

文章编号: 1000-7032(2025)09-1612-15

# 本征可拉伸有机半导体研究进展及其在光电器件中的应用

王金硕<sup>1</sup>, 银 达<sup>2\*</sup>, 刘 宇<sup>1\*</sup>, 冯 晶<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 超分子结构与材料全国重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子全国重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 随着可拉伸和可穿戴电子设备的迅速发展, 有机半导体因其具有可设计和调控的分子结构、光电性能和机械拉伸性在可拉伸光电器件研究领域备受关注。本征可拉伸有机半导体材料研究的核心目标是如何在不牺牲其光电性能的前提下提高材料的拉伸性。为此, 国内外学者们采取了多种策略, 包括主链和侧链工程、优化分子量, 以及与弹性体共混、交联和添加增塑剂等方法, 相关研究已取得显著进展, 有机半导体不仅能够实现较大的拉伸度, 同时在重复拉伸/释放方面也表现出较好的稳定性。但是, 当前本征可拉伸有机半导体的光电性能与非拉伸材料相比仍有差距, 因此需要更多的研究来揭示有机半导体材料的拉伸机制, 及提高有机半导体材料、薄膜和相关器件的光电性能的策略和方法。鉴于本征可拉伸有机半导体研究的重要性和当前面临的挑战, 本文综述了过去十几年来通过分子结构设计和多组分体系来提升有机半导体材料拉伸性能的研究进展, 希望能为推动可拉伸有机半导体和光电器件的进一步发展做出贡献。

**关键词:** 可拉伸有机半导体; 可拉伸光电器件; 可穿戴电子设备; 分子结构设计; 多组分策略

**中图分类号:** TN303 **文献标识码:** A

**DOI:** 10. 37188/CJL. 20250106 **CSTR:** 32170. 14. CJL. 20250106

## Recent Development of Intrinsically Stretchable Organic Semiconductors and Applications in Optoelectronic Devices

WANG Jinshuo<sup>1</sup>, YIN Da<sup>2\*</sup>, LIU Yu<sup>1\*</sup>, FENG Jing<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: dayin@jlu.edu.cn; yuliu@jlu.edu.cn

**Abstract:** With the rapid development of stretchable and wearable electronic devices, organic semiconductors have attracted much attention in the research field of stretchable optoelectronic devices due to their designable and controllable molecular structure, optoelectronic properties, and mechanical stretchability. The core goal of studying intrinsically stretchable organic semiconductor materials is how to improve their stretchability without sacrificing their optoelectronic properties. To this end, scholars have developed various strategies, including main chain and side chain engineering, optimizing molecular weight, as well as blending with elastomers, crosslinking agents, and adding plasticizers. Significant progress has been made in related research results. Organic semiconductors can not only achieve high stretchability, but also show good stability in repeated stretching/releasing process. However, there is still a gap in the optoelectronic performance of intrinsically stretchable organic semiconductors compared to non-stretchable materials. Therefore, more research is needed to reveal the stretching mechanism of organic semiconductor materials, strategies and methods to improve the optoelectronic performance of organic semiconductor thin films and related devices. Given the importance of intrinsically stretchable organic semiconductor research and the current challenges it faces, this article reviews the research progress in improving the tensile properties of organic semiconductor

收稿日期: 2025-04-02; 修订日期: 2025-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(62474082)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62474082)

materials through molecular structure design and multi-component systems in the past decade, hoping to contribute to the further development of stretchable organic semiconductors and related optoelectronic devices.

**Key words:** stretchable organic semiconductors; stretchable optoelectronic devices; wearable electronic devices; molecular structure design; multi-component strategy

## 1 引言

随着物联网、智能医疗和柔性电子技术的快速发展,可穿戴电子设备正逐步渗透至人类生活的各个领域。柔性显示器<sup>[1-5]</sup>、柔性传感器<sup>[6-14]</sup>、可折叠显示屏<sup>[15-19]</sup>等新兴应用对材料的机械性能提出了前所未有的要求——器件需要在弯曲、拉伸甚至扭曲状态下保持稳定的光电性能。这一需求催生了可拉伸电子材料的研究热潮<sup>[20]</sup>,其中有机半导体具有强光电属性,在晶体管、发光器件、太阳能电池和光传感器等领域具有高研究价值和应用潜力,同时因其具有分子可设计性强、质轻价廉、加工灵活等优势而备受关注。然而,传统有机半导体材料(如聚噻吩、聚芴等)普遍存在机械脆性高、断裂伸长率低(通常<5%)的缺陷,严重制约了其在动态形变场景中的应用。如何在保持高电荷迁移率( $>1\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )的同时实现材料本征可拉伸性(断裂应变>50%),成为柔性电子领域亟待解决的核心问题。

“本征可拉伸”是指材料不需要依赖外部的支撑结构来实现拉伸性能,这种可拉伸性源于材料内部的分子链柔性、链间相互作用以及分子堆积方式等内在因素的协同作用。对于有机半导体而言,本征可拉伸意味着其分子结构和聚集态结构经过设计和优化后,能够在拉伸过程中保持相对稳定的电学性能和机械性能。早期研究主要通过“分子结构设计”策略提升材料延展性,但这种方法往往以牺牲电学性能为代价。例如,2003年,美国加州大学伯克利分校 Javey<sup>[21]</sup>研究团队首次在 DPP 基共轭聚合物中引入柔性侧链,将断裂应变提升至 40%。此后,主链工程(如共轭断裂间隔剂)、侧链工程(如氢键功能化)、动态交联等策略相继被提出。美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[22]</sup>研究团队通过动态氢键网络设计,使半导体聚合物在 100% 应变下保持  $1.2\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  的迁移率,标志着本征可拉伸有机半导体进入实用化探索阶段。尽管前期研究取得了一系列突破,但现有研究仍面临诸多问题。一方面,高结晶度虽有利于电荷传输,却

限制了分子链的运动,导致拉伸性与迁移率之间的固有矛盾难以调和;另一方面,材料在循环拉伸条件下的长期稳定性尚未得到系统验证,缺乏普适性的分子设计准则。因此,未来研究将聚焦于深入探究有机半导体的拉伸机制、开发新的分子设计策略以及优化多组分体系,以实现更高机械稳定性和电学性能的统一,从而推动本征可拉伸有机半导体在智能电子设备领域的广泛应用。

针对上述问题,本文综述了过去十年通过分子结构设计与多组分策略提升本征可拉伸有机半导体性能的研究进展。重点分析主链/侧链工程、动态非共价相互作用、纳米限域效应等机制的协同作用,并系统总结其在有机场效应晶体管(OFET)、有机太阳能电池(OPV)、有机发光二极管(OLED)和有机光电探测器(OPD)中的器件性能。通过梳理材料设计与器件优化的内在关联,为开发兼具高拉伸性、高光电性能的下一代可穿戴光电器件提供理论指导和技术参考。

## 2 提高有机半导体拉伸性能的策略

### 2.1 分子结构设计——主链工程

主链工程是指通过调控聚合物主链的化学结构与构象,平衡电荷传输路径完整性与分子链柔性的策略。其核心在于引入柔性单元或动态相互作用,降低主链刚性,同时维持  $\pi$ - $\pi$  共轭骨架的连续性。通常在保持结晶域之间连接的同时,促进更高比例的非晶区域的形成,以实现更高的可拉伸性和良好的电荷传输<sup>[23]</sup>。

#### 2.1.1 引入共轭断裂间隔单元

在主链中引入共轭断裂间隔单元(Conjugation breakers, CBs)是指在刚性的共轭主链中嵌入柔性非共轭单元,比如烷基链等。这些共轭断裂间隔单元的引入能够优化分子链的构象和堆积方式,使聚合物主链的刚性降低,链段获得更大的自由度和柔性,同时还能在一定程度上维持  $\pi$ - $\pi$  共轭骨架的连续性,从而在提高拉伸性能的同时,尽量减少对电荷传输性能的不利影响,实现材料机械性能与电学性能的平衡。例如,美国斯坦福大

学鲍哲南<sup>[25]</sup>研究团队将三种不同结构的共轭断裂间隔单元 1,3-dibutylbenzene (DBB)、hexane (C6) 和 dodecane (C12) 添加到聚合物半导体 (DPP-TVT) 的主链中。研究发现,较长和更柔性的共轭断裂间隔基团 (C12) 能够显著提高聚合物薄膜的拉伸性能 (图 1)。其中, C12-DPP 薄膜在 100% 应变下无明显裂纹, 而含有其他共轭断裂间隔基团 (DBB 和 C6) 的聚合物薄膜在 25%~40% 应变时就出现裂纹。

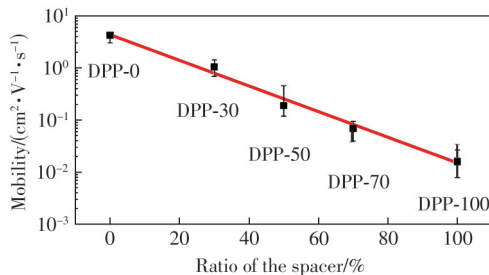


图 1 电荷迁移率与 CBs 的比例关系<sup>[24]</sup>

Fig.1 Relationship between charge mobility and the proportion of CBs<sup>[24]</sup>

