

光响应聚合物驱动表面微结构的动态重构机理

武博语¹ 吴 静¹ 陈佳英¹ 陈 领¹ 杨玉照^{1,2*} 冯登崇^{1,2*} 袁中柯^{1,2} 陈旭东^{1,2,3}

(¹广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(²化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心 揭阳 515200)

(³中山大学化学学院 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室及
广东省高性能有机聚合物光电功能薄膜工程技术研究中心 广州 510275)

摘 要 光响应聚合物驱动的表面微结构, 作为可动态重构的智能微纳结构体系, 凭借其非接触式调控、可大面积扩展制备等优势, 成为微纳加工领域的研究热点. 本综述系统梳理了该领域的研究进展, 并对2类核心表面微结构形成机理进行了阐明与比较; 一是马兰戈尼流主导的流体质量迁移机理, 由表面张力梯度驱动聚合物链定向流动, 实现纳米级高精度图案复刻, 进而揭示了表面张力、掩膜周期、自由体积与溶剂介导策略对微结构的多维度调控规律; 二是模量差(梯度交联)的固体力学失稳机理, 通过构建局部模量失配, 驱动应力释放诱导力学屈曲, 进行微米级大形变与复杂有序表面微结构的制备. 在此基础上进一步总结了上述体系在光学加密、柔性电子领域的前沿应用, 最后对现存的精度瓶颈、多刺激协同调控等问题进行了展望.

关键词 光响应聚合物; 表面微结构; 马兰戈尼流动; 模量差; 多刺激响应

Dynamic Reconfiguration Mechanism of Surface Microstructures Driven by Photoresponsive Polymers

Bo-yu Wu¹, Jing Wu¹, Jia-ying Chen¹, Ling Chen¹, Yu-zhao Yang^{1,2*}, Deng-chong Feng^{1,2*},
Zhong-ke Yuan^{1,2}, Xu-dong Chen^{1,2,3}

(¹School of Light Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(²Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemicals, Jieyang Branch Center, Jieyang 515200)

(³Key Laboratory of Polymer Composites and Functional Materials of the Ministry of Education, and Guangdong Engineering Technology Research Center for High-Performance Organic Polymer Optoelectronic Functional Films, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Surface microstructures driven by photoresponsive polymers, as dynamically reconfigurable intelligent micro/nanostructured systems, have emerged as a prominent research hotspot in the field of micro/nanomanufacturing, benefiting from their unique advantages including noncontact manipulation, large-area scalable fabrication and high spatiotemporal resolution. This review systematically summarizes the recent research advances in this thriving field and elaborates as well as systematically compares two core formation mechanisms of surface microstructures. The first is the fluid mass transport mechanism dominated by Marangoni flow, where surface tension gradients drive the directional migration of polymer chains to achieve nanoscale high-fidelity pattern replication. The multidimensional regulation laws of microstructures governed by key factors including surface tension, photomask periodicity, free volume and solvent-mediated strategies are comprehensively revealed. The second refers to the solid mechanical instability mechanism originating from modulus mismatch (gradient crosslinking). By constructing localized modulus mismatch in polymer films, stress relaxation is triggered to

induce mechanical buckling, enabling the facile fabrication of microscale large-deformation and complex ordered surface microstructures. On this basis, the state-of-the-art applications of such photoresponsive surface microstructure systems in cutting-edge fields including optical encryption, flexible electronics are further recapitulated. Finally, the existing challenges such as precision bottlenecks and multi-stimulus synergistic regulation are prospected, offering valuable insights for the future development of this promising research area.

Keywords Photoresponsive polymers; Surface microstructures; Marangoni flow; Modulus mismatch; Multi-stimulus responsiveness

引用: 武博语, 吴静, 陈佳英, 陈领, 杨玉照, 冯登崇, 袁中柯, 陈旭东. 光响应聚合物驱动表面微结构的动态重构机理. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26172.

Citation: Wu, B. Y.; Wu, J.; Chen, J. Y.; Chen, L.; Yang, Y. Z.; Feng, D. C.; Yuan, Z. K.; Chen, X. D. Dynamic reconfiguration mechanism of surface microstructures driven by photoresponsive polymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26172.

在自然界中, 表面形貌是一种广泛存在的拓扑微结构: 从人类皮肤的纹理, 树叶的脉络结构, 到山脉的地质起伏, 这类自发形成的起伏结构不仅是生物与自然体系适应环境的演化结果, 更赋予了体系独特的机械适配、界面调控与功能响应能力. 受此启发, 研究者们开始探索人工合成材料体系的表面微结构, 尝试复刻天然微结构的优异特性, 开发新型的功能微纳材料. 1998年, Bowden等^[1,2]在《Nature》发表开创性工作, 首次发现弹性聚合物基底上的金属薄膜可在应力下自发形成有序表面微结构, 揭示了“自上而下”制备策略可为大面积、低成本功能结构的构筑提供全新路径. 在此基础上, 研究者们进一步将刺激响应单元引入聚合物体系, 开发出可对外界信号进行动态响应的智能表面微结构材料, 其中光响应聚合物体系凭借非接触、远程可控和时空分辨率高等优势, 成为了该领域的研究热点. 光响应聚合物可通过在分子链中引入偶氮苯等光活性单元, 在光照下发生可逆的顺反异构等物理化学转变, 进而实现对材料内应力、模量、表面能的精准调控^[4].

光敏聚合物经光调控形成表面微结构的核心机制可归纳为两大体系, 其一为马兰戈尼流(Marangoni flow)驱动的定向质量迁移体系, 以光诱导的界面表面张力梯度为驱动力, 引发聚合物链发生宏观定向输运. 马兰戈尼流驱动图案化即在紫外光经掩模选择性照射聚合物薄膜后, 曝光区域发生光化学反应导致表面能升高, 形成空间分布的表面张力梯度; 当链段运动被温度或溶剂作用充分触发时, 聚合物熔体由低表面张力的未曝光区向高表面张力的曝光区定向流动, 最终形成峰谷交替的表面浮雕微结构^[22]; 其二为改变模量差来制备表面微结构的力学屈曲体系, 通过光致交联反应构建空间模量梯度, 利用薄膜屈曲不稳定性实现表面微结构

制备. 当薄膜所受压应力超过临界屈曲应力时, 体系通过表面微结构起伏释放多余的应变能, 形成正弦、矩形、迷宫和六边形等有序微结构^[23,24]. 其中, 正弦型是最为典型的一类表面微结构, 其波长 λ 与振幅 A 可由能量最小化推导得到:

$$\lambda = 2\pi h \left[\frac{E_f(1-\nu_s^2)}{3E_s(1-\nu_f^2)} \right]^{1/3} \quad (1)$$

其中 h 为薄膜厚度(m), E_f 、 E_s 分别为薄膜与基底杨氏模量(Pa), ν_f 、 ν_s 为泊松比. 该公式揭示模量比、膜厚是调控周期的核心变量, 为实验设计提供定量依据.

尽管该领域已经取得了丰富的研究成果, 相关的材料体系、制备技术与应用场景得到了极大的拓展, 但目前针对光响应聚合物驱动的表面微结构的系统性梳理仍有待完善. 因此, 本综述从微结构的构筑机理出发, 系统梳理了光响应表面微结构的制备体系、形成过程、多刺激协同响应设计的最新研究进展, 以及其前沿应用场景, 总结了领域现存的问题, 并对未来的研究方向进行了展望.

1 掩模曝光聚合物表面微结构的制备及机理

通过光响应聚合物构筑定向表面微结构已成为微纳光学、功能表面等领域的研究热点. 该技术首先通过掩模曝光使曝光区的光响应分子发生光诱导化学反应或结构变化, 在薄膜表面预定义出周期性的局部理化性质分布或梯度, 再经热退火或溶剂显影激活聚合物链段运动能力, 诱导定向质量迁移或宏观形变, 最终形成按需调控的定制化规整表面微结构, 其制备示意图见图1. 然而该体系中光诱导阶段的体积变化本质、显影过程的凸起/凹陷调控机理,

以及微结构特征参数的关键影响因素尚不明晰. 近期的相关研究逐步揭示了其内在机制. 根据驱动机制的差异, 掩模曝光制备的表面微结构可分为马兰

戈尼流主导的质量迁移型与改变模量差制备表面微结构的固体力学失稳型两大类, 以下分别阐述.

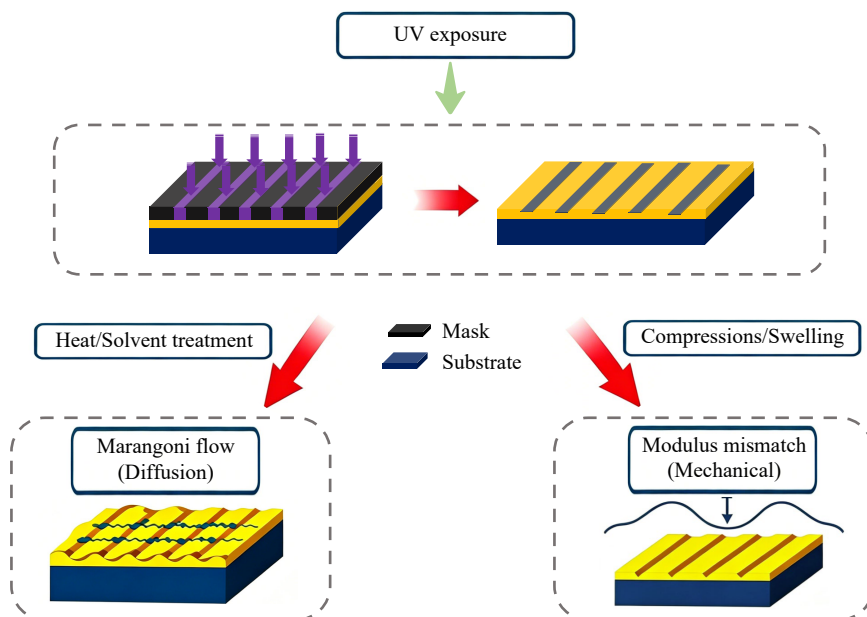


Fig. 1 Schematic illustration of two formation mechanisms for surface microstructures fabricated *via* UV mask exposure and solvent development, marangoni flow driven mass transport and modulus mismatch-induced mechanical instability.

1.1 马兰戈尼流主导的质量迁移

在光敏聚合物光控表面微结构体系中, 马兰戈尼效应被认为是体系表面聚物流动的核心驱动力, 该机制与改变模量差的制备机制在物理本质上存在区别, 具体对比见 1.3 节. 马兰戈尼效应是指气-液界面的表面张力梯度驱动界面流体自发发生定向输运的物理现象. 该机制驱动形成的表面微结构以纳米至亚微米级的表面起伏为典型特征. 光控聚苯乙烯(PS)马兰戈尼流体系是最早被系统研究的体系. 在 2012 年, Ellison 团队^[73]通过“光诱导脱氢-热显影”的方式进行了表面微结构的制备(图 2a). 在光诱导阶段, 紫外光照射引发 PS 主链脱氢反应, 在聚合物主链上生成双键结构(图 2b), 使曝光区表面能升高. 此时 PS 表面具有与光掩模一致的特定表面能空间分布, 在常温下聚合物处于玻璃态, 薄膜保持平整并未形成宏观的凸起/凹陷. 当加热 PS 至玻璃化转变温度(T_g)以上时, 聚合物发生熔融流动, 在马兰戈尼效应驱动下, 未曝光区的低表面能聚合物链段向高表面能的曝光区迁移, 使总体表面能降低, 因而可以形成曝光区凸起、未曝光区凹陷的微结构.

从上述案例可以发现, 马兰戈尼效应驱动的表面微结构构筑, 本质是光化学诱导的表面张力梯度

与聚合物链段定向迁移多因素协同作用的结果. 因而其微结构可通过光场分布与聚合物迁移能力等多方面进行调控, 主要可以沿 4 个维度展开: (1) 表面张力梯度是马兰戈尼定向质量输运的驱动力, 其强度与空间分布直接决定聚合物迁移方向、输运速率与微结构幅值; (2) 光掩模的特征尺寸作为外场约束, 可以通过改变流动区域调控表面微结构的分辨率、轮廓特征等; (3) 聚合物体系的自由体积与链段运动能力是质量迁移发生的前提; (4) 溶剂显影则通过液相界面的拖拽效应改变聚合物流动模式, 从而形成不同模式的表面微结构. 以下将从上述 4 个维度出发, 系统梳理各关键因素对马兰戈尼流主导的表面微结构的调控规律与作用机制.

1.1.1 表面张力梯度对微结构控制

2016 年, Kim 团队^[35]的研究阐明了该体系的驱动机理, 在 365 nm 紫外光触发偶氮苯反式(*trans*)到顺式(*cis*)异构化. 研究表明, 顺式偶氮苯的表面张力显著高于反式异构体, 表面张力提升约 7 mJ/m². 由此在曝光区与非曝光区之间构建出稳定的空间表面张力梯度. 当体系温度被控制在 T_g 以下时, 材料预存了表面张力梯度, 而薄膜保持平整; 当退火至 T_g 以上, 链段运动能力被激活, 表面张力梯度驱动

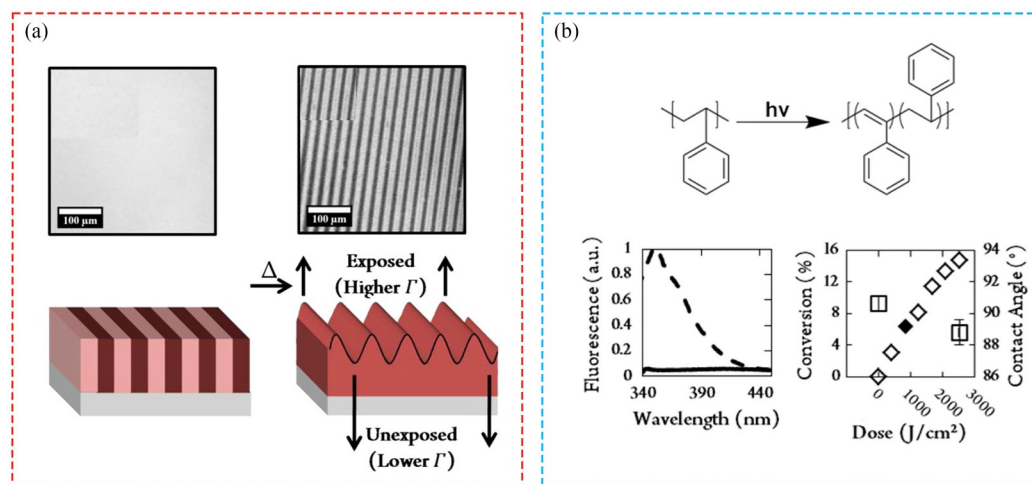


Fig. 2 (a) Schematic illustration of the “photoinduced dehydrogenation-thermal development” fabrication process; (b) Reaction scheme of UV-induced dehydrogenation of polystyrene backbones to form carbon-carbon double bonds, fluorescence spectra confirming the generation of stilbene-like dehydrogenated products, and the evolution of double bond conversion and water contact angle of polystyrene films as a function of UV exposure dose (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright (2012) American Chemical Society).

