



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106442629 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201610813060.4

(22)申请日 2016.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106442629 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 浙江理工大学
地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区白杨街道2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 钱巍 王夏华 居乐乐

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.
G01N 27/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102680527 A,2012.09.19,

RU 2579807 C1,2016.04.10,

CN 101793856 A,2010.08.04,

CN 104569078 A,2015.04.29,

CN 102879431 A,2013.01.16,

Dongzhi Zhang 等.“Humidity-sensing properties of chemically reduced grapheneoxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly”.《Sensors and Actuators B: Chemical》.2014,第197卷

肖毅 等.“基于石墨烯的光纤湿度传感器研究”.《光学学报》.2015,第35卷(第4期),

审查员 黄俞

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,通过简单的将还原氧化石墨烯抽滤成膜再转印到柔性的聚甲基硅氧烷(PDMS)衬底上,然后经磁控溅射镀上叉指电极,组装到面包板上,连接内外引线,便得到简易的湿敏传感器。该湿敏传感器能将湿度信号转化成电信号,对人体呼吸行为也能做出快速响应,这对将来用于检测呼吸系统疾病具有重要意义。该还原氧化石墨烯湿敏传感器制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高,具有广阔的应用前景。

1. 一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,其特征在于,步骤如下:

量取还原氧化石墨烯水溶液1-3mL,加入100mL的去离子水中,搅拌、超声,直至分散均匀,再用砂芯过滤装置进行抽滤,抽滤结束后,将滤膜取出,放到70℃鼓风干燥箱中干燥1h;

取已经固化好的PDMS,通过按压的方式将滤膜上的还原氧化石墨烯转印到已经固化好的PDMS上,随后将PDMS泡在丙酮中,溶解滤膜,最后将附有还原氧化石墨烯薄膜的PDMS放到70℃鼓风干燥箱中干燥;

将附有还原氧化石墨烯薄膜的PDMS剪出一个长方形,用叉指图案做掩膜版,进行磁控溅射,在还原氧化石墨烯薄膜表面镀上金叉指电极;磁控溅射在氩气氛围中进行,具体参数如下:保持背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0 Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm,室温条件下沉积;

将镀上金叉指电极的还原氧化石墨烯柔性薄膜嵌入面包板上,用铂丝连接内外引线,便制得还原氧化石墨烯的湿敏传感器。

2. 根据权利要求1所述的一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,其特征在于,所述还原氧化石墨烯水溶液的浓度小于1mg/mL。

3. 根据权利要求1所述的一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,其特征在于,所述砂芯过滤装置中的滤膜为可溶于丙酮的水溶性滤膜。

4. 根据权利要求1所述的一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,其特征在于,所述叉指图案的叉指间距为200um。

还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于还原氧化石墨烯传感器领域,尤其涉及一种将抽滤技术,转印技术和磁控溅射技术相结合制备还原氧化石墨烯石墨传感器的方法。属于先进石墨烯传感器制备的技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,石墨烯由于其高机械强度,大的比表面积,高电子迁移率和低的制造成本,能作为传感敏感材料,受到广泛关注。但石墨烯一般通过繁琐、复杂且高成本的化学气相沉积法制备,不利于大规模推广应用。于是,大部分研究人员将氧化石墨烯通过简单、高效的氧化还原法移除大部分含氧官能团来制备还原氧化石墨烯替代石墨烯,在保证其基本特性的基础上,降低生产成本和技术难度。

[0003] 湿敏传感器被广泛用于人体舒适度和许多工业过程的控制和测量,近年来,尤其是柔性传感器由于质量轻、具有耐用性、成本低和可弯曲拉伸性,使得它们适用于各种新的领域,已经引起人们的广泛兴趣。用聚合物制备的柔性湿度传感器,有两种类型,分别为电容式和阻抗式湿敏传感器。Zampetti等人通过在聚酰亚胺基片上涂覆双(苯并环丁烯)薄膜制成了柔性电容型湿度传感器;通过二氧化钛纳米颗粒与柔性高分子聚合物制成了柔性阻抗式湿敏传感器。但是,这些亲水湿敏材料的严重缺点之一是:当湿敏材料暴露于高湿度气氛中很长一段时间后,湿度传感层容易膨胀或收缩,导致易从基板上剥离下来。而且,对于柔性传感器发展的主要挑战,不仅是材料的制备,还关乎它们的机械性能,电导性能和反复弯曲拉伸情况下的稳定性。