### 2. 1. 2 “预端封”策略

兰州大学刘子桐<sup>[26]</sup>研究团队提出了一种“预端封”策略来制备超支化半导体聚合物 (HBSPs)。封端试剂的加入会随机终止聚合物主链的生长, 扰乱聚合物的规整性, 抑制大结晶域的形成, 促进小结晶域的产生。这种结构变化有助于提高材料的拉伸性能, 因为小结晶域在拉伸过程中能够更好地适应形变, 同时减少对电荷传输的不利影响。与线性聚合物相比, HBSPs 薄膜的裂纹起裂应变显著提高, 拉伸模量显著降低至 93.57 MPa。在一系列 HBSPs 中, HBSP-72 h-2.5 在应变下表现出最好的力学和电荷传输性能, 在 100% 应变下仍保持 93% 的初始迁移率, 在 200 次循环拉伸和释放后仍保持 1.13 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 的载流子迁移率。

### 2. 1. 3 动态氢键网络设计

在聚合物主链中引入动态键作为非共价交联位点, 即当材料受到应变作用时, 粘结的动态键会断裂并耗散应变, 在应变释放后, 动态键仍然可以重新结合, 从而大大提高断裂韧性。美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[22]</sup>研究团队以 DPP 为基础聚合物主链, 引入含两个酰胺基团、具有适度氢键强度的 2,6-pyridine dicarboxamide (PDCA) 作为氢键单元, 并添加烷基间隔基团增强动态部分灵活性, 合成系列半导体聚合物。与不含吡啶和酰胺基团的其

他参考聚合物对比, 含吡啶和酰胺基团的聚合物拉伸性更好, 吡啶基团可能通过参与分子内/间氢键改变薄膜形态。去除氢键的聚合物拉伸性下降, 进一步证明动态非共价氢键形成基团对提升聚合物拉伸性的重要性, 其中含有 10% 氢键的聚合物薄膜在 100% 应变下没有形成微观裂纹。

北京化工大学甄永刚<sup>[27]</sup>研究团队提出原位连续氢键工程策略, 他们在 DPP 主链中引入 2-ethylhexoxycarbonyl (EHC) 基团, 通过热退火去除 EHC 侧链后, 得到两种具有游离 N—H 基团的聚合物 (re-PNHDPP 和 ir-PNHDPP), 它们可以与邻近聚合物链上 DPP 单元上的 C=O 基团相互作用, 形成 N—H...O=C 分子间氢键。在拉伸过程中, N—H 基团分布不连续不利于分子间氢键的形成, 因为 N—H 单元附近的烷基链具有较大的空间位阻效应。与 ir-PNHDPP 相比, re-PNHDPP 具有高度的聚集和长程有序 (图 2), 明显改善了电荷传输行为。氢键的存在使聚合物链能够协同运动, 维持薄膜的完整性; 随着应变增加, 氢键逐渐断裂, 吸收大量应变能, 延缓裂纹产生和扩展。

### 2. 1. 4 三元共聚策略

研究者利用两种类型的共聚单体, 以不同组成比例合成可拉伸三元聚合物的半导体, 即使在应变下, 材料微结构也大多保持不变, 有助于提高可拉伸半导体的稳定性<sup>[28-30]</sup>。

美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[28]</sup>研究团队在 DPP 主链中, 加入不同组分的 thienylenevinylene thiophene ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophene-2-yl)ethene (TVT)) 和 bithiophene (BT) 组成三元聚合物半导体。引入结构相似的共聚单体 (如 TVT 与 BT) 可维持短程聚集, 同时通过随机共聚打破主链规整性, 抑制大结晶域形成 (图 3)。TVT 和 BT 结构相似, 它们随机共聚时, 虽使聚合物结晶度整体降低, 但不会显著破坏短程聚集, 从而保证载流子的有效传输, 实现高迁移率。在 DPP-8TVT 中, 柔性的 BT 单元可填充结构缺陷形成有序域, 而较刚性的 TVT 单元则难以形成大结晶域, 最终使聚合物在保持较高迁移率的同时, 拉伸性得到显著提升。所得到的不同组分的三元聚合物半导体无论 TVT 含量多少, 所有三元共聚物的拉伸性能都得到了改善, 裂纹起始应变大于 100%。其中, DPP-8TVT 三元共聚物即使在 0~25% 应变之间循环拉伸 500 次后仍无机械损伤和皱纹。

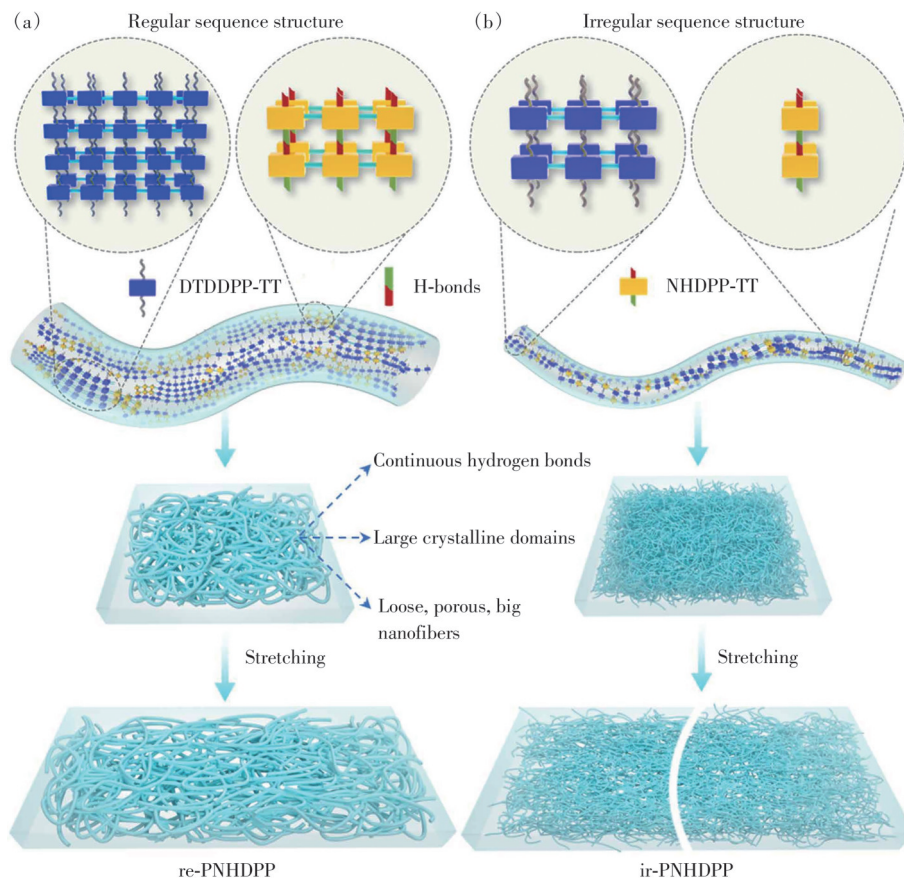


图 2 不同 PNHDPP 在应变期间的能量耗散机制<sup>[27]</sup>

Fig.2 Energy dissipation mechanism of different PNHDPP during strain<sup>[27]</sup>

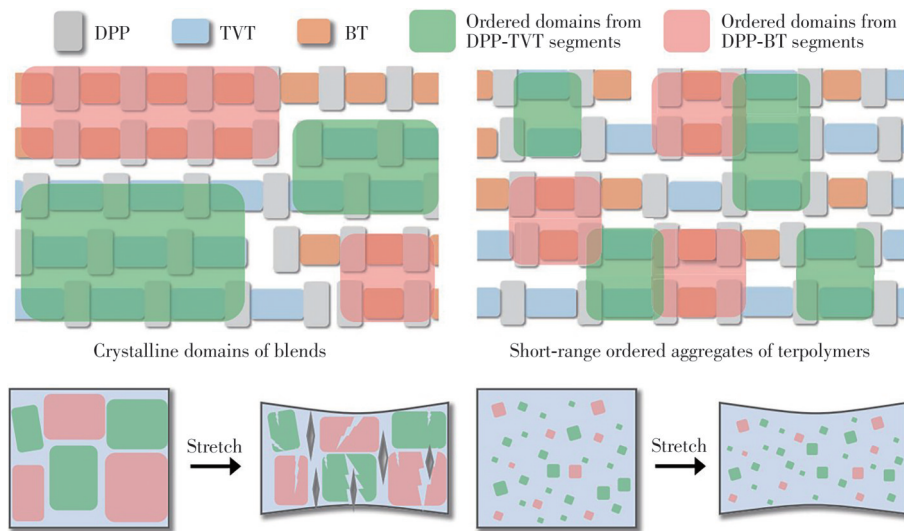


图 3 共混物和三元共聚物薄膜在应变下不同行为背后的拟议机制示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the proposed mechanism behind the different behaviors of blended and ternary copolymer films under strain<sup>[28]</sup>