定向迁移，顺式(*cis*)态的曝光区会吸引聚物流入，表现为局部凸起(图3a)；采用不同曝光波长，可实现曝光区凹陷的相反调控(图3b)。

2020年，Kitamura等^[72]通过将光敏基团从体相剥离，保留在表层结构上，检验质量迁移的驱动力是来自体相分子机制还是界面表面张力梯度，为表面张力梯度在马兰戈尼质量迁移中的驱动作用提供了进一步的实验证据。在200 nm厚的光惰性向列相

液晶聚合物薄膜表面，通过LS法沉积2 nm厚的偶氮苯光敏聚合物(PAz)单分子层(图4a)。紫外曝光后，下方200 nm厚的光惰性薄膜发生了定向质量迁移，形成峰谷高度差41 nm的表面微结构。其振幅随光敏表层厚度近似线性增长(图4b)，当表层增至10层时，形变高度达334 nm。这一结果表明，仅需纳米级厚度的光敏表层即可驱动整个薄膜的宏观质量输运，驱动力源自表面而非体相。

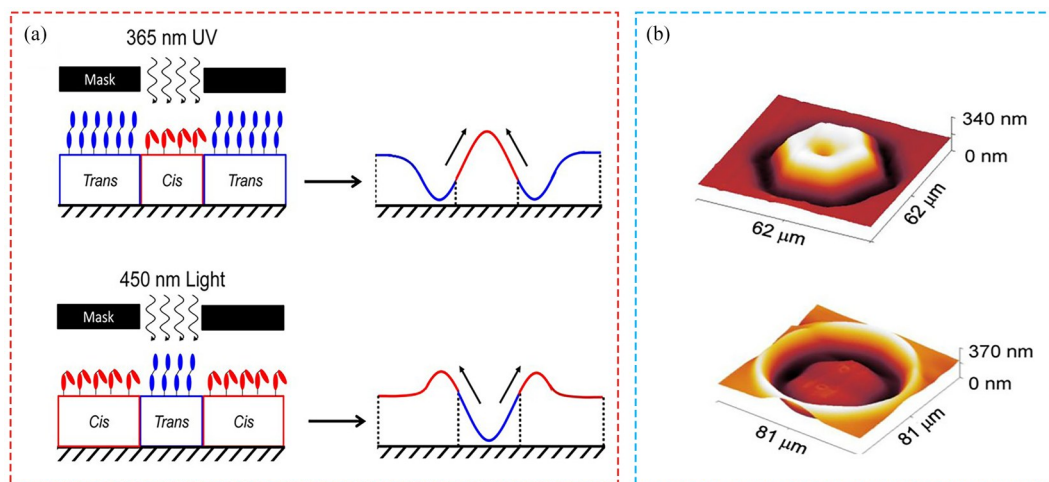


Fig. 3 (a) Two exposure sequences for light-controlled photopatterning of azobenzene polymers, demonstrating the reversible regulation of protrusions and depressions induced by Marangoni flow during the development stage; (b) Corresponding AFM morphological characterization (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright (2016) American Chemical Society).

反向实验进一步验证该结论(图4c)。在偶氮苯光敏薄膜表面覆盖1~2 nm厚的光惰性长链烷基聚合物(PC18)单分子层后，表面张力梯度的形成被阻断，紫外曝光过程中质量迁移被抑制，微结构振幅从纯PAz膜的335 nm降至30 nm，抑制率超过90%。

而洗去表面惰性层后，质量迁移能力恢复。2组实验说明光致异构诱导的表面张力梯度是马兰戈尼质量迁移的主导驱动力。同时也说明通过调控最表层的界面组成即可实现对体相微结构的高效调控。

Usgaonkar等^[39]通过紫外掩模曝光，在PS薄膜

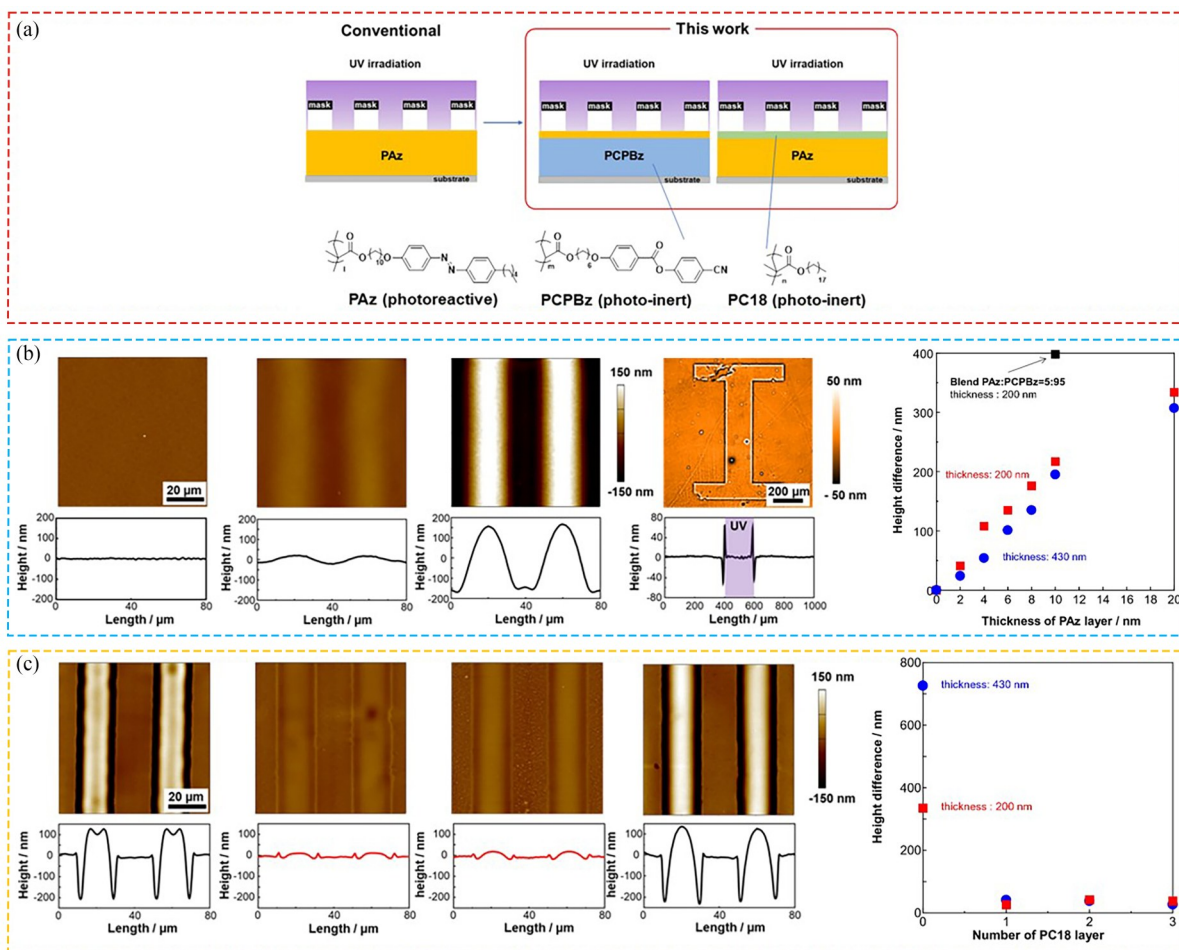


Fig. 4 (a) Cross-sectional AFM profiles of surface relief gratings induced by Marangoni flow on PCPBz films coated with 2–10 layers of azobenzene (PAz) photoresponsive skin layers; (b) Topography curves of PAz films capped with photo-inert PC18 monolayer, which blocks interfacial surface tension gradient and suppresses mass transport, verifying photoinduced surface tension gradient as the dominant driving force for Marangoni mass transfer in liquid crystalline systems; (c) AFM morphologies, height profiles and grating amplitude variation with PC18 layer number for PC18-capped PAz films; the ultra-thin inert barrier effectively blocks interfacial surface tension gradient and suppresses Marangoni mass transport, further verifying surface tension gradient as the dominant driving force (Reprinted with permission from Ref. [72]; Copyright (2020) Open Access).

表面构建了周期性表面张力梯度, 对该体系中表面微结构的衰减耗散过程进行定量研究. 研究发现, 毛细管流平效应与光反应产物的扩散是表面微结构耗散的主要控制因素. 具体来说, 毛细管流平效应是由界面曲率诱导的自发耗散行为, 对于聚合物薄膜这类二维的曲面体系, Young-Laplace 方程可简化为:

$$\Delta p = \gamma \cdot \kappa \quad (2)$$

其中, Δp 为界面两侧的压力差(Pa), γ 为聚合物-空气界面的表面张力(N/m), κ 为界面的曲率(m^{-1}). 当马兰戈尼流驱动表面微结构形成后, 聚合物与空气界面将形成 κ 空间分布, 诱导产生的 Δp 会驱动聚合物自发平整, 即毛细管流平. 另一方面, 在加热激活链段运动时, 聚合物中的光产物链段会从高浓度曝光区域向低浓度的非曝光区域迁移, 使浓度趋于一致, 该过程将减少表面张力梯度. 因此, 上述2类

核心耗散效应在与马兰戈尼流驱动的共同作用下, 使表面微结构普遍呈现“先增长、后衰减”的演化规律(图5a). 在初期, 马兰戈尼流驱动作用强于2类耗散效应总和, 使聚合物从低表面能区向高表面能区定向迁移, 微结构幅值随退火时间持续增大. 在末期, 耗散效应为主导, 微结构逐渐衰减、最终回归平整.

为了克服传统马兰戈尼图案化中微结构易自发平整的问题, 他们进一步将该机制拓展到光响应/非光响应的双层聚合物体系中^[40](图5b). 研究表明, 在顶层光响应层构建的表面张力梯度, 不仅可以驱动顶层马兰戈尼流形成表层流动, 底层聚合物将遵循流体力学边界连续条件被表层“拖曳”, 发生同方向流动. 在顶层微结构由于耗散效应回归平整后, 底层微结构的耗散由于缺少光产物扩散这一部

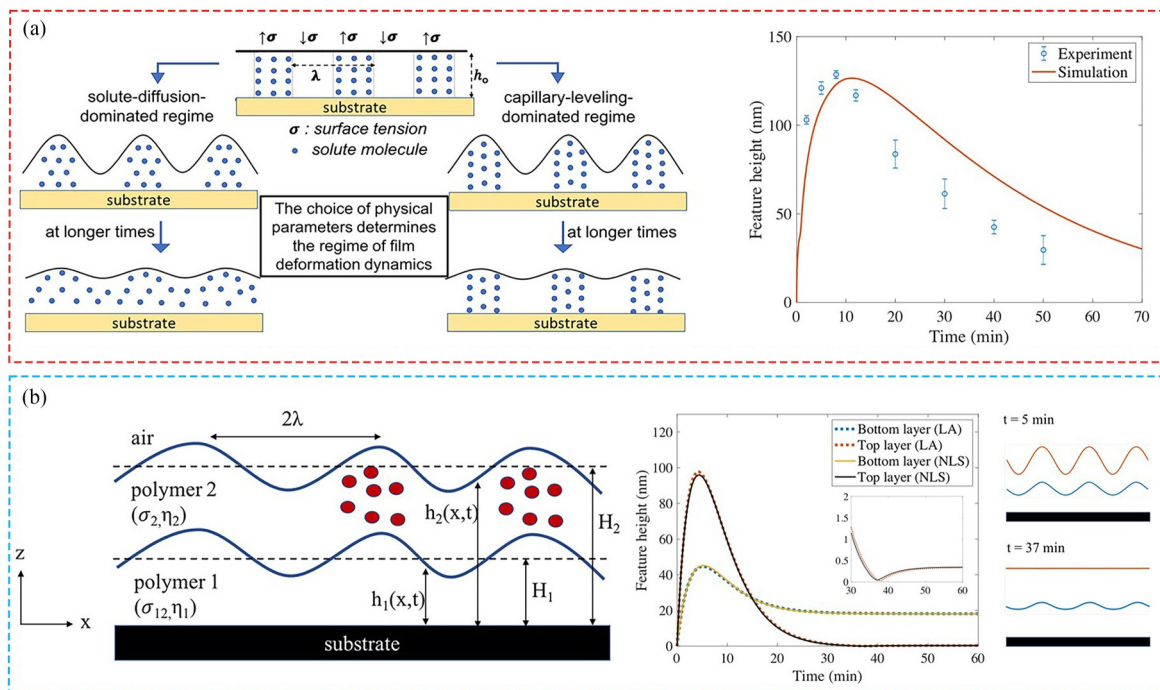


Fig. 5 (a) Schematic illustration of two dissipation-dominated regimes and representative kinetic curve of topography evolution for the single-layer polymer system (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright (2022) American Chemical Society); (b) Schematic of polymer bilayer architecture and dual-interface topography evolution behavior (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright (2023) American Chemical Society).

分, 仅由自身毛细管流平控制, 因而其衰减速率被大幅削弱, 实现了表面微结构的长期稳定.

1.1.2 掩模特征尺寸对微结构调控

在光化学马兰戈尼效应驱动的表面微结构构筑中, 随着掩膜曝光区域宽度增大, 可参与定向运输聚合物总量提升, 得以形成振幅更高的表面微结构. Ereka^[42]通过构建数理模型, 对“掩膜宽度转化为表面张力梯度”问题做了空间化建模, 揭示了掩膜几何特征与最终微结构的内在关联. 首先作者构建了基于空间位置 x 的反应速率系数 $K(x)$, 通过反正切函数模拟掩膜边界处的光强变化行为. 同时引入膜厚增加带来的光强衰减修正, 复现了“掩膜曝光区反应速率高、非曝光区反应速率近乎为零”的空间分布特征. 为进一步明确掩膜尺寸与图案微结构的定量对应关系, 作者通过多组控制变量数值模拟绘制了工艺图谱, 通过改变马兰戈尼数 (Ma)、反应速率系数 (K_0) 与掩膜曝光宽度 (w), 绘制出 $w \sim Ma$ 与 $w \sim K_0$ 2 组临界分界线, 划分出 3 类参数区间. 在分界线对应的最优参数匹配窗口内, 马兰戈尼流的输运范围与掩膜曝光区边界相符, 图案特征间距可精准复刻掩膜尺寸 (图 6a 和 6b); 若马兰戈尼数过小、或反应速率过慢, 流动会向掩膜非曝光区蔓延, 导致图案间距大于掩膜曝光宽度; 若马兰

戈尼数过大、或反应速率过快, 曝光区内反应物快速消耗会使流动范围收缩, 图案间距则小于掩膜曝光宽度 (图 6c 和 6d).

Stanley 与 Bonnacaze^[41]通过理论建模与数值模拟系统揭示了掩膜周期对马兰戈尼图案化微结构的调控规律, 并推导了该工艺的物理极限. 研究建立了耦合马兰戈尼对流、毛细作用、范德华力与物种扩散的薄膜演化模型, 针对等占空比的周期性掩膜体系, 定量分析了光掩膜周期对微结构振幅与宽高比的影响:

$$\varepsilon = \frac{h_0}{\lambda} \quad (3)$$

$$t_M = \frac{\mu \lambda^2}{h_0 \Delta \Gamma C_0} \quad (4)$$

其中, $\Delta \Gamma$ 为表面张力差系数 ($\text{N} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$), C_0 为曝光区高表面张力组分最大摩尔浓度 (mol / m^3), ε 为尺度耦合的无量纲参数, 掩膜周期为 λ (m), t_M 为马兰戈尼流的特征时间尺度 (s), h_0 为初始薄膜厚度 (m). 研究发现, 毛细管流平效应的强度与 ε^2 正相关, 因此掩膜周期 λ 越大, ε 越小, 毛细管的界面抹平作用被显著抑制, 马兰戈尼驱动力的相对占比提升, 聚合物可完成更充分的定向质量输运, 最终形成更高的表面微结构振幅与宽高比.