[0004] 在本发明中,我们充分利用还原氧化石墨烯的优势,与柔性PDMS相结合,制备了柔性的湿敏传感器,并将其组装到面包板中,能够有效克服还原氧化石墨烯敏感层长时间暴露在高湿度气氛中而从基板上剥离下来的问题。此外,该还原氧化石墨烯湿敏传感器制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高,具有广阔的应用前景。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种还原氧化石墨烯湿敏传感器的制备方法,所述步骤如下:

[0007] (1) 量取还原氧化石墨烯水溶液1-3mL,加入100mL的去离子水中,搅拌、超声,直至分散均匀,再用砂芯过滤装置进行抽滤,抽滤结束后,将滤膜取出,放到70℃鼓风干燥箱中干燥1h。

[0008] (2) 取已经固化好的PDMS,通过按压的方式将滤膜上的还原氧化石墨烯转印到已经固化好的PDMS上,随后将PDMS泡在丙酮中,溶解滤膜,最后将附有还原氧化石墨烯薄膜的PDMS放到70℃鼓风干燥箱中干燥。

[0009] (3) 将干燥好的还原氧化石墨烯膜剪出一个小长方形,用叉指图案做掩膜版,进行磁控溅射,在还原氧化石墨烯薄膜表面镀上金叉指电极。磁控溅射在氩气氛围中进行,具体参数如下:保持背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm,室温条件下沉积。

[0010] (4) 将镀上金叉指电极的还原氧化石墨烯柔性薄膜嵌入面包板上,用铂丝连接内外引线,便制得还原氧化石墨烯的湿敏传感器。

[0011] 本发明的有益效果在于:通过磁控溅射,严格控制金薄膜电极中成膜速率和成膜质量,是指形成原子排布均匀与薄膜厚度均一的金薄膜电极,而薄膜的形成是靶材粒子经过吸附、凝结、表面扩散迁移、碰撞结合形成稳定晶核。然后再通过吸附使晶核长大成小岛,岛长大后互相联结聚集,最后形成连续状薄膜。且部分高能溅射粒子产生不同程度的注入现象,在薄膜与基片之间形成伪扩散层,从而提高金薄膜电极与PDMS之间的附着力。并与还原氧化石墨烯层接触,形成弱化学键,增强两者之间相互作用力,同时通过控制还原氧化石墨烯的致密度来提高该传感器灵敏度。该湿敏传感器能检测最低的相对湿度 $<5\%$,可用于测试人体的呼吸运动。

附图说明

[0012] 图1为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的XRD图;

[0013] 图2为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的SEM图;

[0014] 图3为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器对酒精棉远近的湿度感应示意图;

[0015] 图4为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜传感器测试人体呼吸运动的示意图。

具体实施方式

[0016] 实施例1:一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的制备方法,包括以下内容:

[0017] (1) 氧化石墨烯的制备方法为:在冰水浴中缓慢将270mL浓硫酸/磷酸混酸($H_2SO_4:H_3PO_3=9:1, V/V$)滴加至装有2g天然石墨粉烧杯中并保持搅拌,随后缓慢加入12g高锰酸钾,混合均匀后,将烧杯转移至 $50^\circ C$ 水浴锅中反应12h。反应完毕后,将300mL冰水加入烧杯中,冷却至室温后,再滴加5mL 30%双氧水,得到亮黄色产物。最后将产物分别用盐酸、去离子水离心洗涤,直至 $pH=6$,转速为8000rpm/min,最后冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0018] (2) 还原氧化石墨烯的制备方法为:量取 $7.5mg/mL$ 氧化石墨烯 $1.67mL$,加入25mL去离子水中搅拌、超声均匀。用pH计测试氧化石墨烯水溶液的pH,缓慢滴加氨水,调节氧化石墨烯的pH直至10,然后将氧化石墨烯水溶液转移到水热反应釜中,将水热反应釜置于 $180^\circ C$ 鼓风干燥箱中反应12h。图1为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的XRD图。氧化石墨烯的衍射峰在 12.5° ,而还原氧化石墨烯的衍射峰在 24.5° ,说明氧化石墨烯被还原了。