除了以不同组成比例合成三元聚合物,还可以通过制备三元混合物形成共聚弹性体网络。华南理工大学应磊<sup>[31]</sup>研究团队在 PTzBI-oF:PYIT 全聚合物给体-受体(D-A)共混体系中引入乙烯-醋酸乙酯(EVA)形成三元共混,建立共轭和弹性

体的双网络形态,即 PTzBI-oF:PYIT:EVA。静电偶极-偶极相互作用使 EVA 与共轭聚合物紧密相连,形成稳定网络结构。这种相互作用在一定程度上改变了共轭聚合物间的原有相互作用。一方面,维持了共轭聚合物间的电荷传输通道;另一方面,

面,因EVA介入调整了聚合物链段的空间排列和相互作用强度。在EVA含量为15%时,三元共混体系在刚性器件中实现了17.23%的裂纹起始应变。在30%应变下,本征可拉伸有机太阳能电池(OPVs)保持了超过80%的初始光电转换效率(PCE)。

### 2.1.5 分子水平的几何设计

为实现更好的有机半导体聚合物的机械拉伸性,有效的途径主要有引入新材料和结构设计,但新型材料在提高机械拉伸性和破坏原始性能之间存在着取舍关系,且结构设计方面具有高成本和工艺复杂的不足。中国科学院化学所郭云龙<sup>[32]</sup>研究团队从两种策略中汲取各自的优势,进行分子水平的几何设计,这种几何设计策略的原理在于通过改变聚合物主链的几何形状,影响聚合物链

的构象、分子间相互作用和聚集行为,从而实现拉伸性能和电学性能的优化(图4)。不同类型的弯折单元会导致聚合物主链呈现不同的弯曲角度和扭转角度。例如,间位系列聚合物倾向于使聚合物链沿主链轴弯曲至约 $120^\circ$ ,而邻位系列聚合物则具有更明显的锯齿状构象,弯曲角度约为 $60^\circ$ 。这些结构变化会影响分子间的堆积方式,使得聚合物在保持一定程度的有利于电荷传输的 $\pi$ - $\pi$ 聚集的同时,引入短程的扭转无序,从而在提高拉伸性的同时,尽量减少对载流子迁移率的负面影响。其中,“之”字形结构的o-OC8-5%具有高达110%的断裂起始应变值,最高的场效应载流子迁移率高达 $1.92 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在100%应变下,在平行于拉伸方向和垂直于拉伸方向,迁移率分别为 $1.43 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.37 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

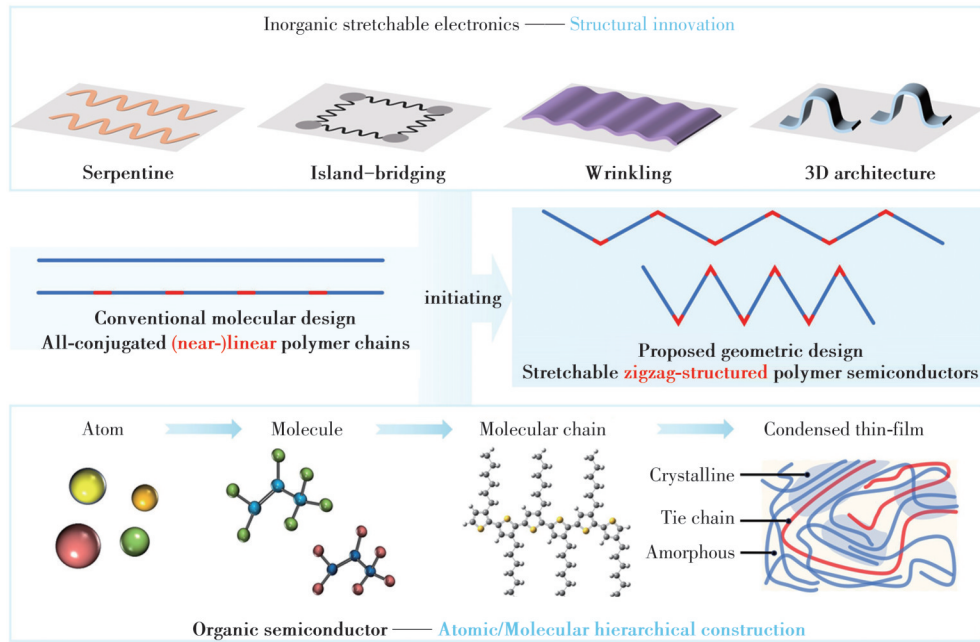


图4 从分子尺度几何设计出发的锯齿形结构可拉伸聚合物半导体<sup>[32]</sup>

Fig.4 Stretchable polymer semiconductors with zigzag structures based on molecular-scale geometric design<sup>[32]</sup>

## 2.2 分子结构设计——侧链工程

侧链工程是指改变烷基侧链的长度、分支位置和体积等因素使得聚合物薄膜的形态和性能有显著变化。通过侧链工程进行分子设计,也可以有效增强聚合物间的链缠结并构建交联网络结构。

### 2.2.1 侧链长度调控

在分子结构设计中,通过改变侧链的长度会影响聚合物的分子间相互作用和聚集态结构。侧链增加了分子间的空间位阻,降低了聚合物链之间的紧密堆积程度,从而提高了聚合物拉伸性能。美国南密西西比大学顾晓丹<sup>[33]</sup>研究团队合成了四种基

于 poly(diketopyrrolopyrrole-co-thiophene)(PDPPT) 的给体-受体(D-A)型聚合物,四种聚合物的侧链长度逐渐增加。在拉伸测试中,侧链较长的聚合物弹性模量较低,这是因为较长侧链占据更大体积,使分子链间距离增大,相互作用减弱,导致弹性模量降低。此外,长侧链在拉伸过程中为分子链的运动提供了“润滑”作用,降低了链排列所需的能量势垒,使得在高应变下整体链取向度略有提高,但同时也由于空间位阻效应,使聚合物链更难旋转。

### 2.2.2 氢键功能化侧链

分子中含氢键位点的侧链不仅可以使聚合物

实现微尺度结晶,从而使载流子迁移率大幅提高,而且处理过的侧链对分子间的相互作用、链的填充结构以及薄膜的形态、聚合物薄膜的韧性和强度都有重要的影响。美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[34]</sup>研究团队将不同量比的 PDCA 单元引入到 DPP 基聚合物的烷基侧链末端,合成了一系列聚合物。PDCA 单

元的酰胺基团可以与相邻聚合物链上的 PDCA 单元或其他极性基团形成氢键(图 5)。在拉伸变形过程中,氢键的断裂与裂纹起始密切相关,只有当应变接近裂纹起始应变时,氢键才会发生断裂和重排,这有助于在裂纹扩展前耗散能量,提高材料的拉伸性能。

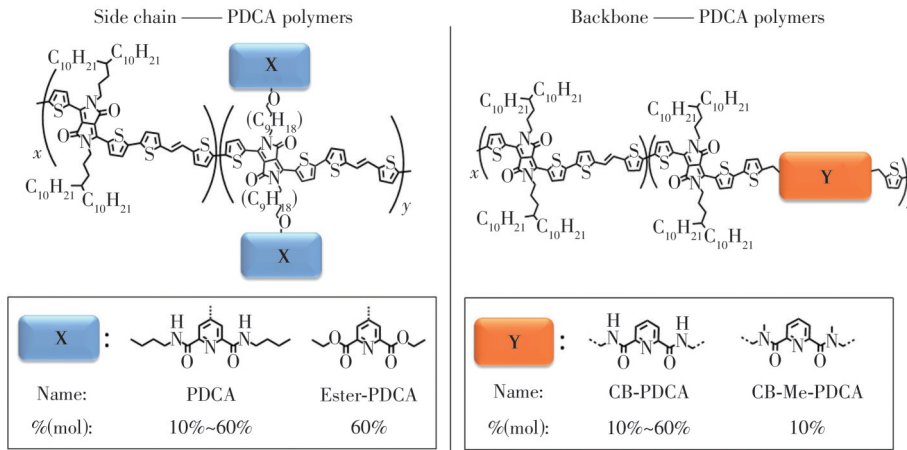


图 5 DPP 基聚合物的化学结构及其各自的氢键基团 PDCA 单元<sup>[34]</sup>

Fig.5 The chemical structure of the DPP-based polymer and its respective hydrogen bonding group PDCA unit<sup>[34]</sup>

### 2. 2. 3 双轴延伸共轭侧链

双轴延伸共轭侧链是在共轭侧链交叉的同时,平面主链提供足够的链间连通性,实现间歇性的链间跳变,因此双轴延伸侧链设计为实现  $\pi$  共轭聚合物的高固有拉伸性开辟了一条创新途径。中国台湾大学阙居振<sup>[35]</sup>研究团队合成一系列带有不同双轴延伸共轭侧链的 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (BDT) 基聚合物 PBDT-2T、PBDT-3T 和 PBDT-B3T。三种聚合物具有相同的主结