作者进一步明确了马兰戈尼策略的物理边界,

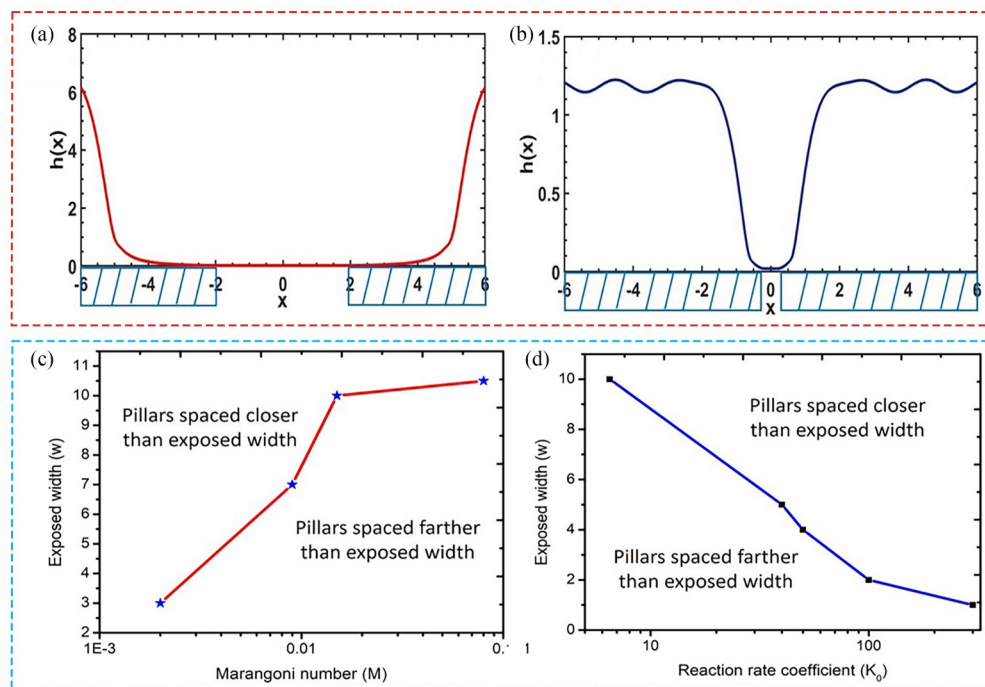


Fig. 6 (a, b) The final morphologies of the thin film at large ($w=4$) and small ($w=0.5$) exposure widths, respectively, demonstrating the modulation effect of exposure width on the height and spacing of surface microstructures; (c, d) Correspond to the w - M and w - K_0 process maps, which demarcate the parameter boundary between ideal templating and pattern mismatch, and characterize the matching behavior between photomask feature sizes and the resulting patterned structures (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright (2022) Elsevier).

当 ε 降低至临界值时,薄膜底部会触及基底,此时达到该体系下的宽高比上限.因此,通过该宽高比的理论上限再结合 $h_0 \geq 10$ nm,可估算得到掩膜周期最小下限约为50 nm.该理论解释了极小周期下结构宽高比严重衰减、难以满足工艺要求的物理本质.此外,该研究同时定义了马兰戈尼流的特征时间尺度 t_M ,用以表征表面张力梯度驱动下聚合物完成特征尺度输运的特征时间,以此作为衡量微结构演化速率、判断多过程竞争关系的基准.

针对传统光诱导马兰戈尼图案化存在需要高温触发流动、微结构模式单一等问题.Yu团队^[22]开发了基于曝光特征宽度调控的溶剂流动竞争策略,实现了在室温单次曝光下,聚合物流动迁移方向的可控切换.研究表明,在薄膜的同一区域实现输运双向可控的核心在于对 Ma 数的控制:

$$Ma = -\frac{\Delta\gamma L^2 \nabla c_{\text{trans}}}{\mu D} \quad (5)$$

式中 Ma 为马兰戈尼数, $\Delta\gamma$ 为偶氮苯基团顺反异构引发的表面能差值(N/m), L 为曝光区域的特征长度(m), ∇c_{trans} 为反式异构体的浓度梯度(m^{-1}), μ 为体系等效动力黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$), D 为光产物扩散系数(m^2/s).当 $Ma > 80$ 时,聚合物马兰戈尼流被触发,聚合物链段从低表面能反式(*trans*)区向高表面能顺式(*cis*)

区域扩散,形成顺式(*cis*)区域凸起、反式(*trans*)区域凹陷的表面微结构.当 $Ma < 80$ 时,马兰戈尼流被抑制,表面微结构由溶剂的毛细流动主导生成:将曝光后的薄膜置于溶剂蒸汽环境中进行显影时,高表面能顺式(*cis*)区使冷凝形成的溶剂液层自发向反式(*trans*)区铺展流动,流动的溶剂通过界面拖拽作用带动下方聚合物发生同向迁移,最终形成顺式(*cis*)区域凹陷、反式(*trans*)区域凸起的表面微结构.值得注意的是,马兰戈尼流动与溶剂毛细流动方向相反、相互竞争.通过调控 $\Delta\gamma$ 与 L ,使 Ma 数值分别高于或低于临界值80,可使主导流动在两者间切换,从而实现流动方向的反转,并获得不同的最终微结构.例如,通过引入液晶小分子4'-戊基-4-氰基联苯(5CB)代替偶氮苯构建掺杂体系,可以对 $\Delta\gamma$ 与 μ 进行调控,5CB一方面作为掺杂组分降低曝光后的 $\Delta\gamma$.另一方面,5CB的加入可降低聚合物的 T_g 与体系黏度,提升链段运动能力,赋予聚合物在室温下发生质量迁移的能力.研究人员通过优化掺杂含量使 Ma 处于80附近,并通过改变曝光特征尺寸 L 实现了 Ma 数以及流动方向的控制.具体而言,采用5 μm 的小宽度曝光区域时,马兰戈尼数低于临界值80,聚合物自身的马兰戈尼流无法被触发,体系以溶剂拖拽的毛细管流为主导,最终*cis*区呈现凹

陷微结构. 采用 $20\ \mu\text{m}$ 大宽度曝光区域时, 特征长度 L 使马兰戈尼数超过临界值 80, 聚合物本征的马兰戈尼流占据主导, 驱动聚合物从反式(*trans*)区向顺式(*cis*)区迁移, 最终顺式(*cis*)区呈现凸起微结构

(图 7a 和 7b). 当曝光宽度处于临界区间($10\ \mu\text{m}$)时, 2 种方向的流动同时存在, 聚合物质量向顺式(*cis*)区与反式(*trans*)区的边界处聚集, 形成边界凸起的独特微结构(图 7c).

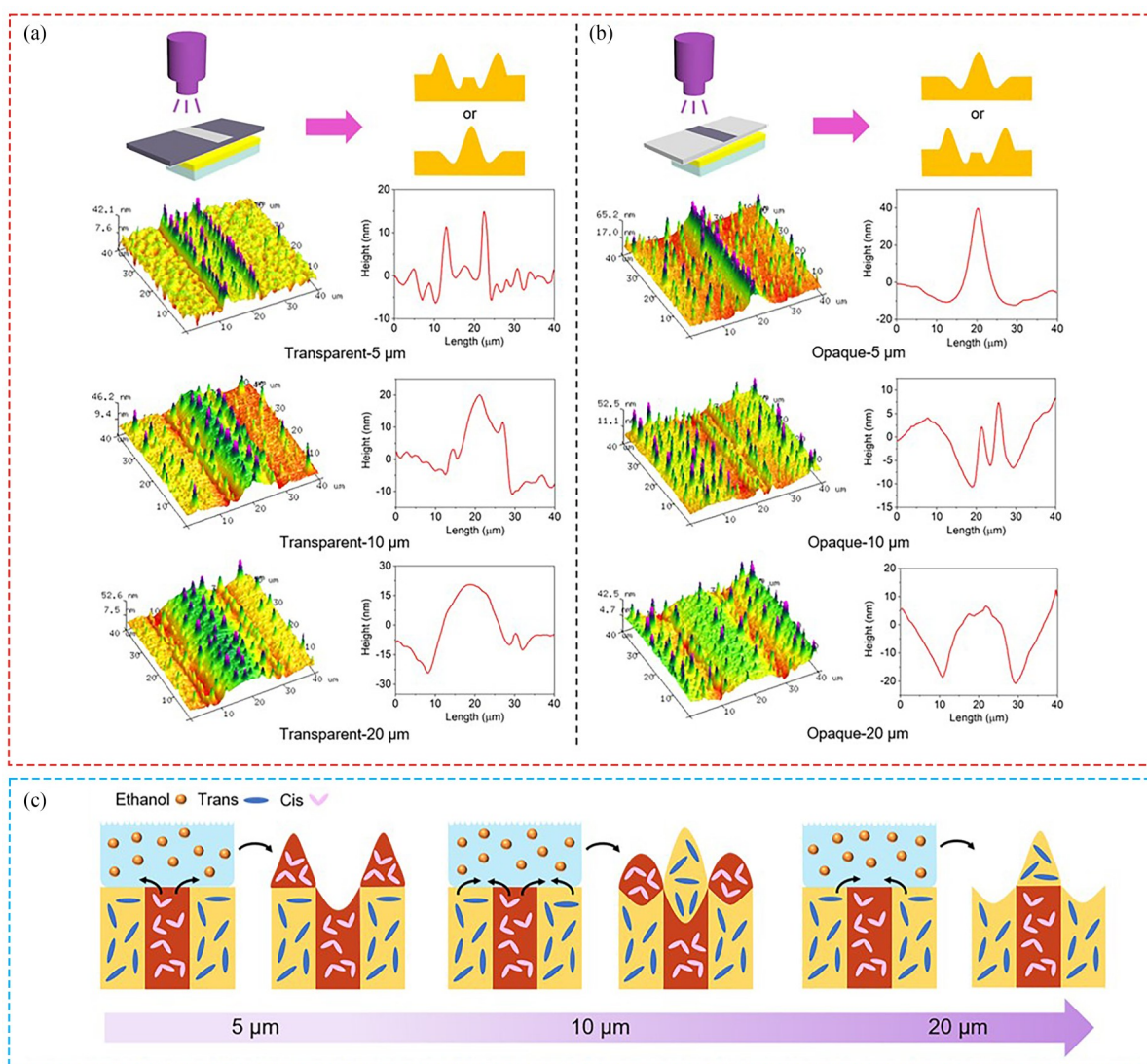
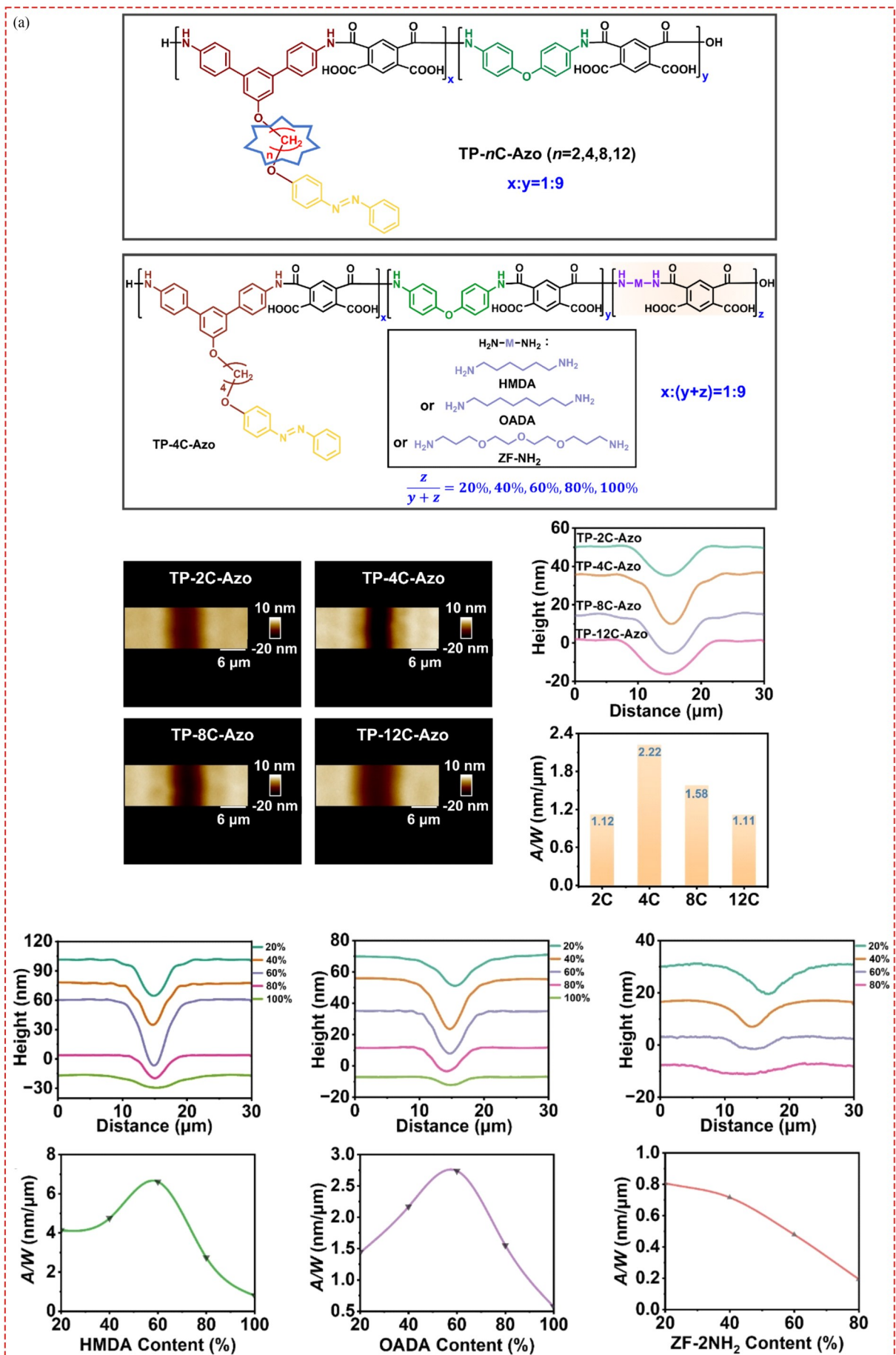


Fig. 7 (a) AFM topographies and cross-sectional profiles of surface microstructures on the thin film after single exposure through 5-, 10-, and 20- μm -wide transparent photomask stripes; (b) AFM topographies and cross-sectional profiles of surface microstructures on the thin film after single exposure through 5-, 10-, and 20- μm -wide opaque photomask stripes; (c) Schematic illustration of the mechanism whereby solvent drag flow and Marangoni flow compete to dominate the direction of mass transport with increasing feature width (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright (2024) Open Access).