[0019] (3) 量取还原氧化石墨烯水溶液2mL,加入100mL的去离子水中,搅拌、超声,直至分散均匀,再用砂芯过滤装置进行抽滤,抽滤所需的滤膜为水溶性滤膜,尼龙材质,能用机溶剂才能溶解。抽滤结束后,将滤膜取出,放到 $70^\circ C$ 鼓风干燥箱中干燥1h。

[0020] (4) 固化的PDMS制备方法如下:按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联

剂,搅拌20min后,在真空干燥箱中去除气泡,然后将其倒至培养皿中,在水平桌面上静置10min,移至旋涂机上,调节转速为500rpm/min,旋涂15s后,再在水平桌面上静置10min,随后将培养皿移至90℃鼓风干燥箱中1h。

[0021] (5) 将干燥完全的滤膜取出,转印到已经固化好的PDMS上,通过仔细缓慢按压的方式转印还原氧化石墨烯薄膜,还原氧化石墨烯的转印过程为反复按压附着在PDMS上的滤膜,使还原氧化石墨烯完全粘附在PDMS上,增强它们之间的结合力。压印时间控制在30min左右,并排除气泡。随后将其泡在丙酮溶液中,溶解滤膜,最后将附有还原氧化石墨烯薄膜的PDMS放到70℃鼓风干燥箱中干燥。图2为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的SEM图。左图为PDMS表面的SEM,可以看出PDMS表面十分光滑;右图为PDMS表面转印上一层还原氧化石墨烯的SEM,可以看出还原氧化石墨烯是片状、折皱的结构,说明还原氧化石墨烯很好地附着在PDMS的表面。

[0022] (6) 用叉指图案做掩膜版,对附有还原氧化石墨烯薄膜的PDMS进行磁控溅射,在还原氧化石墨烯薄膜表面镀上金叉指电极。经磁控溅射在还原氧化石墨烯薄膜表面镀上金叉指电极的工艺参数为氩气氛围中,保持背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm,室温条件下沉积金粒子。其中,磁控溅射的金叉指电极的叉指间距为200um,所述金电极厚度约为50nm。

[0023] (7) 将镀上金叉指电极的还原氧化石墨烯柔性薄膜嵌入面包板上,用铂丝连接内外引线,便制得还原氧化石墨烯的湿敏传感器。该湿敏传感器包括湿度信号的采集与输出两个部分。其中,湿度信号采集部分为还原氧化石墨烯与金叉指电极部分;信号输出部分为吉时利2400表,将湿度信号转化为电信号。

[0024] 图3为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的对酒精棉远近的湿度感应示意图:当酒精棉靠近还原氧化石墨烯薄膜传感器时,测试的电信号增强,当酒精棉远离还原氧化石墨烯薄膜传感器时,测试的电信号减弱。可以看出该还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器对湿度感应十分灵敏。

[0025] 图4为本发明制备一种还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器测试人体呼吸运动的示意图。但实验者对着还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器呼气时,测试的电信号增强;而当实验者吸气时,还原氧化石墨烯薄膜湿敏传感器的电信号减弱。这对未来医疗诊断具有重要意义。

[0026] 实施例2:本实施例通过改变磁控溅射参数,研究金电极的沉积情况对于传感器特性的影响。

[0027] 步骤1-5、7同实施例1,步骤6中的磁控溅射参数如表1~表6所示。

[0028] 表1:不同背底真空度

[0029]

背底真空	5×10^{-2} Pa	5×10^{-3} Pa	1×10^{-4} Pa	4×10^{-4} Pa	5×10^{-4} Pa	6×10^{-4} Pa	8×10^{-4} Pa	5×10^{-5} Pa
纯净度	杂质残余多	杂质残余多	杂质残余多	杂质残余较多	几乎无杂质	几乎无杂质	几乎无杂质	几乎无杂质

[0030] 注:溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm。

[0031] 表2:不同溅射气压

[0032]	溅射气压	0.5 Pa	0.8 Pa	1.0 Pa	1.5 Pa	2.0 Pa	2.5 Pa
	成膜速率	慢	慢	快	快	快	快
	成膜质量	缺陷多	部分缺陷	基本无缺陷	基本无缺陷	裂纹	裂纹多

[0033] 注:背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm。

[0034] 表3:不同溅射功率

[0035]	溅射功率	10 W	30W	50W	60W	70W	90W	130W
	薄膜完整度	5%	60%	85%	100%	95%	80%	50%

[0036] 注:背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm,气体流量为23sccm。

[0037] 表4:不同溅射时间

[0038]