构,在 PBDT-3T 薄膜中观察到优越的拉伸性。PBDT-2T 比 PBDT-3T 和 PBDT-B3T 的烷基侧链含量少,而 PBDT-B3T 比 PBDT-3T 和 PBDT-2T 具有更高的烷基侧链含量,但二者拉伸性能都比较差(图 6)。由此可见,空间可移动的支链侧链在提高拉伸性能方面具有更大的作用。拉伸测试表明,具有双轴延伸侧链平面的 PBDT-3T 聚合物在平行于电荷输运方向施加 60% 的应变时,迁移率可以保持 73%。

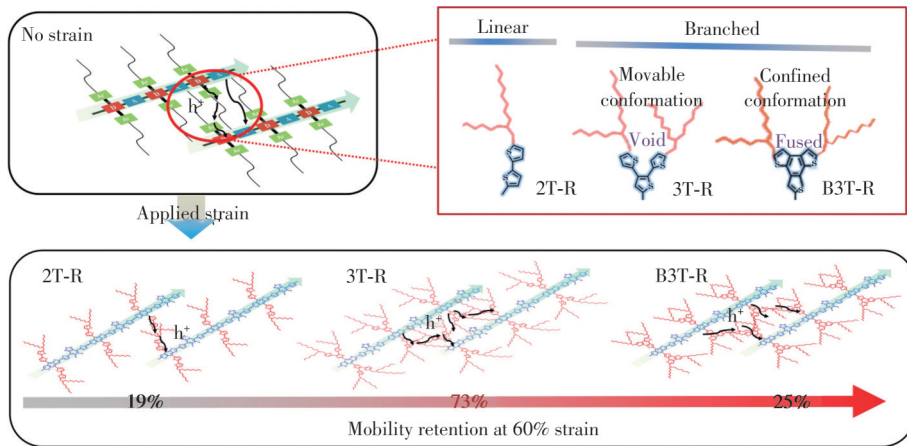


图 6 不同双轴延伸共轭侧链聚合物的结构-拉伸性关系示意图<sup>[35]</sup>

Fig.6 Diagram of the structure-stretchability relationship of polymers with different biaxial extension conjugated side chains<sup>[35]</sup>

### 2. 3 纳米限域效应

纳米限域效应是指在弹性体基质中,共轭聚

合物通过相分离形成纳米限域原纤维结构的现象<sup>[36]</sup>。纳米限域效应涉及在纳米尺度上限制聚合

物链的运动,通过将共轭聚合物嵌入弹性体基质中形成一维纳米结构来实现<sup>[37]</sup>。研究发现,适当的弹性基体材料将共轭聚合物限制到纳米尺度,基于尺寸效应和界面效应,限制聚合物大尺寸晶体生成,增强无定型区域的聚合物分子链动力学,从而对共轭聚合物的物理性能产生显著影响,即降低模量、玻璃化转变温度,提高聚合物的韧性。此外,弹性体基质提供了必要的机械弹性和能量耗散机制,使材料能够承受高应变而不会断裂<sup>[38]</sup>。

美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[39]</sup>研究团队率先采用将聚合物 poly(2,5-bis(2-octyldodecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-alt-thieno[3,2-b]thiophen)(DPPT-TT)与SEBS共混形成纳米纤维网络结构,SEBS的柔性链段使整个体系的柔性增加,纳米限域效应使聚合物链动力学增强,分子链

可在拉伸过程中更自由地调整构象,消耗能量,提高拉伸性能。在弹性体基质中形成纳米限域共轭聚合物原纤维结构,可增强电荷传输性能,提高电荷载流子迁移率,提升拉伸性至100%应变。2022年,美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[40]</sup>研究团队使用发光聚合物 SuperYellow(SY)与软弹性体聚氨酯(PU)共混,利用纳米限域效应,提高了SY膜的拉伸性。

#### 2.4 分子量效应

聚合物的分子量对聚合物的拉伸性能具有重要影响。通常存在一个临界缠结分子量,高于该分子量时,断裂应变和韧性增加,缠结的聚合物链形成无序区域,导致较大的塑性变形<sup>[41-45]</sup>(图7)。同时,电荷载流子迁移率在临界缠结分子量附近达到峰值,此时薄膜具有适中的结晶度和良好的域间连续性<sup>[46]</sup>。

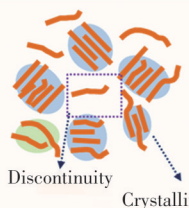
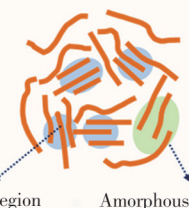
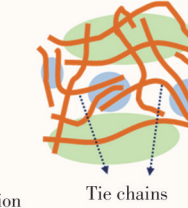
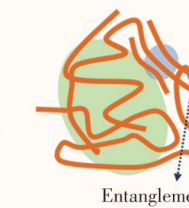
Molecular weight	8 kg/mol	39 kg/mol	88 kg/mol	>100 kg/mol
Schematic microstructure				
Film features	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively high crystallinity</li> <li>Low continuity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Medium crystallinity</li> <li>Medium continuity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively low crystallinity</li> <li>High continuity</li> <li>Tie chains</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively low crystallinity</li> <li>High continuity</li> <li>Entanglement</li> </ul>
Mechanical properties	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively low modulus</li> <li>Very low COS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively low modulus</li> <li>Low COS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively high modulus</li> <li>Medium COS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relatively lowest modulus</li> <li>Relatively high COS</li> </ul>
Electrical properties	Low mobility	Medium mobility	High mobility	Low mobility

图7 微观结构示意图及其机械和电气性能与分子量的关系<sup>[45]</sup>

Fig.7 Schematic diagram of microstructure and the relationship between the molecular weight and its mechanical and electrical properties<sup>[45]</sup>

中国科学院化学所刘云圻<sup>[47]</sup>研究团队通过改变聚合反应时间来调控聚合物的分子量,合成了不同分子量的 indacenodithiophene(IDT)共聚物。分子量的变化影响聚合物的聚集态结构和分子间相互作用,进而影响其光电性能。高分子量的聚合物(如IDT-2T-H)在溶液中的聚集行为较弱,光致发光(PL)光谱随浓度变化较小,这是因为高分子量导致聚合物链间相互作用相对较弱,链的运动受限,不易形成有序聚集。在薄膜状态下,IDT-2T-H具有较低的相对结晶度和较小的结晶相干长度,意味着其结晶域较小且结构更无序。这使得分子链在拉伸过程中更容易发生形变,从而提

高了材料的柔韧性和拉伸性能。同时,高分子量聚合物的分子链更长,缠结程度更高,为电荷传输提供了更多的路径,有助于提高电荷迁移率。

美国加州大学 Lipomi<sup>[48]</sup>研究团队探究了不同分子量( $M_n$ )的聚(3-己基噻吩)(P3HT)的形态结构与力学特性,当分子量超过链缠结的临界值( $M_c$ )时,聚合物在溶液状态下的粘度会显著升高。在固态条件下,分子链能够通过长链相互连接,增强聚合物的应变承受能力。具体来说,分子量不超过  $25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  的P3HT表现出脆性断裂特性,其断裂伸长率低于30%。而对于分子量较高的P3HT( $90 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $110 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),通过调整分子

链的取向,可以实现接近300%的断裂伸长率。

## 2.5 “掺杂”策略

在这里,“掺杂”不同于无机半导体中的离子掺杂,是一个广义的概念,指在有机半导体材料中引入其他物质(如弹性体、交联剂、增塑剂等)来改变材料的物理和化学性质,从而提高其拉伸性能。

### 2.5.1 与弹性体共混

在维持共轭聚合物化学结构不变的情况下,通过将共轭聚合物与弹性体聚合物混合,可以显著减小薄膜的刚度,改善共轭聚合物的力学性能。例如,美国宾夕法尼亚州立大学于存江<sup>[49]</sup>等研究团队通过改变SEBS与P3HT的质量比来调控薄膜的拉伸性能。由于SEBS在甲苯中的溶解度高于P3HT,P3HT倾向于先沉淀,SEBS因表面张力效应形成分散在P3HT中的孤立域,从而形成具有网状结构的双相体系。这种独特的微观结构使得复合薄膜在拉伸时,SEBS相能够承受大部分应变,而P3HT相在纳米尺度上呈现网状结构,能够比纯P3HT薄膜承受更大的应变,从而实现了良好的机械拉伸性。在复合薄膜中,P3HT分子间的堆积等相互作用影响其电荷传输性能,而SEBS的弹性特性及其与P3HT的相互作用有助于在拉伸过程中保持分子结构的相对稳定性,避免裂纹的产生。

中国科学院化学所郭云龙<sup>[50]</sup>研究团队运用物理化学相互作用来实现对材料性能的调控,PM6和SEBS的表面能相似,根据“相似相溶”原理,它们倾向于发生链缠结,形成纳米级互穿网络结构,为复合薄膜提供弹性。Y6分子表面能较高,会分散在聚合物网络中并倾向于组装成小簇。SEBS弹性体能够分布在PM6和Y6域的界面周围,并与PM6聚合物部分缠结,有效耗散界面应力,抑制裂纹扩展,从而提高复合薄膜的机械性能,使其具备拉伸性。