1.1.3 自由体积对微结构的调控

自由体积是指聚合物体系中分子间的未占据空间, 直接决定了聚合物分子链的运动能力, 进而影响马兰戈尼流驱动的质量迁移效率与最终的微结构特征. 本团队^[68]通过分子链结构设计实现了偶氮苯聚合物体系自由体积的调控, 验证了自由体积对马兰戈尼流与表面微结构的调控作用. 该研究通过改变聚合物侧链亚甲基长度与主链柔性单体比例 2 种

方式对聚合物的自由体积进行控制. 其中, 链柔性提升会产生聚合物聚集态结构中的分子“增容效应”与“压实效应”, 二者相互竞争, 使自由体积与微结构宽高比均呈先升高后降低的变化趋势(图 8a). 当自由体积处于最优值时, 链段运动阻力适中, 马兰戈尼流可驱动物质从曝光区向非曝光区充分定向迁移, 形成最高宽高比的规整微结构; 当自由体积过低时, 分子堆积致密, 链段运动受限, 质量输运效



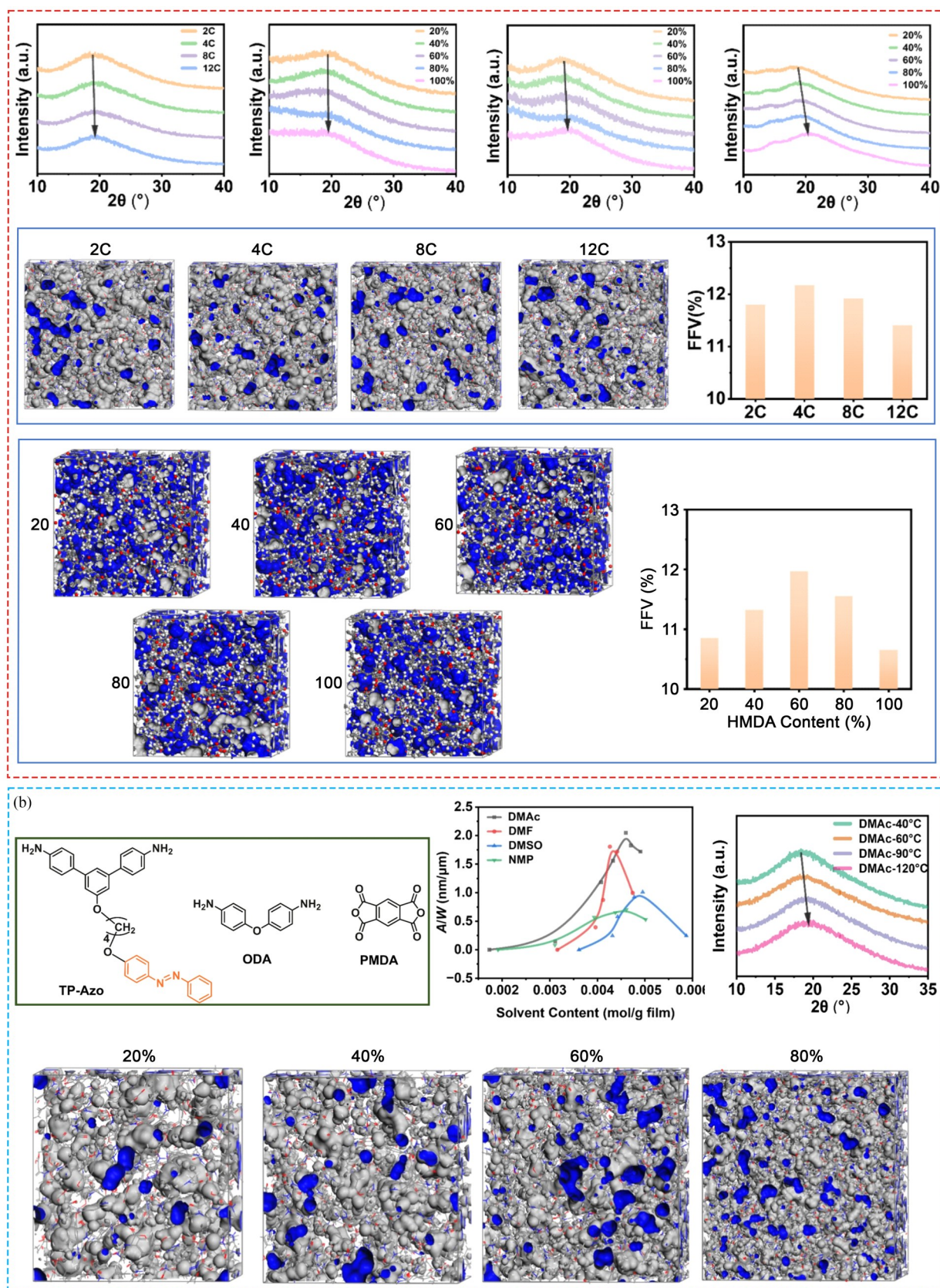


Fig. 8 (a) Surface morphology evolution under different solvent contents; systems with high solvent content (high free volume) form deeper grooves and more pronounced wrinkling morphology, while systems with low solvent content (low free volume) form shallower surface features (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright (2025) Springer Nature); (b) Schematic illustration of free volume regulation, along with the synchronous evolution of the grating aspect ratio (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright (2024) Elsevier).

率不足,微结构宽高比将显著降低,甚至无法有效形成.当链柔性过高时,柔性链可通过构象调整实现更紧密的分子间排列,即“压实效应”占据主导,自由体积不升反降,同时过度松弛的链段会加速微结构的应力松弛,无法维持稳定的高宽高比微结构.

本团队^[53]以聚酰胺酸侧链偶氮苯(PAA-Azo)体系为对象,通过改变薄膜制备过程中的热处理温度,控制退火后残留溶剂的含量,来实现体系自由体积的连续调控.研究表明溶剂分子可增大分子链间的空隙.分子动力学模拟显示,当 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂含量从20%提升至80%时,体系自由体积分数从10.31%增至14.18%;XRD结果也证实,低溶剂含量下分子堆积更致密,布拉格衍射角向高角度偏移(图8b).溶剂含量过低时,自由体积不足导致分子链运动受限,马兰戈尼流驱动的质量迁移不充分;随着溶剂含量增加,自由体积增大,链段运动能力增强,质量迁移效率提升,表面微结构的宽高比持续增大;但当溶剂含量过高(>60%)时,体系呈类液态,形成的表面微结构难以固定,宽高比反而下降.

1.1.4 溶剂显影对微结构调控

Yu团队^[21]进一步提出了“光写入+溶剂显影”的两步法策略,将光化学图案化与流体光学显影解耦,研究了另一条独立的室温微结构调控路径.该方法第一步通过掩膜选择性紫外曝光,使曝光区偶氮苯发生异构化并伴随液晶的各向同性相变,在薄膜表面构建出周期性表面能梯度与黏度分布(图9a);第二步将薄膜浸入不同的溶剂中进行显影,利用溶剂自身的马兰戈尼流通过界面拖拽作用带动下方聚合物发生定向质量迁移,最终形成表面微结构.该策略机制是溶剂拖拽,而非聚合物本征流动.由于顺式(*cis*)区表面能高于反式(*trans*)区,溶剂在聚合物表面会从高表面能的顺式(*cis*)区向低表面能反式(*trans*)区自发流动,与1.1.2节提及的热诱导马兰戈尼流方向相反.流动的溶剂通过界面剪切力拖拽处于类液态的顺式(*cis*)态聚合物同步迁移,实现顺式(*cis*)区凹陷、反式(*trans*)区凸起的反向微结构(图9b).该两步法的突出优势在于信息的隐形存储,即光写入后的潜像在空气中不可见,只有浸入特定溶剂后才会显现结构色与图案信息,这一特性使其在光学防伪领域具有独特应用价值,可实现“光写入-溶液读取”的加密防伪模式.

综上,马兰戈尼流驱动下形成的表面微结构,其核心是利用光化学诱导界面表面张力梯度驱动的

链段定向流动,该类体系的微结构演化始终是驱动效应与耗散效应动态竞争的结果.光照形成的表面张力梯度提供马兰戈尼驱动力,推动聚合物从低表面能区域向高表面能区域定向迁移,使微结构幅值持续上升.而毛细流平、光产物扩散等固有耗散效应促使微结构自发趋于平整.上述拮抗作用的强弱消长共同决定了微结构高度与长期演化过程.

经过多年发展,利用马兰戈尼流构筑微结构方面初步形成了多维度、多层次的微结构调控策略.通过调控光化学反应强度改变表面张力梯度幅值,实现对微结构振幅的连续调控.掩模的特征尺寸变化可控制表面张力梯度的空间分布,改变图案的周期、分辨率等.分子结构设计从体系自由体积改变聚合物链段运动能力,制约质量运输的效率与动力学过程.溶剂显影是除高温退火的另一选择,室温下可实现反向的质量运输.“马兰戈尼流-溶剂毛细管流”双流动竞争机制,更进一步实现了从单向流动到双向可控切换的突破,为复杂多模态表面微结构的定制化制备提供了全新路径.

1.2 构筑模量差策略的弹性形变

光控聚合物薄膜交联后,由于表层和内层吸收光强不同,导致聚合物薄膜不同区域、深度的弹性模量产生沿入射光方向的空间分布差异.当对该体系施加外力刺激时,可以诱导表面硬质薄膜的弹性屈曲(褶皱),进而形成正弦型表面微结构.与马兰戈尼流驱动质量迁移相比,该机制主要依靠内应力释放,通过力学变形成褶皱,无需聚合物发生流动,属于力学形变过程.

Jiang团队围绕光诱导模量失配的核心机制,从力场耦合^[50]、时间维度^[44]、边界调控^[32]3个方向进行了充分研究,拓展了表面微结构的调控体系与应用边界.Yan等^[50]以蒽功能化的聚氨酯弹性体为研究体系,实现高宽高比表面微结构的可控制备.该工作利用单轴预拉伸产生的横向压应力(泊松效应),结合掩膜曝光导致的空间模量分布差异,驱动表面微结构的自发形成.首先将弹性体单轴预拉伸至原长的4倍,分子链沿拉伸方向取向;随后通过条纹掩膜进行紫外曝光,曝光区蒽基团发生[4+4]环加成二聚反应,形成梯度交联网络,模量从未曝光区的26 MPa升至表层的48 MPa;最后释放预应力,弹性基底收缩过程中高模量表层发生屈曲失稳,最终得到宽高比可达2.5的正弦型表面微结构(图10b).梯度交联在曝光区与非曝光区间建立了空间模量分布,在预拉伸产生的横向压应力作用下,低模量的

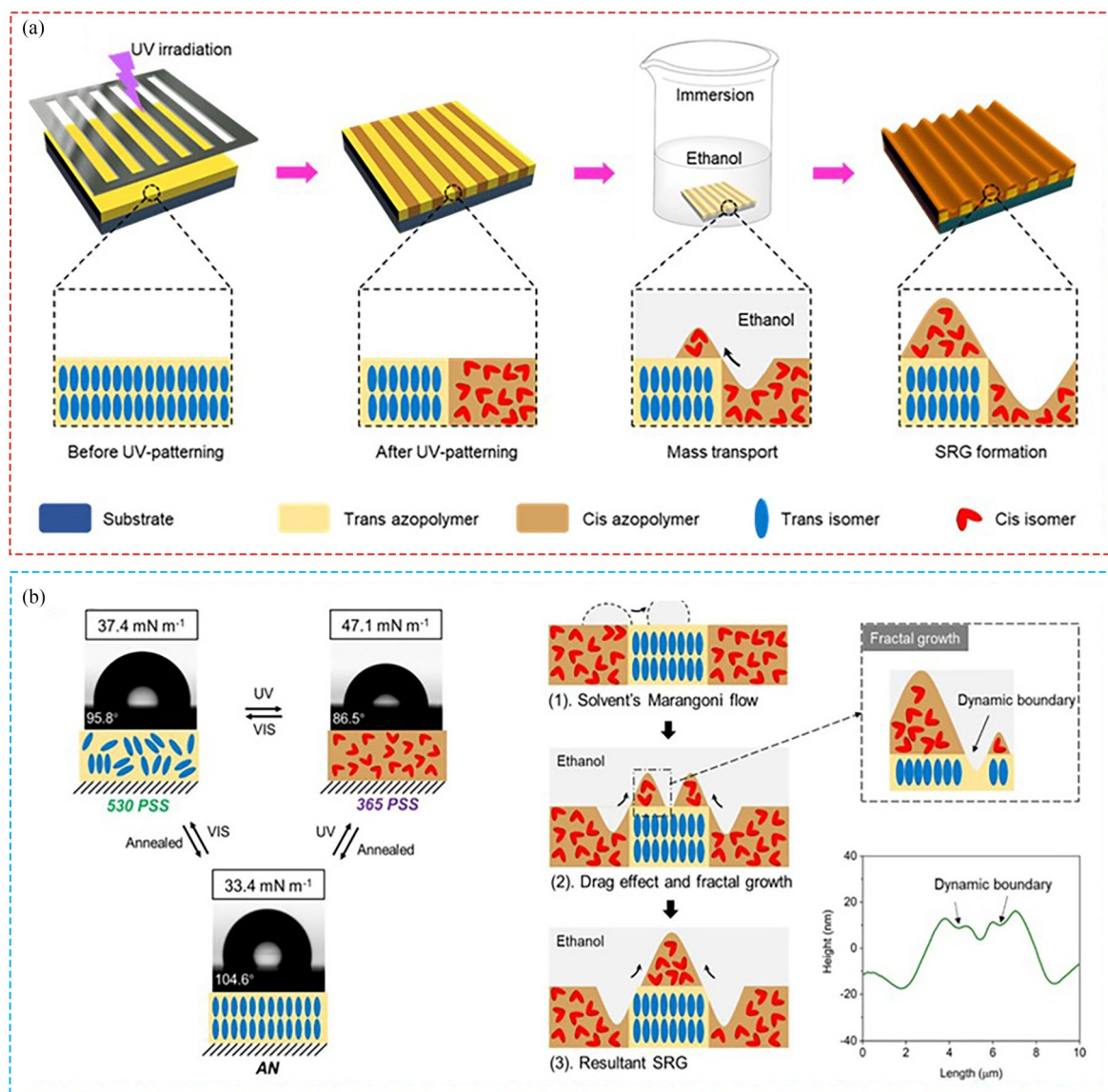


Fig. 9 (a) Mask-assisted UV patterning constructs periodic *trans-cis* isomerization latent patterns; subsequent solvent development triggers Marangoni flow, which drives directional *cis*→*trans* mass transport of the underlying azopolymer *via* interfacial drag effect; (b) The surface energy gradient, intrinsic polymer mobility, solvent-polymer matching compatibility, and immersion time collectively govern the evolution of surface morphology, ultimately yielding sinusoidal surface relief microstructures (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright (2023) American Chemical Society).

