J]. Advanced Materials, 2018: e1707035.
- [106] 刘会聪, 杨梦柯, 袁鑫, 等. 液态金属柔性感知的 人机交互软体机械手[J]. 中国机械工程, 2021, 32

- (12): 1470-1478.
 Liu H C, Yang M K, Yuan X, et al. Liquid metal based flexible sensors for soft manipulator towards human-machine interaction [J]. *China Mechanical Engineering*, 2021, 32(12): 1470-1478.
 [107] Li G R, Chen X P, Zhou F H, et al. Self-powered soft robot in the Mariana Trench[J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 66-71.
 [108] Cao L X, Yu D H, Xia Z S, et al. Ferromagnetic liquid metal putty-like material with transformed shape and reconfigurable polarity [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): e2000827.

Liquid Metal Based Flexible Electronics Fabricated by Laser and Its Applications

Li Haoyu^{1, 2, 3}, Zhang Chengjun^{2, 4}, Yang Qing^{2, 4}, Hou Xun^{1, 2, 3}, Chen Feng^{1, 2, 3*}

¹ *School of Electronic Science and Engineering, Department of Electronics and Informatics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;*

² *State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;*

³ *Shaanxi Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Xi'an 710049, Shaanxi, China;*

⁴ *School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China*

Abstract

Significance As the next big trend in the development of the electronic industry, flexible electronics is a brand technology that can revolutionize the future. At present, the application research of flexible electronic devices mainly focuses on human health detection, flexible robot, and human-computer interaction. Flexible electronic devices are realized by combining soft materials and flexible electrode materials to achieve high flexibility. Conventional flexible electrode materials, such as structured metal films, metal nanoparticles/wires, and conductive polymers, cannot meet high stretchability and high conductivity simultaneously. As a new kind of flexible electrode material, gallium-based liquid metal (Ga-LM) with high electrical conductivity and unlimited stretchability has become a research hotspot in recent years. Ga-LM has a melting point below 30 °C and the almost negligible vapor pressure. It is non-toxic to the human body and has the excellent conductivity/thermal property, making it an ideal flexible electrode material. Ga-LM based flexible devices are fully flexible compared to traditional electrode materials, which can maintain their electronic performances even under large elastic deformation. This will lead to dramatic improvements in the performance of wearable electronics. The Ga-LM circuits are crucial for the preparation of flexible electronic devices. Although researchers have proposed many methods to prepare the Ga-LM flexible circuits such as screen printing, injection, and spray painting, there still remain problems of limited resolution and integration of Ga-LM circuits. Therefore, to develop a way for the preparation of miniaturized, high-integration, and multifunctional Ga-LM flexible devices is of great interest. Ga-LM patterning is a necessary step in the preparation of Ga-LM based flexible electronic devices. However, there exists a major challenge in Ga-LM patterning due to its fluidity. Hence, the patterning method by tuning the wettability of Ga-LM has been extensively explored in recent years.

As a precision machining method, the laser has good processing advantages in preparing various functional surfaces. Due to its high-power density, the laser can induce micro/nano-structures on the surfaces of various materials and realize the preparation of functional surfaces. Ga-LM is found to show extremely high adhesion on the smooth material surfaces, and show ultra-low adhesion on rough surfaces. Selective adhesion of Ga-LM can be realized by constructing rough structures on the initially smooth material surface, so as to realize the printing of Ga-LM circuits. Laser machining technology has advantages of non-contact, high-precision, and high-controllability processing, which can realize the preparation of high-resolution and high-integration LM circuits. The combination of laser manufacturing technology and newly flexible electrode materials can achieve high-performance flexible electronic devices. This field is growing rapidly, and it is necessary to review and analyze all these efforts to guide its future development more rationally.

Progress The recent efforts in the field of Ga-LM based flexible electronic devices fabricated by a laser are

reviewed and the future research directions are indicated. First, this paper introduces the patterning method by tuning the wettability of Ga-LM. The wettability model of Ga-LM is analyzed in-depth (Fig. 2). Then, the characteristics and advantages of laser micromachining are summarized according to previously reported studies. As a precision machining method, the laser is used to prepare various functional surfaces and is one of the main methods to tune the wettability of liquids. Subsequently, recent advances of the Ga-LM-based flexible electronics fabricated by a laser are comprehensively summarized. The research group from the Southern University of Science and Technology has realized the tunability of the wettability of Ga-LM by laser ablation of nanoparticles (Fig. 3). The research group from Xi'an Jiaotong University has reported a method for inducing rough structures directly on the surface of the substrate by a femtosecond laser to change the wettability of Ga-LM on the original smooth surface from the original high adhesion to ultra-low adhesion (Fig. 4). Combining the high precision machining capability of the laser with the excellent electrical properties of Ga-LM, one can fabricate ultra-flexible electronic devices with high-resolution, multi-function, and high-integration. In the end, the applications of Ga-LM based flexible electronics in human health monitoring, human-computer interaction, and soft robots are elaborated.

Conclusion and Prospect As a precision machining tool, the laser has good processing advantages in preparing various functional surfaces. Using a laser to tune the wettability of Ga-LM can realize the preparation of Ga-LM circuits with high resolution and high integration, thus greatly improving the performance of Ga-LM based flexible electronic devices. Ga-LM has intrinsic advantages in the field of flexible sensing, and the improvement of sensor performance is closely related to the preparation of microstructures. Using the advantages of laser precision preparation of microstructures to realize the significant improvement of the performance of Ga-LM sensor will become the key factor to promote the application of Ga-LM in the field of flexible sensing. The combination of laser precision machining with Ga-LM is believed to promote the rapid development of flexible electronics.

Key words laser technique; liquid metal; lasers; wettability; patterning; flexible electronic devices