### 2.5.2 交联剂

交联剂可以限制聚合物链或小分子的重排,“冻结”初始形态并形成稳定薄膜。实现交联的一般方法是可将交联基团连接到共轭聚合物的给体或受体上。常用的交联单元包括溴、乙烯基、丙烯酸酯、叠氮化物和氧烷基团,它们可以在紫外线照射或热退火时被激活。例如,美国加州大学Fréchet<sup>[51]</sup>研究团队开发了光交联溴功能化共聚物2-bromo-3-(6-bromohexyl) thiophene and 2-bromo-3-

hexylthiophene,制备了光交联溴功能化P3HT-Br:PCBM共混物。可光交联的P3HT-Br共聚物能够通过光交联固定优化后的纳米形态,防止发生宏观相分离,从而提高了薄膜的热稳定性,影响其在拉伸过程中的性能表现。在体异质结(BHJ)器件中,P3HT-Br5和P3HT-Br10器件的性能略高于P3HT器件,而P3HT-Br20器件的功率效率略有下降。这表明,适量的溴取代基(如5%和10%)在一定程度上不影响共聚物的电子性能和太阳能电池性能,但过高的溴含量(如20%)可能会对性能产生一定的负面影响。

类似地,华中科技大学邵明<sup>[52]</sup>研究团队将含有叠氮基团的光交联小分子2,6-bis(4-azidobenzylidene)cyclohexanone(BAC)作为交联单元,通过紫外光(约254 nm)照射使BAC与聚合物给体PM6发生交联反应。BAC分子通过化学键连接在PM6聚合物的烷基侧链上,形成三维交联网络结构。这种交联网络结构限制了聚合物链的运动,使得活性层薄膜在受到外力时能够更好地保持结构完整性,从而提高了材料的机械性能和稳定性。然而,当交联剂浓度过高或交联时间过长时,过度的交联会导致聚合物链的运动受到过度限制,使得薄膜变得刚性,失去了一定的柔韧性和拉伸性。

### 2.5.3 增塑剂

增塑剂是一种能够增加聚合物材料柔韧性和可塑性的添加剂,其作用机制主要是通过插入聚合物链之间,减少聚合物链间的相互作用力,从而提高聚合物链的运动能力,使材料在受到外力时更容易变形而不断裂,进而提高材料的拉伸性能<sup>[53-55]</sup>。常见的增塑剂包括Triton X(曲拉通)、BPE(双酚A聚氧乙烯醚)、邻苯二甲酸酯类(如DOP、DBP)和磷酸酯类(如TCP)等。针对不同的主体材料和应用需求,增塑剂的添加质量比例大约在1%~30%之间。

韩国首尔大学Park<sup>[53]</sup>研究团队在本征可拉伸有机发光二极管的制备中,为了提高有机发光层(IS-EML)和空穴传输层(IS-HTL)的拉伸性能,分别在其制备过程中加入了小分子非离子表面活性剂Triton X作为增塑剂。从分子结构上看,增塑剂Triton X的添加量为1%(质量分数),其分子中的疏水和亲水部分与SY分子或PEDOT:PSS分子相互作用,破坏了原本紧密的链间堆积结构,使分子链更容易移动和变形。例如,在IS-EML中,



Triton X 减少了聚合物链间的相互作用,使聚合物链的构象从卷曲变为线性,形成了有利于拉伸的纤维状结构,从而提高了拉伸性能。在 IS-HTL 中, Triton X 防止了 PEDOT 和 PSS 之间的强静电相互作用,诱导相分离,形成了有利于机械拉伸的 PEDOT 富域纳米纤维结构,改变了 PEDOT 链的构象,使其从卷曲(苯型)变为线性(醌型),提高了电荷传输性能和拉伸性能。

### 3 本征可拉伸有机半导体在光电器件中的应用

本征可拉伸有机半导体常用于制备各种本征可拉伸有机光电器件,其中具有代表性的器件类型为有机晶体管、有机太阳能电池、有机电致发光器件和有机光电探测器<sup>[56-59]</sup>。本章节总结了本征可拉伸有机半导体在以上器件中的应用,展示了其在未来可拉伸和可穿戴电子器件领域的发展前景。

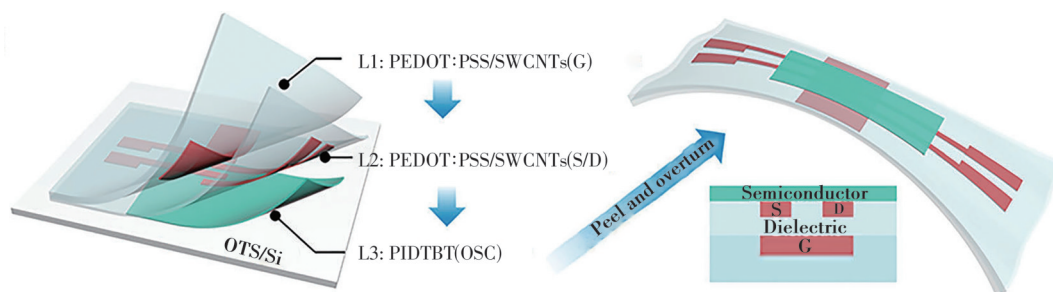


图 8 本征可拉伸晶体管型气体传感器的制造和结构示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of the fabrication and structure of an intrinsically stretchable transistor type gas sensor<sup>[60]</sup>

中国科学院化学所刘云圻<sup>[61]</sup>研究团队合成了 pyridal[1,2,3]triazole-thiophene co-structure (PTCO) 聚合物,是具有全共轭平面结构和 N-H、N-S 和 F-S 非共价相互作用的聚合物半导体材料,能够在薄膜状态下提供应力耗散位点。在平行于电荷传输方向拉伸时,器件能保持较好的迁移率,如 PPT-4 和 PPT-5 的迁移率在初始状态分别为  $0.20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在 100% 应变下分别降至  $0.10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,性能保留超过 50%。在垂直拉伸方向,性能下降明显,100% 拉伸时迁移率下降约一个数量级。由于其优异的拉伸性能,制备的 OFET 器件可以应用于可穿戴电子设备中,如智能衣物、健康监测设备等。

#### 3.1 本征可拉伸有机场效应晶体管 (OFET)

本征可拉伸 OFET 可以检测化学、生物物质、响应力、热、光和其他物理信号,并且通过压阻、压电、光电信号转换的物理效应,在可穿戴设备、物联网、机器人等领域具有重要的应用前景<sup>[6]</sup>。

东北师范大学刘益春<sup>[60]</sup>研究团队采用近非晶聚合物半导体 PIDTBT 作为敏感材料,制备了本征可拉伸管型气体传感器(图 8),器件在 30% 应变下进行 2 000 次循环拉伸测试后,显示了良好的稳定性和重复性。当拉伸应变从 0% 增加到 90% 时,晶体管的漏极电流和迁移率仅呈现出微弱的下降,这充分展示了 PIDTBT 的近无定形结构和链内主导传输模式在拉伸应变下对保持电学稳定性的优势。PIDTBT 基 OFET 器件对多种气体(如 TMA、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等)展现出优异的响应性能,且在不同拉伸状态下,其气体响应几乎不受影响,具有应变不敏感的特性,因此该 OFET 器件可以用于制备可穿戴的电子皮肤,用于实时监测人体皮肤或呼吸气体中的生物标志物。

#### 3.2 本征可拉伸有机发光二极管 (OLED)

构建本征可拉伸有机发光二极管的一个关键方面是半导体层的设计<sup>[62]</sup>。美国斯坦福大学鲍哲南<sup>[40]</sup>研究团队通过将发光聚合物 SuperYellow (SY) 与软弹性体聚氨酯 (PU) 共混,制备的 OLED 器件在 15 V 电压下可达到约  $7\,450 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  的最大亮度,能在 100% 应变下保持均匀发光,且经过多次拉伸循环后亮度保持在原始值的 85% 以上,具有良好的机械柔韧性和耐久性。中国科学院化学所郭云龙<sup>[63]</sup>研究团队也通过将高分子量的苯乙烯-乙烯基 (L-SY-PPV) 与聚丙烯腈 (PAN) 混合,形成了一种自组装的三维穿透纳米网络结构。他们制备的本征可拉伸 PLEDs 在未拉伸时,具有较低的开启电压 (6.5 V) 和较高的电流效率 ( $2.35 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ ),以及较好的外量

子效率(0.69%)。在实验环境为25℃、相对湿度为40%~60%,拉伸至30%时,器件仍能保持最大亮度的54%,显示出优异的拉伸性能和稳定性。

美国芝加哥大学王思泓<sup>[64]</sup>研究团队将柔性线性烷基链引入热激活延迟荧光(TADF)聚合物主链中,设计并合成了一系列具有不同烷基链长度的聚合物。这种设计使聚合物在保持高效电致发光(EL)性能的同时,显著提高了机械拉伸性。在拉伸过程中,完全可拉伸的OLED器件实现了3.3%的外量子效率(EQE),4.75V的低开启电压,以及在60%拉伸应变下保持超过50%的原始EQE和亮度。