非曝光区更容易发生面外变形、向表面凸起，高模量的曝光区则相对凹陷，形成初步的表面起伏。释放预应力后，基底的弹性回缩进一步放大这一微结构，最终实现高宽高比的结构。内应力大小与分布是微结构演化的关键控制因素。

在此基础上，Zhang等^[44]将构筑的表层模量差与光控应力松弛结合，在偶氮苯交联聚合物/PDMS双层体系中构建了热/光响应的双重交联网络：(1) 热交联网络通过Diels-Alder反应形成，交联点密度低、链段自由度高；(2) 紫外光交联网络通过光化学触发的自由基偶联形成，交联点更靠近主链、密度更高。450 nm光照下，偶氮苯发生的顺反异构会带动交

联网络内链段的动态重排，加速了应力松弛过程，使聚合物表面微结构幅度随照射时间逐渐减小。由于2种交联网络的松弛速率不同，热交联区域的表面微结构先消退，紫外交联区域后消退。2种网络的松弛速率差异明显(热交联松弛时间约1.78 min，紫外交联约3.64 min)。因此照射过程中，热交联区域的微结构会先消退，紫外交联区域后消退，在特定时间段内形成图案反差。该策略可以将传统的“静态模量差”拓展为“动态速率差”，引入了时间维度的调控。通过预设信息读取的时间窗口，可实现多级信息加密与信息伪装(图10a)。

同年，Yuan等^[32]提出了光化学边界调控策略，

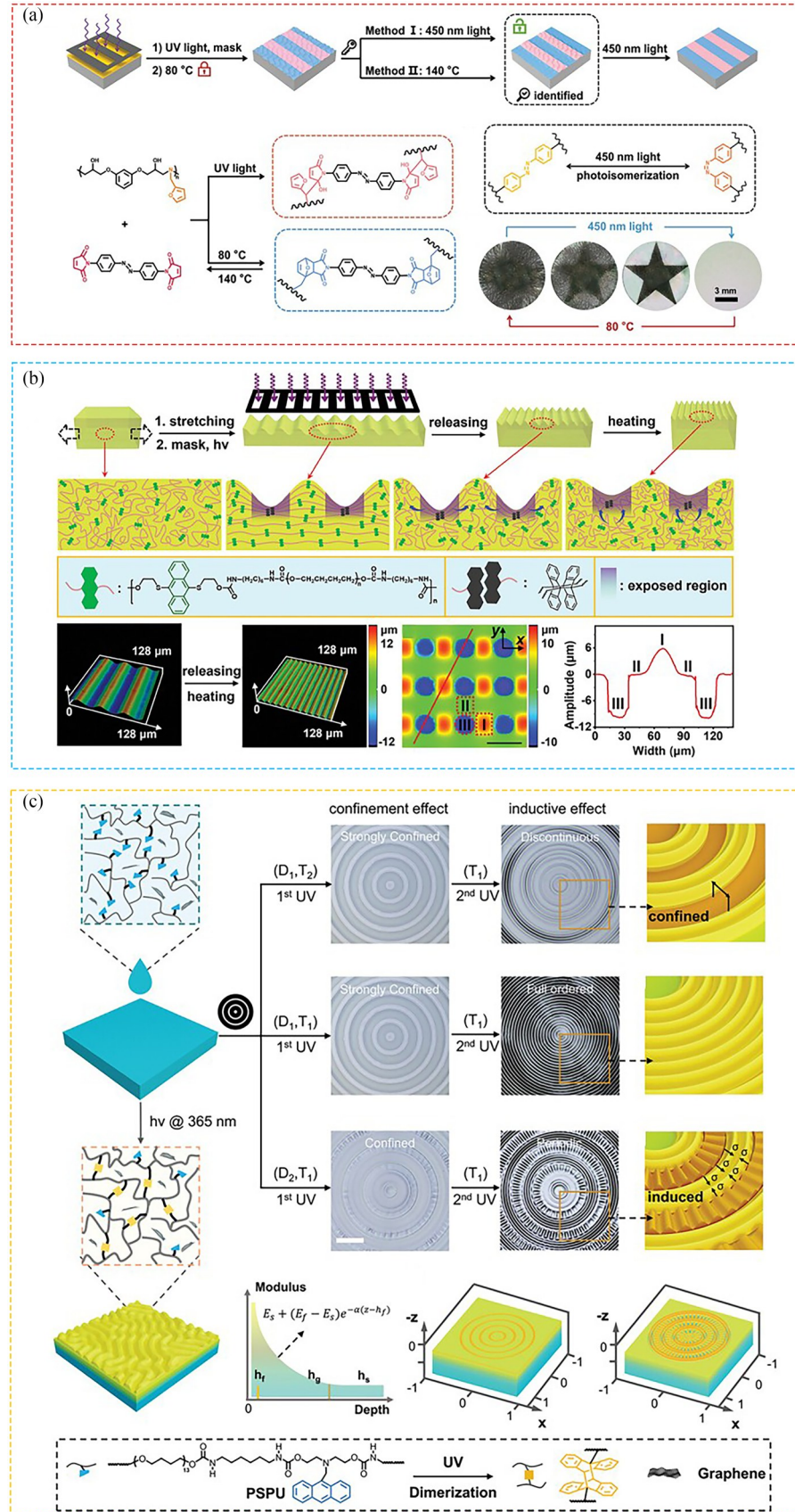


Fig. 10 (a) The process of high-aspect-ratio patterning driven by modulus mismatch under pre-stretched state (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright (2024) John Wiley and Sons); (b) The time evolution process of differential modulus mismatch coupled with light-controlled stress relaxation (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright (2023) John Wiley and Sons); (c) The process of enhanced modulus mismatch and photochemical boundary enabling arbitrary controllable patterning (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2024) John Wiley and Sons).

解决了构筑模量差制备微结构体系难以制备高精度有序图案的难题. 在含蒽的光敏聚氨酯(PSPU)薄膜中引入石墨烯, 利用石墨烯对紫外光的强吸收作用, 加大了光强沿薄膜深度方向的衰减, 使蒽的二聚交联程度沿薄膜厚度方向呈指数梯度分布, 原位形成“表层交联度高、模量高, 底层交联度低、模量低”的梯度结构, 无软基底即可发生屈曲失稳、形成微结构. 石墨烯的引入将梯度交联层厚度从 $36.4\ \mu\text{m}$ 压缩至 $11.7\ \mu\text{m}$, 微结构形成的临界应力从 $0.94\ \text{GPa}$ 降至 $0.28\ \text{GPa}$, 大幅降低了单层体系的起皱门槛. 基于分步曝光, 该工作发现并后续系统研究了2种边界效应对微结构的调控规律: (1) 曝光区域较窄时, 光化学边界对内部应力产生约束, 起

皱临界应力升高, 窄区域呈现凹陷微结构; 随着曝光宽度增大, 边界约束减弱, 微结构逐步出现并增大; (2) 第一次曝光形成的硬化边界会改变后续曝光区域的应力场分布, 诱导新生成的微结构沿边界定向排列. 通过结合这2种效应, 采用分步曝光配合不同的掩模, 即可实现从一维条纹到二维复杂有序图案的定制(图10c).

1.3 两类微结构形成策略的系统对比

马兰戈尼流驱动策略与构筑模量差制备微结构策略, 在驱动力来源与最终微结构特征均有显著差异. 马兰戈尼流机制本质上是流体力学过程, 其核心驱动力为界面表面张力梯度. 如图11(a)所示, 光照在聚合物薄膜表面构建出空间分布的表面能差

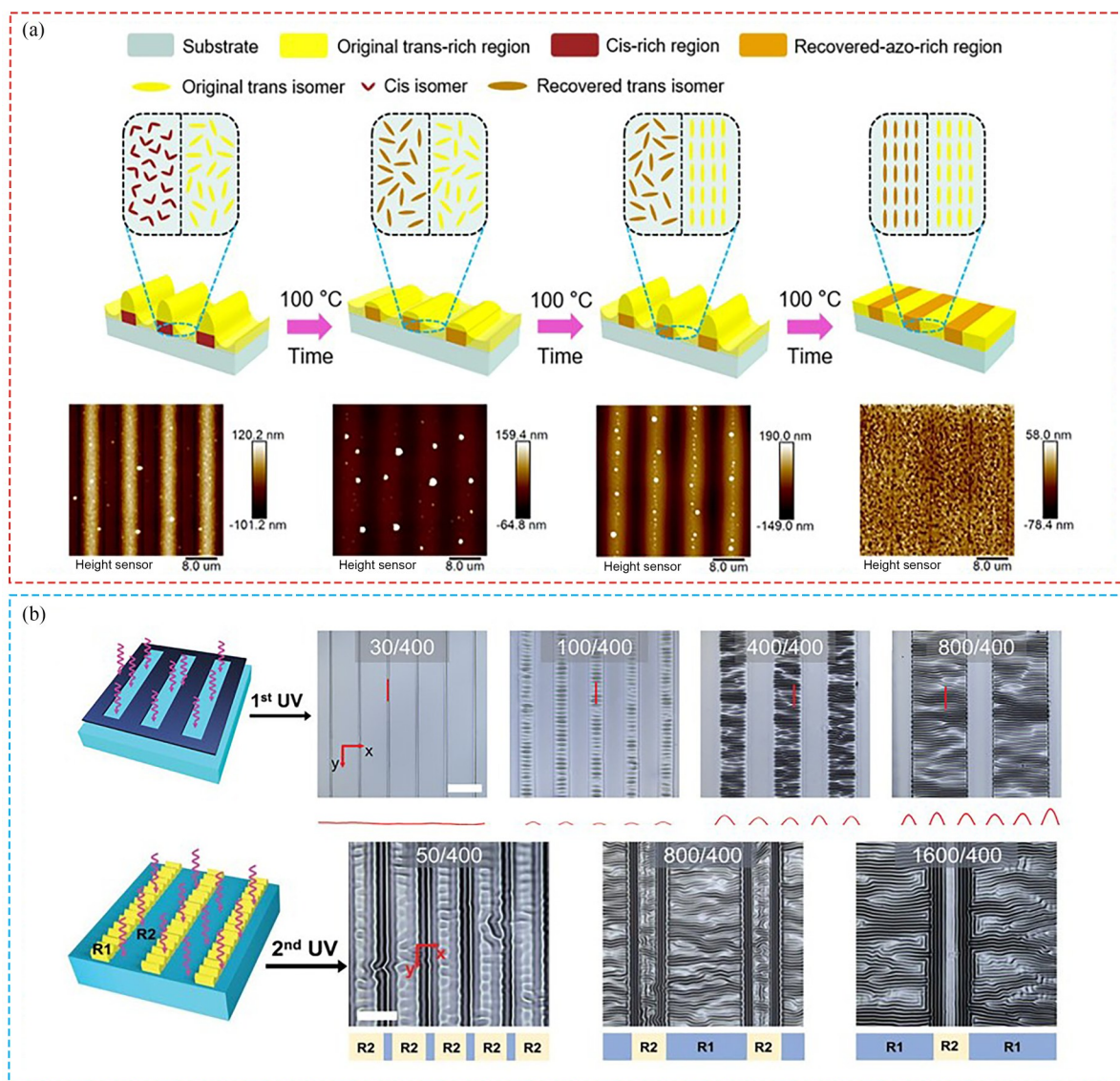


Fig. 11 Comparison of morphology evolution between the two light-controlled surface patterning systems. (a) Schematic illustration of the dynamic process of Marangoni flow-driven mass transport and AFM images of micro/nanostructures in the film (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright (2024) John Wiley and Sons); (b) Surface patterns of the sample upon the first and second selective UV irradiation (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2024) John Wiley and Sons).

异, 形成表面张力梯度. 在马兰戈尼效应驱动下, 聚合物分子链从低表面张力区域向高表面张力区域发生定向宏观质量迁移. 此外, 该机制在线偏振光照射下, 聚合物质量迁移沿偏振方向发生, 呈现高度各向异性的微结构特征; 而在圆偏振光或非偏振光照射下, 质量迁移使微结构呈平滑连续轮廓, 得到较为对称的表面微结构^[65]. 该机制属于流体输运范畴, 其典型特征是微结构精度高、可精准复刻掩膜图案, 表面高度起伏通常为纳米级. 调控模量差的制备机制本质上是弹性力学变形, 其核心驱动力为模量失配导致的内应力释放^[32]. 如图 11(b), 一次或二次曝光导致聚合物不同区域或不同深度的交联度产生差异, 进而形成空间分布的模量梯度. 当局部压应力超过临界屈曲应力时, 体系通过表面起伏释放应变能, 形成正弦、迷宫形表面微结构, 呈波浪状起伏, 轮廓不连续. 该屈曲失稳属于自发的能量最小化过程, 微结构天然倾向于无序或一维取向. 该过程中材料不会发生宏观流动, 只发生链段的局部取向重排与弹性形变.

光敏聚合物的分子结构一定程度上决定表面微结构的成型机制, 对定向设计光敏材料、预判微结构形貌具有理论指导价值. 2 种机理在驱动力本质、物质运动形式、成型条件上的不同也决定了二者在

图案精度、动态性能、工艺适配性及应用场景上的差异化表现.

含偶氮苯、螺吡喃等光致异构基团的光敏聚合物, 多数为马兰戈尼流成型机理的代表. 紫外光诱导偶氮苯基团发生可逆反式-顺式构型转变, 分子由刚性平面棒状结构转变为弯折顺式结构, 同步引发分子偶极矩、自由体积与界面表面能的显著变化, 进而在掩膜曝光区域与未曝光区域之间构建稳定的表面张力梯度, 依托马兰戈尼效应驱动聚合物链段发生定向宏观质量迁移, 最终构筑规整的表面起伏微结构. 该体系具备多次快速光响应和可见光或加热即可实现微结构的可逆复原(图 12a), 无需机械外力与复杂后处理工艺, 以及可逆擦写重构(图 12b)、无损非接触光控等优势. 该机理本质为界面流体力学驱动的链段流动行为, 属于软物质界面定向质量迁移过程.

目前含蒽基、丙烯酸酯、二氢吡啶等光交联基团的聚合物, 基本以模量差驱动力学失稳为成型机理. 紫外光照可触发该类材料发生不可逆或可逆共价键交联反应, 曝光区域交联密度大幅提升, 形成局部模量梯度, 或是构建高模量硬皮层/低模量软基底双层结构. 体系内部累积的压缩应力超过临界屈曲应力后, 通过表面起伏自发释放内应力, 最终形

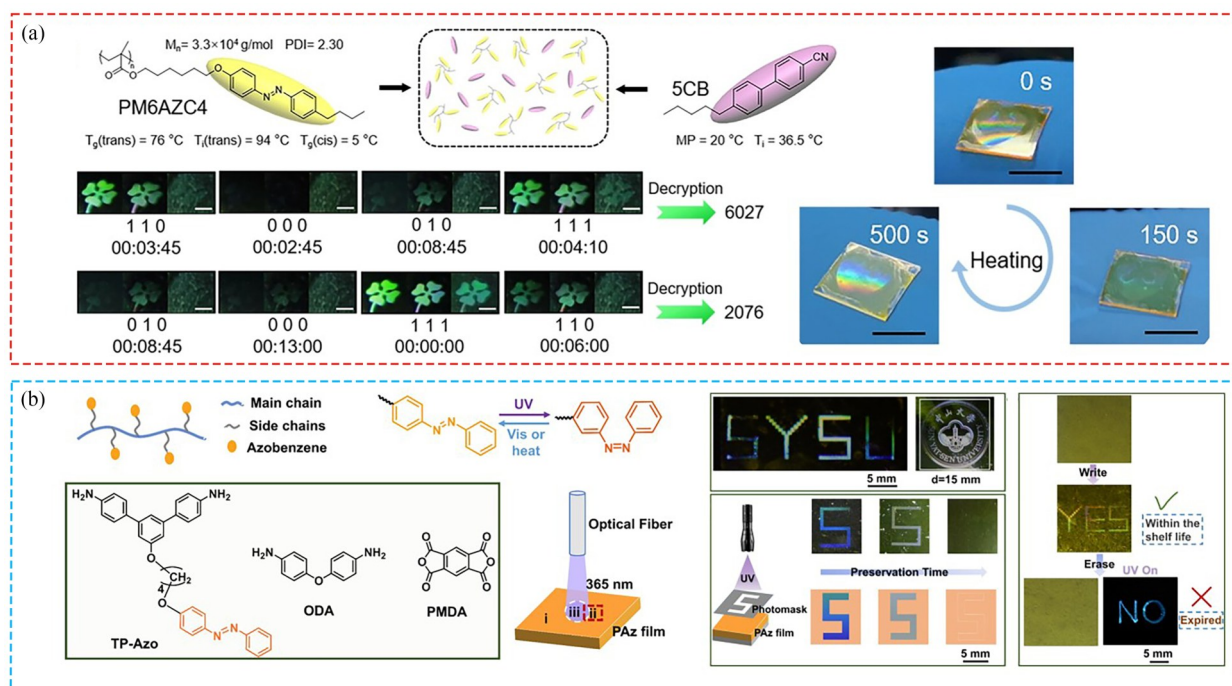


Fig. 12 (a) Schematic illustration of time-dependent anticounterfeiting application and thermal recovery of grating patterns in a liquid-crystalline azobenzene system (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright (2024) John Wiley and Sons); (b) Schematic illustration of erasable dynamic surface gratings for information labels in a side-chain azobenzene-containing polyamic acid system (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright (2024) Elsevier).

成稳定周期性表面微结构. 蒽基聚合物可发生[4+4]环加成二聚反应(图 13a), 二氢吡啶(图 13c)与丙烯酸酯体系(图 13b)可依托光交联、超分子作用动态调控皮层模量, 依托热膨胀失配或预应变释放产生压应力, 形成有序微结构. 该机理依靠材料内部模

量失配与力学应力释放成型, 属于固相力学屈曲过程, 成型后微结构化学稳定性与力学稳定性优异, 不易自发退化, 适合制备无需反复调控的功能微结构, 常应用于静态光子晶体等场景.

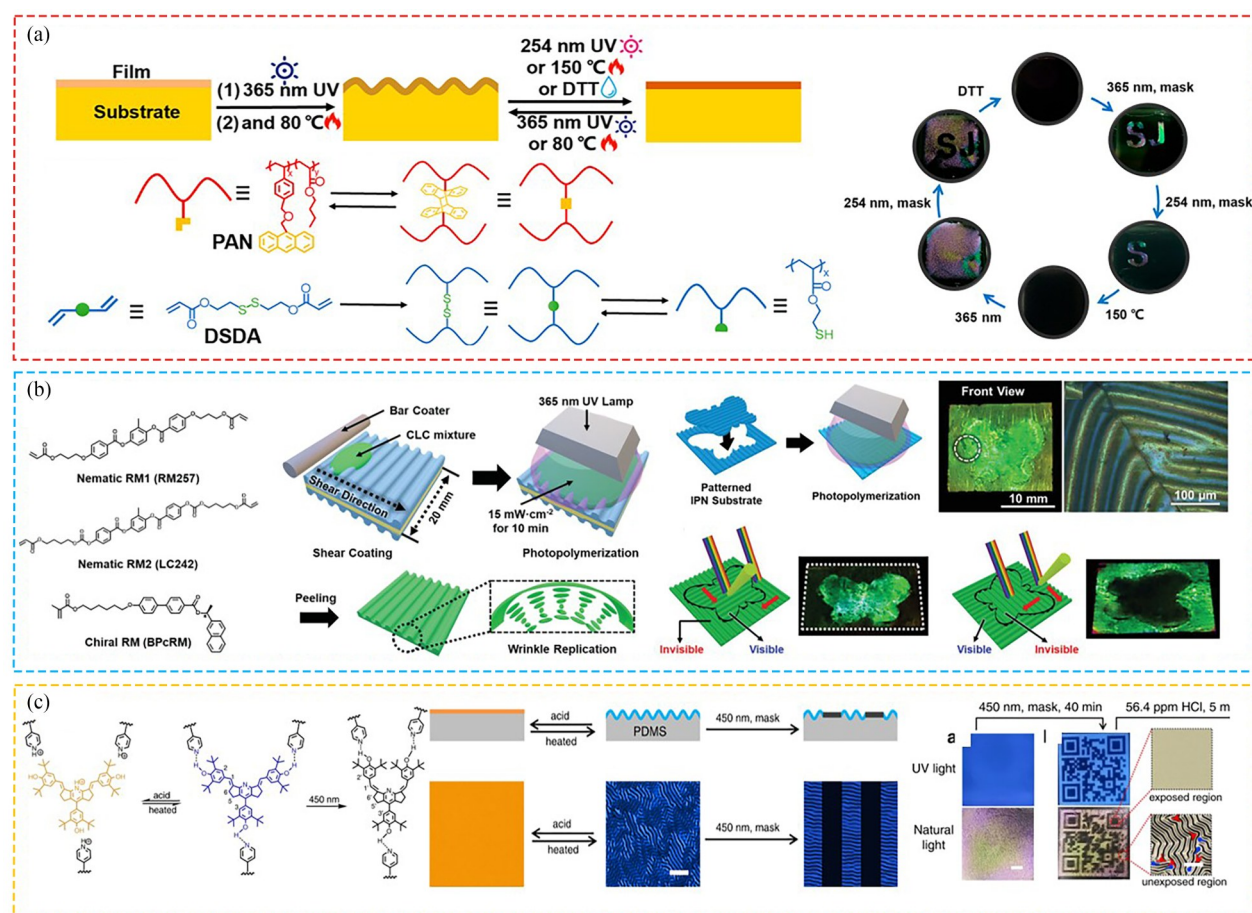


Fig. 13 Representative photocrosslinking polymer systems for modulus mismatch-driven wrinkle formation. (a) Schematic of the anthracene-based reversible wrinkle system, illustrating the wrinkle fabrication *via* 365 nm UV-induced crosslinking and the multi-stimuli responsive erasure of anticounterfeiting patterns under 254 nm UV or heating (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright (2019) American Chemical Society). (b) Schematic of the acrylate liquid crystal-based wrinkle system, showing the procedures of shear coating, photopolymerization, and pattern transfer for switchable visible/invisible information encryption (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright (2022) John Wiley and Sons). (c) Schematic of the dihydropyridine-based multi-responsive wrinkle system, demonstrating the mask-assisted patterned wrinkle fabrication and its application in multi-level QR code encryption under acid/heat/light regulation (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright (2024) Open Access).

在微结构可调性、制备精细度、材料普适性与工艺可扩展性方面, 上述2种策略各有优劣, 因此在面对实际应用需求时, 应根据具体场景选择合适的成型方法. 依托马兰戈尼流成型的微结构能够高度复刻掩膜模板的空间周期, 实现灵活且高精度的微结构设计. 此外, 该策略对主链的化学组成没有特定要求, 适配绝大多数柔性光敏薄膜. 形成的微结构具有平滑连续的轮廓, 其高度多为几十至数百纳米, 周期多在亚微米到数微米区间内, 属小尺

度、高精度的微纳图案. 最新研究证实, 通过调控溶剂种类、残留溶剂量与曝光参数, 能够有效削弱环境干扰, 大幅提升马兰戈尼流成型图案的均一性, 弥补稳定性不足的缺陷^[21]. 然而该策略依赖聚合物链段的流动性, 在无溶剂或纯刚性链段的薄膜体系中难以构建微结构.

另一方面, 由模量差驱动的屈曲微结构制备策略具有工艺简单、可大面积规模化制备的优势. 对于各类固态刚性/柔性聚合物薄膜, 可通过调控预

交联程度、基底弹性模量与薄膜厚度等方式调控表面微结构,形成微米级的振幅与空间周期.相比于马兰戈尼流驱动的微结构,屈曲具有更显著的起伏,属于大尺度微结构.然而,该策略无法有效突破屈曲本征形状,难以制备具有特殊要求的复杂微结构,同时在制备过程中易出现应力分布不均、表面微结构取向紊乱等缺陷,导致精度低于马兰戈尼流成型的微结构.

在二维微结构图案可设计性方面,马兰戈尼流体系可通过掩模设计或偏振光调控改变面内表面能分布,从而实现较高精度、有序的二维微结构.相比之下,模量差体系受应变能最小化这一硬性条件约束,通常只能形成正弦、无序迷宫、六边形、人字形等有限的图案类型;若要获得特殊的二维构型,则需借助曝光边界约束等额外调控手段,但这不可避免地引入边界缺陷,使微结构精度降低,具体微结构对比可参考图11.总而言之,马兰戈尼流策略更适用于纳米至微米尺度高精度微结构的制备;而构筑模量差制备微结构的策略则更适用于具有高力学稳定性需求的数十微米尺度微结构的制备.

2 光响应聚合物表面微结构的应用

2.1 光学加密应用

光响应表面微结构凭借动态可调的特征与非接触式调控优势,在光学加密防伪领域展现出独特价值.基于马兰戈尼流的高精度微结构可实现多级信息加密,改变模量差制备微结构的体系则提供了角度维度的信息隐藏能力.

此外,本团队^[68]以马兰戈尼流构筑的微结构为基础,构筑了多模态、多维度的光学信息加密体系.该体系的设计在于通过控制微结构的宽高比实现信息的可控隐藏与显示.根据相位衍射理论,微结构衍射强度与振幅直接相关,低宽高比的微结构振幅极低,自然光入射时衍射光信号弱,图案在环境光下不可见.在强光照明条件下,衍射光绝对强度提升至可观测范围,对应的结构色信息才会显现,由此构成第一重加密维度.在此基础上,体系进一步引入螺吡喃光致变色与荧光特性,形成多层级光学加密:螺吡喃经紫外光激发发生开环异构,呈现特征显色信号,在可见光下随时间逐步闭环褪色,构成第二重光响应加密维度;荧光单元可在特定激发波长下输出隐藏的荧光信息,作为第三重验证维度.三者结合实现了从“自然光隐形”到“强光显结构色”、“紫外触发变色”再到“荧光读取暗

纹”的多级信息读取路径,有效提升了防伪破解门槛与加密信息容量.同时,该微结构的耗散过程还表现出时间-温度依赖的动态特性.在可见光照射或温度升高的条件下,偶氮苯发生顺反异构,由马兰戈尼效应驱动形成的微结构将逐渐消退,振幅随之持续衰减,衍射强度同步减弱,对应的图案信息也按时间梯度逐层消失.这一特性与冷链产品加密高度适配,为光敏/热敏产品提供了防伪认证与质量溯源一体化的解决方案(图14a).

基于模量差构筑的有序微结构体系,本团队^[67]依托微结构的本征各向异性衍射特性,实现了原位空间光学信息加密.一维周期性微结构的衍射行为具有严格的方位角选择性,当观测方位与微结构线取向匹配时,入射光发生一级衍射并呈现可视结构色;研究表明当平面内旋转的方位角偏差超出 $\pm 12^\circ$ 范围时,衍射光强降低,图案消隐.将8组取向差异化的有序微结构图案集成于薄膜同一区域,每组对应一幅独立信息图像,各自占据 24° 的有效观测角度区间,在 180° 旋转范围内实现8组信息的角度域复用.读取时在平面内旋转样品至对应方位角,该取向的衍射信号激活,可清晰读取对应图案,不同取向的图像间无相互影响,单位面积信息存储密度较传统方案得到提升.不同于传统异质图案易出现应力松弛、界面脱落的失效问题,该图案与基底为同质聚酰亚胺材料,二者力学性能与化学组成高度匹配,从结构上避免了图案变形与剥离风险.同时该微结构具备优异的耐酸碱、耐溶剂与抗弯折稳定性,经千次循环弯折后衍射性能无明显衰减,适配柔性器件与复杂服役环境下的高可靠防伪与信息存储需求(图14b).

Jiang 团队^[57]基于微结构表面,开发了具有结构色且可视角可调的动态微结构薄膜.该体系利用表层薄膜的薄膜干涉效应,结合屈曲微结构对反射光的空间角分布的延拓,实现了在不改变干涉色主波长的前提下,结构色的可视角度与反射光强分布的控制.通过对微结构的控制,该体系既能实现大面积均匀的广视角显色,也可构建窄视角的防窥显示界面.具体而言,对于无序随机微结构,薄膜干涉反射光各向同性分布,可将反射光均匀散射至更大空间范围.平整薄膜的结构色可视角度约 4° ,引入微结构后,通过调节振幅与特征波长的比值,可将可视角度在 $10^\circ \sim 55^\circ$ 范围内连续定制,最大可视角度提升10余倍.对于有序的微结构,其沿特定方向取向,呈现显著的各向异性光学特性:平行于微

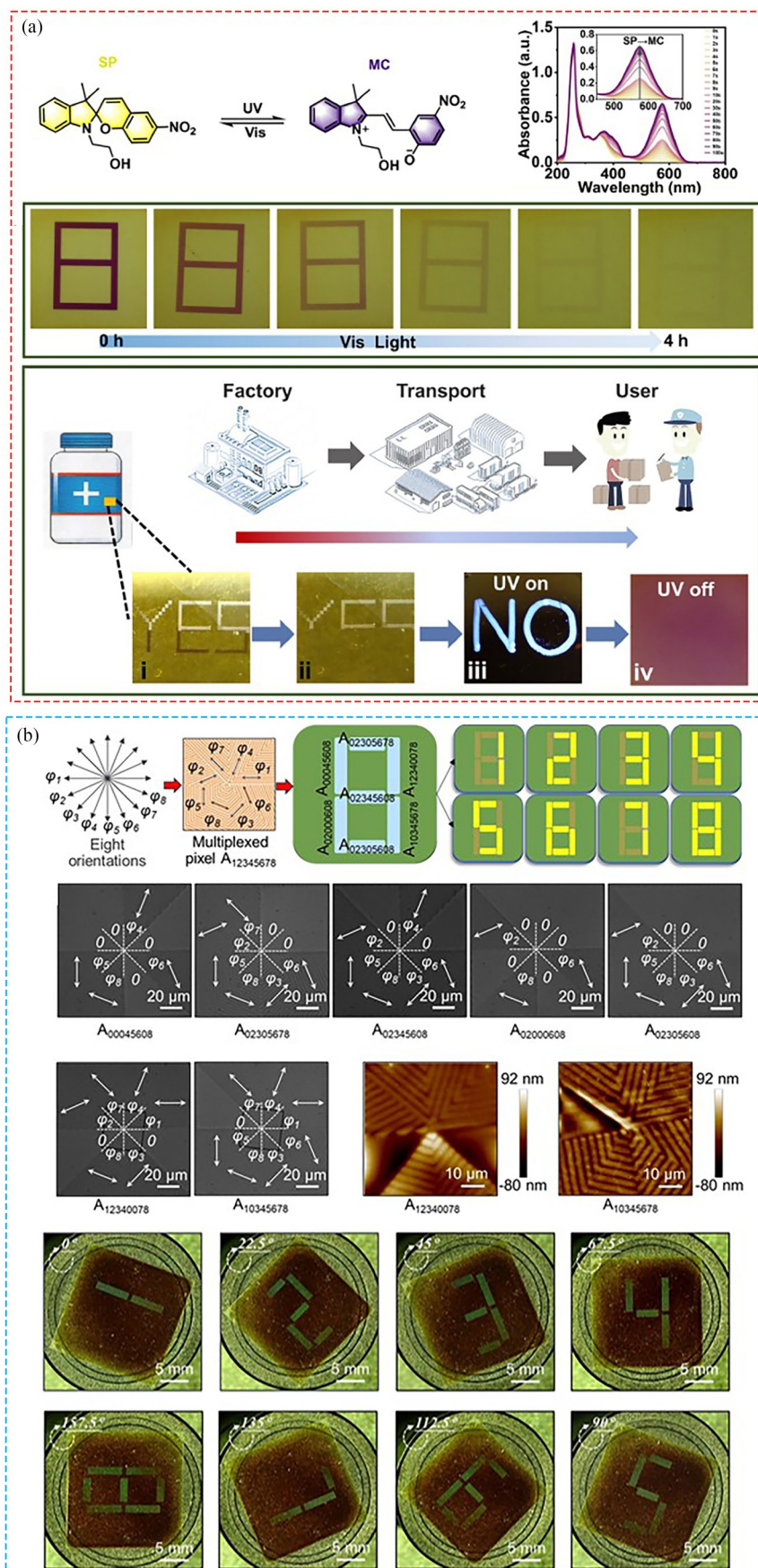


Fig. 14 (a) Multimodal optical information encryption based on azobenzene dynamic surface grating integrated with pyridinopyran (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright (2025) Springer Nature); (b) Multi-angle optical encryption based on polymer surface microstructures (Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright (2024) Open Access).