### 3.3 本征可拉伸有机太阳能电池(OPV)

有机太阳能电池的活性层大部分由刚性的 $\pi$ 共轭聚合物链组成,并且具有高度聚集的状态,这类材料有利于电荷的传输,但材料的机械拉伸性较差<sup>[65]</sup>。为了适应下一代可拉伸电子器件的应用场景,需要制备高效以及高机械性能的有机太阳能电池。

华中科技大学邵明<sup>[66]</sup>研究团队选用噻吩-烷烃-噻吩(TAT)作为共轭断裂连接体构建二聚受体,通过调节连接位点和卤素取代,设计合成四种新型二聚受体,实现了“中心对中心”构象,促进分子堆积和电荷传输。合成了由PM6与不同二聚受体共混的活性层,克服了传统受体效率和拉伸

性难以兼顾的问题。其中,二聚受体FDY-m-TAT的分子结构使共混膜弹性模量降低,分子柔韧性增强。其分子尺寸较大且与PM6及自身存在链缠结,形成更坚固的共混膜,使PM6:FDY-m-TAT共混膜的裂纹起始应变达18.23%,远高于PM6:Y6的8.50%。本征可拉伸OPV中,基于PM6:FDY-m-TAT的器件初始PCE为14.29%,应变约20%时PCE保持80%,性能优于基于PM6:Y6的器件。

太原科技大学崔智华<sup>[67]</sup>研究团队通过在活性层间引入共聚物,平衡了器件的拉伸性和光伏性能。研究人员设计合成了新型双极共聚物PM6-b-PYSe作为供受体D18和BTP-eC9之间的中间层,该共聚物兼具光伏特性,具有良好的空穴和电子迁移率,为提高柔性OSCs综合性能提供了新思路。共聚物PM6-b-PYSe作为中间层能够分流受体BTP-eC9的渗透,优化D18/BTP-eC9共混物的相分离,使活性层形成较小尺寸的相分离结构,减少大尺寸相分离导致的应力集中,活性层的裂纹起始应变从9.67%提升至17.69%。制备的器件PCE为15.37%,经过4000次拉伸后仍能保持初始PCE的80%以上。表1和表2总结了基于各种拉伸策略的本征可拉伸有机半导体材料和相应器件的性能。

表1 利用分子结构设计策略的可拉伸薄膜和器件的性能特点

Tab. 1 Performance characteristics of stretchable films and devices based on molecular structure design strategies

分子结构设计策略	本征可拉伸材料	聚合物薄膜最大拉伸度	器件类型	器件最大拉伸度	器件最佳性能	循环拉伸次数	参考文献
共轭断裂间隔单元	DPP	100%	OFET	100%	迁移率保持77%(平行) 迁移率保持48%(垂直)	100次	[25]
共轭断裂间隔单元	PYTS	21.64%	OPV	/	PCE:14.68%	350次	[68]
共轭断裂间隔单元	HBSPs	100%	OFET	100%	迁移率保持93%	200次	[24]
共轭断裂间隔单元	PDKCD	125%	OLED	60%	EQE:3.3%	100次	[64]
动态非共价交联	DPP	110%	OTFT	100%	迁移率保持60%(平行) 迁移率保持74%(垂直)	100次	[22]
动态非共价交联	DPP	100%	OFET	100%	/	500次	[27]
三元共混	DPP	100%	OFET	100%	迁移率保持100%	1000次	[28]
三元共混	PTzBI-oF:PYIT	59%	OPV	/	迁移率保持80%	/	[31]
三元共混	PM6:PYF-IT:PNDI	110%	OPV	/	PCE:15.48%	3000次	[70]
三元共混	DPP	100%	FET	100%	迁移率保持99.8%	800次	[71]
几何设计	P(DPP-BT)	110%	OFET	100%	迁移率保持74%(平行) 迁移率保持71%(垂直)	1000次	[32]
侧链引入氢键基团	DPP	/	FET	/	迁移率保持69%	/	[34]
侧链引入氢键基团	聚芳基苄	25%	PLED	25%	迁移率无显著变化	/	[72]
双轴延伸共轭侧链	PBDT	100%	OFET	100%	迁移率保持31%(平行) 迁移率保持35%(垂直)	1000次	[35]

表 2 利用“掺杂”策略的可拉伸薄膜和器件的性能特点

Tab. 2 The performance characteristics of stretchable films and devices using the “doping” strategy

“掺杂” 材料	本征可拉 伸材料	聚合物薄膜 最大拉伸度	器件 类型	器件最大 拉伸度	最佳 性能	循环拉伸 次数	参考 文献
弹性体 SEBS	PM6:Y6	100%	ISOPDs	100%	探测率: $10^{12}$ Jones	1 000 次	[50]
弹性体 SEBS	PM6:PYFT-o	1000%	OSCs	1000%	PCE: 10% 红色 $1\ 731\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	500 次	[73]
弹性体 SEBS	SP-red、 SP-green、PFO	100%	PLED	100%	绿色 $1\ 807\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 蓝色 $2\ 167\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	1 000 次	[74]
弹性体 SEBS	DPPT-TT	100%	TFT	200%	迁移率保持 42%	100 次	[39]
弹性体 SEBS	SBSPy-n	806%	OLED	54%	$3\ 274\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 低工作电压: <5 V,	/	[75]
弹性体 SEBS	PDPP-TT	620%	OTFT	100%	高开关电流比: $10^5$	1 000 次	[76]
弹性体 SEBS	DPP-DTT	620%	ISNVaT	100%	超低能耗: 15 aJ	1 000 次	[77]
弹性体 PU	SY	200%	APLED	100%	$7\ 450\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	100 次	[40]
交联单元 Br	P3HT-Br	200%	OSCs	120%	迁移率保持 67%	500 次	[51]
交联单元 BAC	PM6:Y6	18%	OSCs	18%	迁移率保持 64%	1 000 次	[52]
小分子受体 PYFTVT 和 PYFTET	PM6	10.5%	OSCs	10.5%	PCE: 8.27%	100 次	[78]
小分子受体 MYBO	PBET-TF	80%	OSCs	50%	PCE: 12.93%	/	[79]
增塑剂 Triton X	SY	/	OLED	80%	$4\ 400\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	200 次	[53]
增塑剂 BPE	DPP	77%	OFET	77%	/	/	[54]

### 3.4 本征可拉伸有机光电探测器(OPD)

OPD在可拉伸电子领域也有重要应用,用于检测光信号并转化为电信号。中国科学院化学所郭云龙<sup>[50]</sup>研究团队为突破现有瓶颈,提出了一种光活性层用于高性能近红外本征可拉伸有机光电二极管(NIR-ISOPDs)。这种光活性层由聚合物给体PM6、小分子受体Y6和SEBS弹性体组成,利用“相似相溶”原理将SEBS弹性体与PM6形成纳米级互穿网络,通过合理设计和优化各组分的比例和相互作用分散界面应力并抑制裂纹扩展。所制备的NIR-ISOPDs基于SMAE光活性层,在40%应变下经历1 000次拉伸循环后,光电流与探测率仅轻微下降(<10%),机械稳定性优异,实现了优异的弹性和光电性能。可拉伸OPD具有从可见光到近红外的宽光谱响应,最大拉伸度达到100%。

## 4 总结与展望

有机半导体的拉伸机制主要归功于精心设计的分子结构和多组分策略。通过在聚合物主链中引入柔性间隔基团,可以降低材料的刚性,同时保持 $\pi$ - $\pi$ 共轭骨架的连续性。此外,侧链工程,如引入氢键功能化侧链,不仅增强了链间的相互作用,还提高了材料的拉伸性能。纳米限域效应和合理的分子量控制也是实现高拉伸性的关键因素。对于有机场效应晶体管(OFET),例如,PDPP4T-T-Pd(II)基OFET展示了高达 $9.1\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的迁移率<sup>[80]</sup>,并且在100%应变下仍能保持超过50%的性

能。在有机太阳能电池(OPV)方面,PM6:FDY-m-TAT体系在50%应变下仍能保持80%的初始光电转换效率<sup>[66]</sup>。至于有机发光二极管,SuperYellow与聚氨酯共混的OLED在100%应变下仍能保持超过85%的初始亮度<sup>[40]</sup>。在可拉伸储能装置方面,一种含有丁二腈和锂盐的丙烯酸单体构建的锂离子电池(LIBs),可在高达1200%的应变下仍然为LED供电<sup>[81]</sup>。这些性能指标表明,本征可拉伸有机半导体在实际应用中具有巨大的潜力。