结构延伸方向的可视角度稳定在约 48° ，垂直于微结构方向的可视角度仅约 4° ，薄膜随旋转角度呈现

差异化显色效果，具备角度维度的信息隐藏与加密属性(图15)。

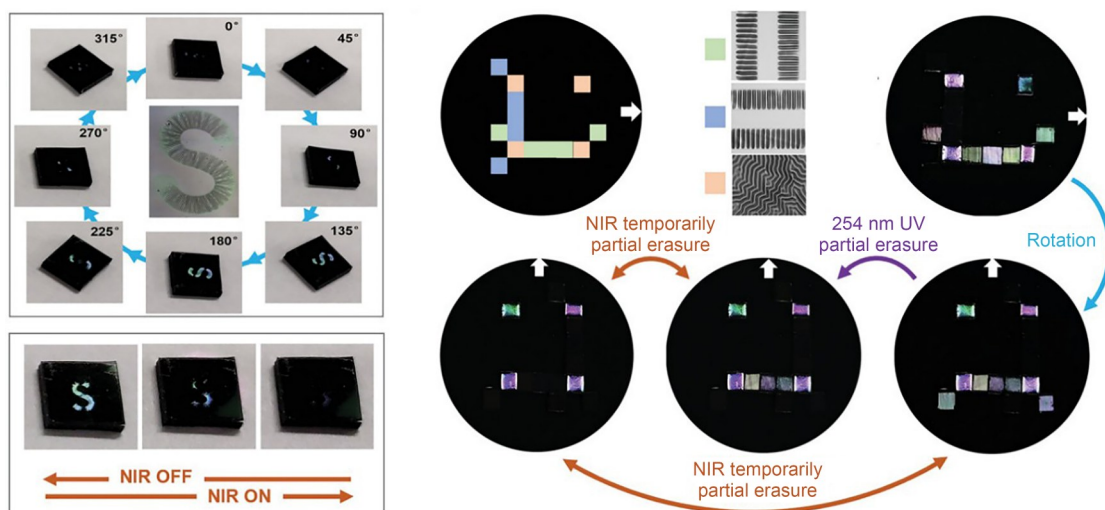


Fig. 15 Optical encryption based on ordered wrinkling thin films; macroscopic optical images of structural color for the “S”-shaped ordered wrinkle sample, measured under different horizontal γ angles (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright (2020) John Wiley and Sons).

2.2 柔性电路板应用

除光学防伪与信息存储外，模量差驱动的有序微结构还可拓展至柔性电子制造领域，通过模量分布与应力状态等设计，调节金属导电路径的分辨率、界面附着力。本团队^[70]基于分子尺度的化学微结构调控，开发了无胶、无光刻胶的全增材金属图案化技术。该工作以侧链含1,4-二氢吡啶基团的光敏聚酰亚胺为载体，经掩膜紫外曝光触发曝光区二氢吡啶芳构化为吡啶基团，在薄膜表面形成配位区-非配位区的梯度微结构。利用吡啶与 Pd^{2+} 的特异性配位作用，催化位点锚定在预设区域，后续化学

镀铜过程中铜层仅在催化位点处选择性生长。这种分子级微结构的精准调控，在钯离子吸附步骤中，吡啶基团与 Pd^{2+} 配位引发分子链间的配位交联，使曝光区域表面产生纳米级凹陷，形成三维微结构。该凹陷结构在后续化学镀铜过程中约束铜原子的横向生长，并收窄线路宽度、提升边缘平整度。最终制备的铜线路厚度约250 nm，表面粗糙度约50 nm，线路宽度与微结构周期可通过掩膜设计，从微米级精细微结构到百微米级导电路径均可实现精准调控。为柔性电子的低成本、高精度制备提供了一种新路径(图16)。

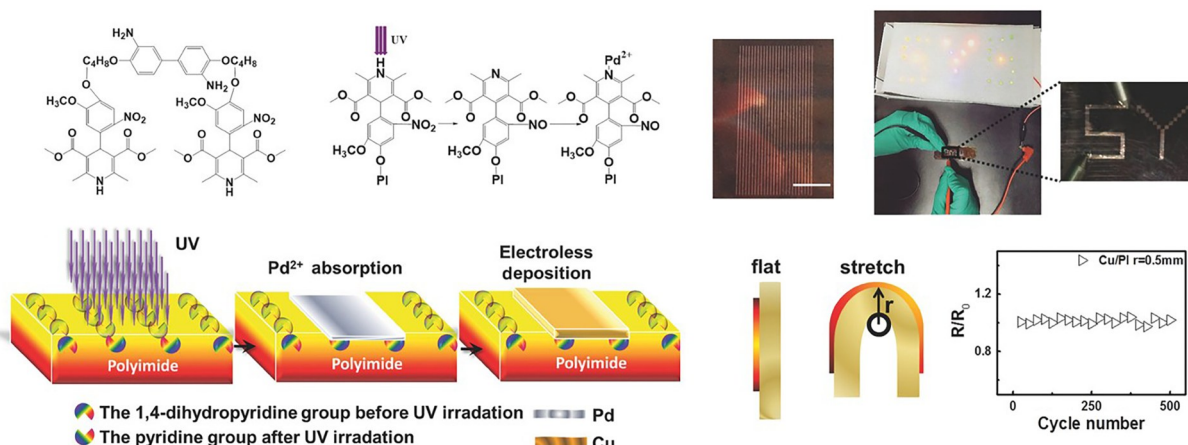


Fig. 16 The molecular reaction mechanism of UV-induced aromatization of 1,4-dihydropyridine side groups in polyimide into pyridine groups, the full-additive fabrication process, and the resistance evolution curve from the 500-cycle bending test (Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright (2017) John Wiley and Sons).

3 结论

本综述从光响应聚合物驱动的表面微结构形成机理出发,按照机理差异对光控表面微结构的产生方式进行了系统分类.主要涵盖马兰戈尼流主导的流体质量迁移与构建模量差主导的固体力学失稳2个核心机制.上述光控表面微结构均展现出重要的应用价值,光学加密与防伪、线路板镀铜等应用场景,无不依赖于对表面微结构的精确可控调制.

尽管光响应聚合物表面微结构领域已取得丰富的研究进展,材料体系不断丰富、调控维度持续拓展、应用场景多元发展,但该领域仍面临诸多亟待解决的关键科学问题与技术挑战.目前,领域内对微结构形成机理的判定仍依赖复杂的原位表征手段.因此,建立光敏聚合物结构与微结构形成机理的对应关系,可指导材料定向设计与工艺参数快速优化,避免试错实验,加速从实验室到产业化的转化进程.

其次,提升体系的响应灵敏性并拓展多重刺激响应能力,是另一关键发展方向.当前光响应体系的响应阈值偏高,动态响应速度有待提升;且单一

光响应的异构化产物多为亚稳态,易随时间发生自发恢复.为此,需进一步降低刺激阈值、提升响应速度,同时将光响应与热、湿度等多种刺激响应相结合,以增强表面微结构的长期稳定性,拓展动态调控的应用边界.

推进表面微结构的精细化制备、突破现有加工的尺度瓶颈,实现亚微米乃至纳米级的高精度表面微结构制备,是适配下一代高密度微纳器件的核心需求.通过合理的表面微纳加工方法实现更小尺度的表面微结构制备,是当前亟待突破的技术瓶颈,将对未来高精尖智能产业的发展产生深远影响.

最后,当前领域的研究大多仍处于实验室探索与初期验证阶段,难以实现大规模工业化生产.亟需开展更多面向成果转化的研究,将已有科学理论用于指导实际生产,开发低成本、大面积的卷对卷制备工艺,以降低成本、扩大适用范围,推动实验室技术向产业落地转化.

致谢

国家自然科学基金(基金号 52350233, 52433004).



作者简介: 杨玉照,女,1988年生.2009年本科毕业于中山大学,2014年博士毕业于中山大学,2014~2017年在中山大学开展博士后研究,2017~2022年在暨南大学信息科学技术学院任副教授,2022年加入广东工业大学轻工化工学院.主要研究方向为光响应聚合物在光学加密、伪装器件中的应用.



作者简介: 冯登崇,男,1995年生.分别在四川大学与中山大学化学学院取得了工学学士(2018年)和博士(2024年)学位.目前在广东工业大学从事博士后研究,在陈旭东教授的指导下,研究材料的起皱机制及其在先进器件中的应用.

REFERENCES

- 1 Bowden, N.; Brittain, S.; Evans, A. G.; Hutchinson, J. W.; Whitesides, G. M. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, **1998**, 393(6681), 146–149.
- 2 Niven, J. F.; Chowdhry, G.; Sharp, J. S.; Dalnoki-Veress, K. The emergence of local wrinkling or global buckling in thin freestanding bilayer films. *Eur. Phys. J. E*, **2020**, 43(4), 20.
- 3 Qin, D.; Xia, Y. N.; Whitesides, G. M. Soft lithography for micro- and nanoscale patterning. *Nat. Protoc.*, **2010**, 5(3), 491–502.
- 4 Natansohn, A.; Rochon, P. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *ChemInform*, **2003**, 34(4), 200304235.

- 5 Ichimura, K.; Oh, S. K.; Nakagawa, M. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface. *Science*, **2000**, 288(5471), 1624–1626.
- 6 Probst, C.; Meichner, C.; Kreger, K.; Kador, L.; Neuber, C.; Schmidt, H. W. Athermal azobenzene-based nanoimprint lithography. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(13), 2624–2628.
- 7 Kim, H.; Li, J.; Hsieh, Y. S. Y.; Cho, M.; Ahn, S. H.; Li, C. Z. Photo-programmed deformations in rigid liquid crystalline polymers triggered by body temperature. *Small*, **2022**, 18(44), 2203772.
- 8 Li, F. D.; Hou, H. H.; Yin, J.; Jiang, X. S. Multi-responsive wrinkling patterns by the photoswitchable supramolecular network. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(8), 848–853.
- 9 Zeng, S. S.; Liu, Y.; Li, S. L.; Shen, K. Y.; Hou, Z. L.; Chooi, A. P.; Smith, A. T.; Chen, Z.; Sun, L. Y. Smart laser-writable micropatterns with multiscale photo/moisture reconstructible structure. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(10), 2009481.
- 10 Yu, H. F.; Dong, C.; Zhou, W. M.; Kobayashi, T.; Yang, H. Wrinkled liquid-crystalline microparticle-enhanced photoresponse of PDLC-like films by coupling with mechanical stretching. *Small*, **2011**, 7(21), 3039–3045.
- 11 Yang, B. W.; Cai, F.; Huang, S.; Yu, H. F. Athermal and soft multi-nanopatterning of azopolymers: phototunable mechanical properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(10), 4035–4042.
- 12 Han, L.; Si, J. W.; Zhu, B.; Wang, R.; Wu, C. G.; Guo, M. M. A multidirectional locomotion light-driven soft crawling robot. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(45), 2305046.
- 13 Liu, E. P.; Zhang, X. L.; Ji, H. P.; Li, Q. F.; Li, L. L.; Wang, J. J.; Han, X.; Yu, S. X.; Xu, F.; Cao, Y. P.; Lu, C. H. Polarization-dependent ultrasensitive dynamic wrinkling on floating films induced by photo-orientation of azopolymer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(31), e202203715.
- 14 Bush, K.; Rolston, N.; Gold-Parker, A.; Manzoor, S.; Hausele, J.; Yu, Z. J.; Raiford, J. A.; Cheacharoen, R.; Holman, Z. C.; Toney, M. F.; Dauskardt, R. H.; McGehee, M. D. Controlling thin-film stress and wrinkling during perovskite film formation. *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3(6), 1225–1232.
- 15 Chen, T. L.; Huang, C. Y.; Xie, Y. T.; Chiang, Y. Y.; Chen, Y. M.; Hsueh, H. Y. Bioinspired durable superhydrophobic surface from a hierarchically wrinkled nanoporous polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(43), 40875–40885.
- 16 Su, P.; Shalaginov, M.; Gu, T.; An, S. S.; Li, D. H.; Li, L.; Jiang, H.; Joo, S.; Kimerling, L.; Zhang, H. L.; Hu, J. J.; Agarwal, A. Large-area optical metasurface fabrication using nanostencil lithography. *Opt. Lett.*, **2021**, 46(10), 2324–2327.
- 17 Jeon, H.; Noh, J.; Jo, M.; Joo, C.; Jo, J.; Lee, C. Layer-by-layer engineered flexible functional film fabrication with spreadability control in roll-to-roll manufacturing. *Polymers*, **2023**, 15(11), 2478.
- 18 Gao, X. X.; Li, J.; Li, T. T.; Su, Z. L.; Ma, X. D.; Yin, J.; Jiang, X. S. Photo-polymerization induced hierarchical pattern via self-wrinkling. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(49), 2106754.
- 19 Sarabia-Vallejos, M. A.; Cerda-Iglesias, F. E.; Pérez-Monje, D. A.; Acuña-Ruiz, N. F.; Terraza-Inostroza, C. A.; Rodríguez-Hernández, J.; González-Henríquez, C. M. Smart polymer surfaces with complex wrinkled patterns: reversible, non-planar, gradient, and hierarchical structures. *Polymers*, **2023**, 15(3), 612.
- 20 Su, Y.; Zhang, B. L.; Sun, R. W.; Liu, W. F.; Zhu, Q. B.; Zhang, X.; Wang, R. R.; Chen, C. P. PLGA-based biodegradable microspheres in drug delivery: recent advances in research and application. *Drug Deliv.*, **2021**, 28(1), 1397–1418.
- 21 Yang, B. W.; Ji, Y. F.; Cai, F.; Yu, H. F. Surface morphing of azopolymers toward advanced anticounterfeiting enabled by a two-step method: light writing and then reading in liquid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(19), 23804–23812.
- 22 Ji, Y. F.; Yang, B. W.; Cai, F.; Song, T. F.; Yu, H. F. Steerable mass transport in a photoresponsive system for advanced anticounterfeiting. *IScience*, **2024**, 27(2), 108790.
- 23 Jiang, B. L.; Liu, L. T.; Gao, Z. P.; Feng, Z. Y.; Zheng, Y. Q.; Wang, W. S. Fast dual-stimuli-responsive dynamic surface wrinkles with high bistability for smart windows and rewritable optical displays. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(43), 40406–40415.
- 24 Zhou, L. W.; Ma, T. J.; Li, T. T.; Ma, X. D.; Yin, J.; Jiang, X. S. Dynamic interpenetrating polymer network (IPN) strategy for multiresponsive hierarchical pattern of reversible wrinkle. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(17), 15977–15985.
- 25 Ma, T. J.; Li, T. T.; Zhou, L. W.; Ma, X. D.; Yin, J.; Jiang, X. S. Dynamic wrinkling pattern exhibiting tunable fluorescence for anticounterfeiting applications. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 1811.
- 26 Lim, S. I.; Jang, E.; Yu, D. M.; Koo, J.; Kang, D. G.; Lee, K. M.; Godman, N. P.; McConney, M. E.; Kim, D. Y.; Jeong, K. U. When chiroptonic film meets wrinkles: viewing angle independent corrugated photonic crystal paper. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(1), 2206764.
- 27 Wang, W.; Gao, F.; Yao, Y.; Lin, S. L. Directional photo-manipulation of self-assembly patterned microstructures. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(3), 297–305.
- 28 Wei, P.; Zhang, W.; Zhang, Y. F.; Wang, Y. Z.; Guo, Z.; Yu, H. Q.; Xia, Y. M.; Wang, Y. P.; Wang, Y. M. Direct synthesis of potentially biodegradable aromatic-aliphatic thermotropic copolyesters with photocrosslinking properties. *Liq. Cryst.*, **2019**, 46(12), 1780–1789.

- 29 Chen, Q. B.; Cui, L.; Guan, Y.; Zhang, Y. J. Diels-alder cross-linked, washing-free hydrogel films with ordered wrinkling patterns for multicellular spheroid generation. *Biomacromolecules*, **2021**, 22(8), 3474–3485.
- 30 Stafford, C. M.; Harrison, C.; Beers, K. L.; Karim, A.; Amis, E. J.; VanLandingham, M. R.; Kim, H. C.; Volksen, W.; Miller, R. D.; Simonyi, E. E. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. *Nat. Mater.*, **2004**, 3(8), 545–550.
- 31 Zhu, P.; Song, Q. C.; Bhagwat, S.; Mayoussi, F.; Goralczyk, A.; Nekoonam, N.; Sanjaya, M.; Hou, P. L.; Tisato, S.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E. Generation of precision microstructures based on reconfigurable photoresponsive hydrogels for high-resolution polymer replication and microoptics. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 5673.
- 32 Yuan, W. Q.; Deng, X. L.; Wang, Z. H.; Ma, T. J.; Yan, S. Z.; Gao, X. X.; Li, J.; Ma, X. D.; Yin, J.; Hu, K. M.; Zhang, W. M.; Jiang, X. S. Photochemical design for diverse controllable patterns in self-wrinkling films. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(25), 2400849.
- 33 Chen, S.; Ma, T. J.; Bai, J.; Ma, X. D.; Yin, J.; Jiang, X. S. Photodynamic pattern memory surfaces with responsive wrinkled and fluorescent patterns. *Adv. Sci.*, **2020**, 7(22), 2002372.
- 34 Zhou, H. W.; Xue, C. G.; Weis, P.; Suzuki, Y.; Huang, S. L.; Koynov, K.; Auernhammer, G. K.; Berger, R.; Butt, H. J.; Wu, S. Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions. *Nat. Chem.*, **2017**, 9(2), 145–151.
- 35 Bin Kim, C.; Wistrom, J. C.; Ha, H.; Zhou, S. X.; Katsumata, R.; Jones, A. R.; Janes, D. W.; Miller, K. M.; Ellison, C. J. Marangoni instability driven surface relief grating in an azobenzene-containing polymer film. *Macromolecules*, **2016**, 49(18), 7069–7076.
- 36 Takeshima, T.; Liao, W. Y.; Nagashima, Y.; Beppu, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. Photoresponsive surface wrinkle morphologies in liquid crystalline polymer films. *Macromolecules*, **2015**, 48(18), 6378–6384.
- 37 Guan, X. H.; Sarma, A. P.; Kakarla Hamesh, E.; Yang, J. Y.; Nguyen, N.; Cerda, E.; Pocivavsek, L.; Velankar, S. S. Compression-induced buckling of thin films bonded to viscous substrates: uniform wrinkles vs localized ridges. *Int. J. Solids Struct.*, **2022**, 254–255, 111843.
- 38 Kwak, H.; Lee, J.; Kim, J.; Jo, H.; Ki, K.; Lee, A. Wrinkling of thin films in pre-stretched soft substrate trilayers. *Int. J. Mech. Sci.*, **2026**, 312, 111213.
- 39 Usgaonkar, S. S.; Ellison, C. J.; Kumar, S. Controlling surface deformation and feature aspect ratio in photochemically induced Marangoni patterning of polymer films. *Langmuir*, **2022**, 38(24), 7400–7412.
- 40 Shenvi Usgaonkar, S.; Ellison, C. J.; Kumar, S. Photochemically induced Marangoni patterning of polymer bilayers. *Langmuir*, **2023**, 39(17), 5970–5978.
- 41 Stanley, S. K.; Bonnecaze, R. T. Fundamental limits of Marangoni-driven patterning. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 603, 125217.
- 42 Erekaht, S.; Kalpathy, S. K. Photochemically assisted patterning: an interfacial hydrodynamic model perspective. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **2022**, 134, 106031.
- 43 Bai, J.; Hu, K. M.; Zhang, L. Z.; Shi, Z. X.; Zhang, W. M.; Yin, J.; Jiang, X. S. The evolution of self-wrinkles in a single-layer gradient polymer film based on viscoelasticity. *Macromolecules*, **2022**, 55(9), 3563–3572.
- 44 Zhang, L. Z.; Jiang, X. S. Time-dependent wrinkle pattern based on photo-controlled stress relaxation for multi-level information encryption and information camouflage. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(49), 2408932.
- 45 Qian, J.; Zhang, L. Z.; Wang, Z. H.; Wu, S. J.; Jiang, X. S.; Lin, S. L.; Yao, Y. Multiple regulation of dynamic wrinkles based on conjugated copolymer network. *Sci. China Mater.*, **2024**, 67(1), 363–371.
- 46 Liang, K. X.; Feng, W. S.; Liu, Y. Y.; Zhang, J. Q.; Tian, F.; Yao, Y.; Jiang, X. S.; Lin, S. L. “All-in-one functionalization and synergic ordering” strategy enables multimode anti-counterfeiting patterns. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(14), 21866–21874.
- 47 Byun, M. Periodically ordered wrinkles in gradient patterned polymer stripes. *Materials*, **2024**, 17(24), 6035.
- 48 Lee, J. H.; Chang, W. J.; Choi, W. Y.; Park, J. M.; Jang, J. I.; Park, W. I. Direct nanofluidic channels via hardening and wrinkling of thin polymer films. *Nanoscale*, **2020**, 12(32), 16895–16900.
- 49 Xue, L. L.; Xiong, X. H.; Krishnan, B. P.; Puza, F.; Wang, S.; Zheng, Y. J.; Cui, J. X. Light-regulated growth from dynamic swollen substrates for making rough surfaces. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 963.
- 50 Yan, S. Z.; Deng, X. L.; Chen, S.; Ma, T. J.; Li, T. T.; Hu, K. M.; Jiang, X. S. Deformation-induced photoprogrammable pattern of polyurethane elastomers based on Poisson effect. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(9), 2307445.
- 51 Weis, P.; Tian, W.; Wu, S. Frontispiece: photoinduced liquefaction of azobenzene-containing polymers. *Chem.*, **2018**, 24(25), chem.201882562.
- 52 Rekola, H.; Berdin, A.; Fedele, C.; Virkki, M.; Priimagi, A. Digital holographic microscopy for real-time observation of surface-relief grating formation on azobenzene-containing films. *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 19642.

- 53 Su, X. X.; Bei, R. X.; Feng, D. C.; Guo, Q.; Gong, L.; Yang, Y. Z.; Zhong, S. L.; Yuan, Z. K.; Zhang, Z. S.; Chen, X. D. Dynamic surface gratings for optical encryption: a simple approach based on azobenzene photoisomerization and solvent engineering. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 497, 154589.
- 54 Xu, Y. L.; Wu, S. T.; Jin, H. J.; Wu, Z. Y.; Wu, T. Y.; Cai, W. N.; Xiao, W.; Qian, Q. R.; Chen, Q. H.; Yan, Y. Flexible and self-healable fluorescent films with tunable emission *via* solid-phase molecular self-assembly design. *Adv. Opt. Mater.*, **2025**, 13(4), 2402258.
- 55 Zhang, L. Z.; Bai, J.; Ma, T. J.; Yin, J.; Jiang, X. S. Intelligent surface with multi-dimensional information enabled by a dual responsive pattern with fluorescence and wrinkle. *Macromolecules*, **2022**, 55(15), 6405–6414.
- 56 Liu, Q. H.; Zheng, Y.; Wu, H. T.; Michalek, L.; Ronchini, M.; Mow, R. K.; Wang, W. C.; Park, H.; Ji, X. Z.; Yu, Z. A.; Yao, Z. F.; Nishio, Y.; Zhao, C. Z.; Pei, J.; Bao, Z. N. Intrinsically stretchable complementary circuits based on direct photo-patternable polymer semiconductors. *Nat. Electron.*, **2026**, 9(5), 507–518.
- 57 Zhou, L. W.; Yang, L. L.; Liu, Y.; Xu, Z.; Yin, J.; Ge, D. T.; Jiang, X. S. Dynamic structural color from wrinkled thin films. *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8(12), 2000234.
- 58 Hu, K. M.; Liu, Y. Q.; Zhou, L. W.; Xue, Z. Y.; Peng, B.; Yan, H.; Di, Z. F.; Jiang, X. S.; Meng, G.; Zhang, W. M. Delamination-free functional graphene surface by multiscale, conformal wrinkling. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(34), 2003273.
- 59 Zhu, C. Y.; Lu, Y.; Sun, J. H.; Yu, Y. L. Dynamic interfacial regulation by photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymer micro/nanostructures. *Langmuir*, **2020**, 36(24), 6611–6625.
- 60 Rodriguez, F.; Jelken, J.; Delpouve, N.; Laurent, A.; Garnier, B.; Duvail, J. L.; Lagugné-Labarthet, F.; Ishow, E. Exploiting light interferences to generate micrometer-high superstructures from monomeric azo materials with extensive orientational mobility. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(19), 2100525.
- 61 Wang, J. J.; Han, X.; Ji, H. P.; Lu, C. H. Light-associated surface wrinkling-based metrology for the photosoftening characterization in azobenzene-polymer supramolecular complexes. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(7), 2000704.
- 62 Chen, C. X.; Ji, Y. F.; Li, H. M.; Song, T. F.; Yu, H. F. Unusual photo-tunable mechanical transformation of azobenzene terminated aliphatic polycarbonate. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 2620.
- 63 Park, J. G.; Jeong, Y. H.; Ji, S.; Bae, J.; Zhou, Q. T.; Kim, T. Multimodal wrinkle micro-nanoarchitectonics by patterned surface material properties for transformative structural coloration. *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, 11(16), 2300279.
- 64 Tokudome, Y.; Kuniwaki, H.; Suzuki, K.; Carboni, D.; Poolagasundarampillai, G.; Takahashi, M. Thermoresponsive wrinkles on hydrogels for soft actuators. *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3(12), 1500802.
- 65 Ji, Y. F.; Song, T. F.; Yu, H. F. Assembly-induced dynamic structural color in a host-guest system for time-dependent anticounterfeiting and double-lock encryption. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(26), e202401208.
- 66 纪宇帆, 蔡锋, 于海峰. 液晶聚合物的表面形貌光调控研究进展. *应用化学*, **2021**, 38(10), 1226–1237.
- 67 Zhong, S. L.; Zhu, Z. X.; Huo, Q. Z.; Long, Y. B.; Gong, L.; Ma, Z. T.; Yu, D. S.; Zhang, Y.; Liang, W. E.; Liu, W.; Wang, C.; Yuan, Z. K.; Yang, Y. Z.; Lu, S. L.; Chen, Y. J.; Zheng, Z. K.; Chen, X. D. Designed wrinkles for optical encryption and flexible integrated circuit carrier board. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 5616.
- 68 Su, X. X.; Xu, H. F.; Guo, Q.; Bei, R. X.; Gong, L.; Yang, Y. Z.; Yuan, Z. K.; Lu, S. L.; Feng, D. C.; Zhang, Z. S.; Chen, X. D. Chain and condensed state structure-directed fabrication of dynamic surface gratings in azopolymers for invisible patterns and multi-modal anti-counterfeiting. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(11), 5930–5941.
- 69 Feng, D. C.; Guo, Q.; Huang, Z. J.; Zhou, B. Y.; Gong, L.; Lu, S. L.; Yang, Y. Z.; Yu, D. S.; Zheng, Z. K.; Chen, X. D. Viscoelasticity-controlled relaxation in wrinkling surface for multistage time-resolved optical information encryption. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(23), 2314201.
- 70 Liu, J.; Li, M. F.; Yang, Y. Z.; Xu, L. R.; Lin, J. J.; Hong, W.; Chen, X. D. Metal conductive surface patterning on photoactive polyimide. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(33), 1701674.
- 71 Arshad, T. A.; Bin Kim, C.; Prisco, N. A.; Katzenstein, J. M.; Janes, D. W.; Bonnacaze, R. T.; Ellison, C. J. Precision Marangoni-driven patterning. *Soft Matter*, **2014**, 10(40), 8043–8050.
- 72 Kitamura, I.; Kato, K.; Berk, R. B.; Nakai, T.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. Photo-triggered large mass transport driven only by a photoresponsive surface skin layer. *Sci. Rep.*, **2020**, 10(1), 12664.
- 73 Katzenstein, J. M.; Janes, D. W.; Cushen, J. D.; Hira, N. B.; McGuffin, D. L.; Prisco, N. A.; Ellison, C. J. Patterning by photochemically directing the Marangoni effect. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(10), 1150–1154.
- 74 Feng, W.; Chu, L. Y.; de Rooij, M. B.; Liu, D. Q.; Broer, D. J. Photoswitching between water-tolerant adhesion and swift release by inverting liquid crystal fingerprint topography. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(8), 2004051.
- 75 Hou, H. H.; Yin, J.; Jiang, X. S. Smart patterned surface with dynamic wrinkles. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52(4), 1025–1035.

综述了光响应聚合物驱动表面微结构的研究进展，系统阐述并对比了两类核心表面微结构形成机理——马兰戈尼流主导的流体质量迁移机理与模量差(梯度交联)的固体力学失稳机理，总结了光学加密、柔性电子等前沿应用。