然而,当前研究仍面临两大挑战:其一,长期循环稳定性不足。多数材料在超过500次拉伸循环后性能显著下降,分子链的动态重构机制尚未完全明晰;其二,同时获得高迁移率与高拉伸性之间的矛盾。高结晶度虽有利于电荷传输但限制分子链运动,导致材料在极端应变下易产生裂纹。此外,现有研究多聚焦于单一环境下的性能测试,缺乏对复杂环境(如湿度、温度波动、生物体液)适配性的系统评估。这些挑战需要进一步的基础研究和技术创新来克服。可拉伸器件的开发是个系统工程,除了有源层材料的优化,衬底、电极、封装材料以及物理厚度和几何形态等各因素的协同配合也至关重要。未来的研究需要综合考虑这些因素的相互作用,以实现系统集成和整体器件性能的提升。

未来的研究方向将集中在深入理解有机半导体的拉伸机制,开发新的分子设计策略,以及优化多组分体系。通过引入新型官能团和调整分子构型,可以进一步提升材料的拉伸性能和电荷载流

子迁移率。此外,通过共混、交联等技术制备的复合材料将有助于实现更高的机械稳定性和电学性能。随着跨学科合作的加强,结合材料科学、电子工程和生物医学等领域的知识,将推动本征可拉伸有机半导体的创新应用,为智能电子设备的发

展提供坚实的材料基础。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250106>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHAO Z Y, LIU K, LIU Y W, *et al.* Intrinsically flexible displays: key materials and devices [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2022, 9(6): nwac090.
- [ 2 ] ZOU S J, SHEN Y, XIE F M, *et al.* Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(3): 788-820.
- [ 3 ] WANG X F, LU X H, LIU B, *et al.* Flexible energy-storage devices: design consideration and recent progress [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(28): 4763-4782.
- [ 4 ] KOO J H, KIM D C, SHIM H J, *et al.* Flexible and stretchable smart display: materials, fabrication, device design, and system integration [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(35): 1801834.
- [ 5 ] 吴马佳奇, 张驰, 王伟高, 等. 基于中性层技术提升柔性 OLED 弯曲可靠性研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 701-716.  
WU M J Q, ZHANG C, WANG W G, *et al.* Research progress on improving bending reliability of flexible OLED based on neutral layer technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 701-716. (in Chinese)
- [ 6 ] DAI Y H, HU H W, WANG M, *et al.* Stretchable transistors and functional circuits for human-integrated electronics [J]. *Nat. Electron.*, 2021, 4(1): 17-29.
- [ 7 ] SHEN Z Q, ZHANG Z L, ZHANG N B, *et al.* High-stretchability, ultralow-hysteresis conductingpolymer hydrogel strain sensors for soft machines [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(32): 2203650.
- [ 8 ] WU Z X, YANG X, WU J. Conductive hydrogel- and organohydrogel-based stretchable sensors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(2): 2128-2144.
- [ 9 ] HUANG J M, LU Z, HE J Q, *et al.* Intrinsically stretchable, semi-transparent organic photovoltaics with high efficiency and mechanical robustness *via* a full-solution process [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(3): 1251-1263.
- [ 10 ] LIU D J, ZHU P C, ZHANG F K, *et al.* Intrinsically stretchable polymer semiconductor based electronic skin for multiple perceptions of force, temperature, and visible light [J]. *Nano Res*, 2023, 16(1): 1196-1204.
- [ 11 ] LU Y Y, YANG G, WANG S Q, *et al.* Stretchable graphene-hydrogel interfaces for wearable and implantable bioelectronics [J]. *Nat. Electron.*, 2024, 7(1): 51-65.
- [ 12 ] LEE J W, LEE H G, OH E S, *et al.* Rigid-and soft-block-copolymerized conjugated polymers enable high-performance intrinsically stretchable organic solar cells [J]. *Joule*, 2024, 8(1): 204-223.
- [ 13 ] ZAMARAYEVA A M, OSTFELD A E, WANG M, *et al.* Flexible and stretchable power sources for wearable electronics [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(6): e1602051.
- [ 14 ] LEE J W, SUN C, LEE J, *et al.* Design of star-shaped trimer acceptors for high-performance (efficiency > 19%), photo-stable, and mechanically robust organic solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2024, 14(8): 2303872.
- [ 15 ] KONG M, VONG M H, KWAK M, *et al.* Ambient printing of native oxides for ultrathin transparent flexible circuit boards [J]. *Science*, 2024, 385(6710): 731-737.
- [ 16 ] JANG S Y, CHO M, KIM H, *et al.* Dynamically reconfigurable shape-morphing and tactile display *via* hydraulically coupled mergeable and splittable PVC gel actuator [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(39): eadq2024.
- [ 17 ] CHOI M, BAE S R, HU L, *et al.* Full-color active-matrix organic light-emitting diode display on human skin based on a large-area MoS<sub>2</sub> backplane [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(28): eabb5898.
- [ 18 ] CHOI M, PARK Y J, SHARMA B K, *et al.* Flexible active-matrix organic light-emitting diode display enabled by MoS<sub>2</sub> thin-film transistor [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(4): eaas8721.
- [ 19 ] 杨楨林, 费纯纯, 成程, 等. 柔性有机发光二极管柔性电极薄膜的研究进展 [J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 238-256.

- YANG Z L, FEI C C, CHENG C, *et al.* Review of flexible electrode film for flexible organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(2): 238-256. (in Chinese)
- [ 20 ] HUANG L T, TANG D P, YANG Z. Flexible electronic materials and devices toward portable immunoassays [J]. *FlexMat*, 2024, 1(1): 59-78.
- [ 21 ] JAVEY A, GUO J, WANG Q, *et al.* Ballistic carbon nanotube field-effect transistors [J]. *Nature*, 2003, 424(6949): 654-657.
- [ 22 ] OH J Y, RONDEAU-GAGNÉ S, CHIU Y C, *et al.* Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors [J]. *Nature*, 2016, 539(7629): 411-415.
- [ 23 ] KIM D C, SHIM H J, LEE W, *et al.* Material-based approaches for the fabrication of stretchable electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(15): 1902743.
- [ 24 ] ZHAO Y, ZHAO X K, ZANG Y P, *et al.* Conjugation-break spacers in semiconducting polymers: impact on polymer processability and charge transport properties [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2048-2053.
- [ 25 ] MUN J, WANG G J N, OH J Y, *et al.* Effect of nonconjugated spacers on mechanical properties of semiconducting polymers for stretchable transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(43): 1804222.
- [ 26 ] ZHOU Z Q, LUO N, CUI T Q, *et al.* Pre-encapsulation of hyperbranched polymers toward intrinsically stretchable semiconductors with good ductility and carrier mobility [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(19): 2313312.
- [ 27 ] YUE H G, WANG Y, LUO S C, *et al.* *In situ* continuous hydrogen-bonded engineering for intrinsically stretchable and healable high-mobility polymer semiconductors [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(40): eadq0171.
- [ 28 ] MUN J, OCHIAI Y, WANG W C, *et al.* A design strategy for high mobility stretchable polymer semiconductors [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3572.
- [ 29 ] LIU Y, WANG F F, CHEN J H, *et al.* Improved transistor performance of isoindigo-based conjugated polymers by chemically blending strongly electron-deficient units with low content to optimize crystal structure [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 370-378.
- [ 30 ] DU Y C, YAO H B, GALUSKA L, *et al.* Side-chain engineering to optimize the charge transport properties of isoindigo-based random terpolymers for high-performance organic field-effect transistors [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(12): 4765-4775.
- [ 31 ] YANG W Y, LUO X A, LI M K, *et al.* Achieving efficient intrinsically stretchable organic photovoltaics with a conjugated and elastomeric dual-network morphology [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2025, 15(6): 2403259.
- [ 32 ] ZHU M L, SHAO Z H, LI Y F, *et al.* Molecular-scale geometric design: zigzag-structured intrinsically stretchable polymer semiconductors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(40): 27429-27442.
- [ 33 ] ZHANG S, ALESADI A, MASON G T, *et al.* Molecular origin of strain-induced chain alignment in PDPP-based semiconducting polymeric thin films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(21): 2100161.
- [ 34 ] GASPERINI A, WANG G J N, MOLINA-LOPEZ F, *et al.* Characterization of hydrogen bonding formation and breaking in semiconducting polymers under mechanical strain [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2476-2486.
- [ 35 ] HUANG Y W, LIN Y C, YEN H C, *et al.* High mobility preservation of near amorphous conjugated polymers in the stretched states enabled by biaxially-extended conjugated side-chain design [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(17): 7370-7382.
- [ 36 ] GROMMET A B, FELLER M, KLAJN R. Chemical reactivity under nanoconfinement [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(4): 256-271.
- [ 37 ] WORDSWORTH J, BENEDETTI T M, SOMERVILLE S V, *et al.* The influence of nanoconfinement on electrocatalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(28): e202200755.
- [ 38 ] ZHENG Y Q, BAO Z N. Molecularly designed and nanoconfined polymer electronic materials for skin-like electronics [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2024, 10(12): 2188-2199.
- [ 39 ] XU J, WANG S H, WANG G J N, *et al.* Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect [J]. *Science*, 2017, 355(6320): 59-64.
- [ 40 ] ZHANG Z T, WANG W C, JIANG Y W, *et al.* High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution [J]. *Nature*, 2022, 603(7902): 624-630.
- [ 41 ] KOCH F P V, RIVNAY J, FOSTER S, *et al.* The impact of molecular weight on microstructure and charge transport in semicrystalline polymer semiconductors-poly(3-hexylthiophene), a model study [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38:

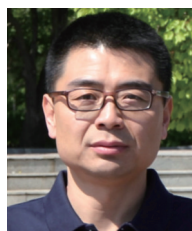
- 1978-1989.
- [42] KLINE R J, MCGEHEE M D, KADNIKOVA E N, *et al.* Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(18): 1519-1522.
- [43] NAHID M M, MATSIDIK R, WELFORD A, *et al.* Unconventional molecular weight dependence of charge transport in the high mobility n-type semiconducting polymer P(NDI2OD-T2) [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(9): 1604744.
- [44] ZEN A, PFLAUM J, HIRSCHMANN S, *et al.* Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14(8): 757-764.
- [45] PEI D D, WANG Z L, PENG Z X, *et al.* Impact of molecular weight on the mechanical and electrical properties of a high-mobility diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymer [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(11): 4490-4500.
- [46] ZHANG W L, MILNER S T, GOMEZ E D. Nematic order imposes molecular weight effect on charge transport in conjugated polymers [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2018, 4(3): 413-421.
- [47] WEI X F, WEN W, SHI W K, *et al.* Intrinsically stretchable light-emitting polymer semiconductors with high charge mobility through micro-crystalline aggregation-limited morphology [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(10): 2310558.
- [48] RODRIQUEZ D, KIM J H, ROOT S E, *et al.* Comparison of methods for determining the mechanical properties of semiconducting polymer films for stretchable electronics [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10): 8855-8862.
- [49] GUAN Y S, THUKRAL A, ZHANG S, *et al.* Air/water interfacial assembled rubbery semiconducting nanofilm for fully rubbery integrated electronics [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(38): eabb3656.
- [50] QIN M C, BIAN Y S, WANG C Y, *et al.* Intrinsically stretchable organic photodiodes for faint near-infrared light detection and extendable cryptographic imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(40): 2403770.
- [51] KIM B J, MIYAMOTO Y, MA B W, *et al.* Photocrosslinkable polythiophenes for efficient, thermally stable, organic photovoltaics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(14): 2273-2281.
- [52] WANG Z Y, ZHANG D, XU M C, *et al.* Intrinsically stretchable organic solar cells with simultaneously improved mechanical robustness and morphological stability enabled by a universal crosslinking strategy [J]. *Small*, 2022, 18(26): 2201589.
- [53] KIM J H, PARK J W. Intrinsically stretchable organic light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(9): eabd9715.
- [54] SELIVANOVA M, ZHANG S, BILLET B, *et al.* Branched polyethylene as a plasticizing additive to modulate the mechanical properties of  $\pi$ -conjugated polymers [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7870-7877.
- [55] SAVAGATRUP S, CHAN E, RENTERIA-GARCIA S M, *et al.* Plasticization of PEDOT:PSS by common additives for mechanically robust organic solar cells and wearable sensors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(3): 427-436.
- [56] NI M J, ZHUO Z Q, ZHENG Y Y, *et al.* High-efficiency intrinsically thermoplastic semiconducting polymer with excellent strain-tolerance capacity for flexible ultra-deep-blue polymer light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(8): 2411547.
- [57] YAO L Q, QIN Y, LI X C, *et al.* High-efficiency stretchable organic light-emitting diodes based on ultra-flexible printed embedded metal composite electrodes [J]. *InfoMat*, 2023, 5(5): e12410.
- [58] ZHUO Z Q, NI M J, YU N N, *et al.* Intrinsically stretchable fully  $\pi$ -conjugated polymer film *via* fluid conjugated molecular external-plasticizing for flexible light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 7990.
- [59] LU L L, LIU X, GU P Z, *et al.* Stretchable all-gel organic electrochemical transistors [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 3831.
- [60] ZHAO G D, SUN J, ZHANG M X, *et al.* Highly strain-stable intrinsically stretchable olfactory sensors for imperceptible health monitoring [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(29): 2302974.
- [61] CHEN J Y, ZHU M L, SHAO M C, *et al.* Molecular design of multifunctional integrated polymer semiconductors with intrinsic stretchability, high mobility, and intense luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(4): 2305987.
- [62] ZHANG H Y, JIA S X, YIN D, *et al.* Challenges and opportunities of stretchable electroluminescent devices and displays [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(11): 2400358.
- [63] LIU Y W, ZHU M L, SUN J Z, *et al.* A self-assembled 3D penetrating nanonetwork for high-performance intrinsically stretchable polymer light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(27): 2201844.
- [64] LIU W, ZHANG C, ALESSANDRI R, *et al.* High-efficiency stretchable light-emitting polymers from thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2023, 22(6): 737-745.
- [65] 王振业. 高效本征可拉伸有机太阳能电池的制备及性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.  
WANG Z Y. *Fabrication and Properties Studies of High Efficiency Intrinsically Stretchable Organic Solar Cells* [D].

- Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022. (in Chinese)
- [ 66 ] DING Y F, MEMON W A, ZHANG D, *et al.* Dimerized acceptors with conjugate-break linker enable highly efficient and mechanically robust organic solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(22): e202403139.
- [ 67 ] ZHANG D L, WU Y, YAN C Q, *et al.* Simultaneously improving stretchability and efficiency of flexible organic solar cells by incorporating a copolymer interlayer in active layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(46): 2407681.
- [ 68 ] GENENE Z, LEE J W, LEE S W, *et al.* Polymer acceptors with flexible spacers afford efficient and mechanically robust all-polymer solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(6): 2107361.
- [ 69 ] ZHOU K K, XIAN K H, MA R J, *et al.* Correlating miscibility, mechanical parameters, and stability of ternary polymer blends for high-performance solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(11): 5052-5064.
- [ 70 ] LIN Y C, HUANG Y W, HUNG C C, *et al.* Backbone engineering of diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers through random terpolymerization for improved mobility-stretchability property [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(45): 50648-50659.
- [ 71 ] BAI L B, HAN Y M, SUN C, *et al.* Unveiling the effects of interchain hydrogen bonds on solution gelation and mechanical properties of diarylfluorene-based semiconductor polymers [J]. *Research*, 2020, 2020: 3405826.
- [ 72 ] LI S M, GAO M Y, ZHOU K K, *et al.* Achieving record-high stretchability and mechanical stability in organic photovoltaic blends with a dilute-absorber strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(8): 2307278.
- [ 73 ] JEONG M W, MA J H, SHIN J S, *et al.* Intrinsically stretchable three primary light-emitting films enabled by elastomer blend for polymer light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(25): eadh1504.
- [ 74 ] LI X C, YAO L Q, SONG W, *et al.* Intrinsically stretchable electroluminescent elastomers with self-confinement effect for highly efficient non-blended stretchable OLEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(2): e202213749.
- [ 75 ] LIU K, WANG C Y, LIU B W, *et al.* Low-voltage intrinsically stretchable organic transistor amplifiers for ultrasensitive electrophysiological signal detection [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(5): 2207006.
- [ 76 ] WANG C Y, BIAN Y S, LIU K, *et al.* Strain-insensitive viscoelastic perovskite film for intrinsically stretchable neuro-morphic vision-adaptive transistors [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 3123.
- [ 77 ] QIN F, LI G P, LIU Y, *et al.* Conjugated versus nonconjugated polymerized small-molecule acceptors. photovoltaic response and mechanical properties [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(11): 4733-4745.
- [ 78 ] LEE J W, OH E S, LEE S, *et al.* Strain-induced power output enhancement in intrinsically stretchable organic solar cells [J]. *Joule*, 2025, 9(2): 101792.
- [ 79 ] YANG Y Z, LIU Z T, CHEN L L, *et al.* Conjugated semiconducting polymer with thymine groups in the side chains: charge mobility enhancement and application for selective field-effect transistor sensors toward CO and H<sub>2</sub>S [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(5): 1800-1807.
- [ 80 ] WANG S, HE J X, LI Q G, *et al.* Highly elastic energy storage device based on intrinsically super-stretchable polymer lithium-ion conductor with high conductivity [J]. *Fundam. Res.*, 2024, 4(1): 140-146.



王金硕(2002-),女,山东曲阜人,硕士研究生,2024年于聊城大学获得学士学位,主要从事柔性有机场效应晶体管的研究。

E-mail: wangjs24@mails.jlu.edu.cn



刘宇(1975-),男,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2004年于吉林大学获得博士学位,主要从事高性能的蓝光、白光材料、新型磷光材料的设计、合成及相应器件的制备。

E-mail: yuliu@jlu.edu.cn



银达(1989-),男,吉林公主岭人,博士,副教授,硕士生导师,2017年于吉林大学获得博士学位,主要从事柔性可拉伸有机光电器件的研究。

E-mail: dayin@jlu.edu.cn