溅射时间	3min	5min	7min	7.3min	7.5min	7.8min	8min	9min
薄膜厚度	9nm	26nm	39nm	46nm	50nm	75nm	81nm	100nm

[0039] 注:背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,靶基距为50mm,气体流量为23sccm。

[0040] 表5:不同靶基距

[0041]

靶基距	10mm	30mm	45mm	50mm	55mm	60mm	70mm
均匀度	差	较差	一般	较好	较好	一般	一般

[0042] 注:背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,气体流量为23sccm。

[0043] 表6:不同气体流量

[0044]

气体流量	15sccm	18sccm	21sccm	22sccm	23sccm	24sccm	27sccm	30sccm
薄膜厚度	26nm	33nm	40nm	46nm	50nm	61nm	78nm	97nm

[0045] 注:背底真空 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa,溅射气压为1.0Pa,溅射功率为60W,溅射时间为7.5min,靶基距为50mm。

[0046] 从表1~表6可以看出:当背底真空较高时,无法尽可能减少真空腔体内的残余气体,导致镀的薄膜不够纯净;当背底真空极低时,真空腔体内的残余气体能排除干净,但需要更多的能耗。因此,大量实验表明,背底真空为 $6.0-4.0 \times 10^{-4}$ Pa时,既能得到纯净的金薄膜电极,又能节约能源。当气压低于一定限制时,气体离子密度小,不足以形成等离子体;随着气压的不断上升,离子密度增大,溅射速率随之增加;当气压高到一定程度时,由于离子密度太大,使溅射离子平均自由程减小,从而又使溅射速率下降。而薄膜的形成是靶材粒子经过吸附、凝结、表面扩散迁移、碰撞结合形成稳定晶核。然后再通过吸附使晶核长大成小岛,岛长大后互相联结聚结,最后形成连续状薄膜。气压的大小影响粒子能量,进而影响薄

膜晶核的形成。气压过低时,溅射粒子能量大,在基片上容易形成小丘或空洞,造成薄膜缺陷;随着压强的升高,溅射粒子在飞向基片的过程中与氩气原子碰撞几率增加,到达基片时能量减小,有利于去除高能造成的缺陷;但当气压太高时,溅射粒子到达基片时能量太低,又影响到薄膜的结晶。因此,经大量实验证明溅射气压为1.0Pa时,能得到成膜速率快和成膜质量较高的金薄膜叉指电极。随着溅射功率的不断增加,金薄膜的附着力也越来越好。实验表明,功率太小会使膜层结构疏松、颗粒大;提高功率,部分高能溅射粒子产生不同程度的注入现象,在薄膜与基片之间形成伪扩散层,提高附着力。但是,当功率太高时,由于膜层内应力增大,会导致膜层破裂。因此,当溅射功率为60W时,能得到附着力较大且完整的金薄膜电极。如果溅射时间较短,薄膜的层结构疏松且颗粒大,附着力也弱,难以形成均匀性和致密性较好的薄膜;如果溅射时间较长,能形成均匀的、致密的薄膜,但镀的薄膜会很厚,影响柔性电极的灵敏度。因此,当溅射时间为7.5min时,能得到厚度均一的金薄膜电极。若靶极距离较大,放电会比较集中在阴极和阳极的中心,使阴极溅射较强烈;若距离太大,在气体中产生的离子会由于非弹性碰撞被慢化,以至于当其撞击到阴极时已不能产生二次电子;而距离较小,则放电较分散,阴极边缘溅射较强烈;若距离太小,二次电子在撞击阴极后不能进行足够能量的电力碰撞。因此,靶材与基片之间必须保持一定的距离,过大或过小镀膜的均匀性和致密性都较差。实验表明,靶间距为50mm时,能得到均匀度和致密性都较好的金薄膜电极。如果气体流量较小,薄膜的层结构疏松且颗粒大,附着力也弱,难以形成均匀性和致密性较好的薄膜;如果气体流量较大,能形成均匀的、致密的薄膜,但镀的薄膜会很厚。因此,当气体流量为23sccm时,能得到厚度均一的金薄膜电极。

[0047] 上述实例用来解释说明本发明,然而并非限定本发明。在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

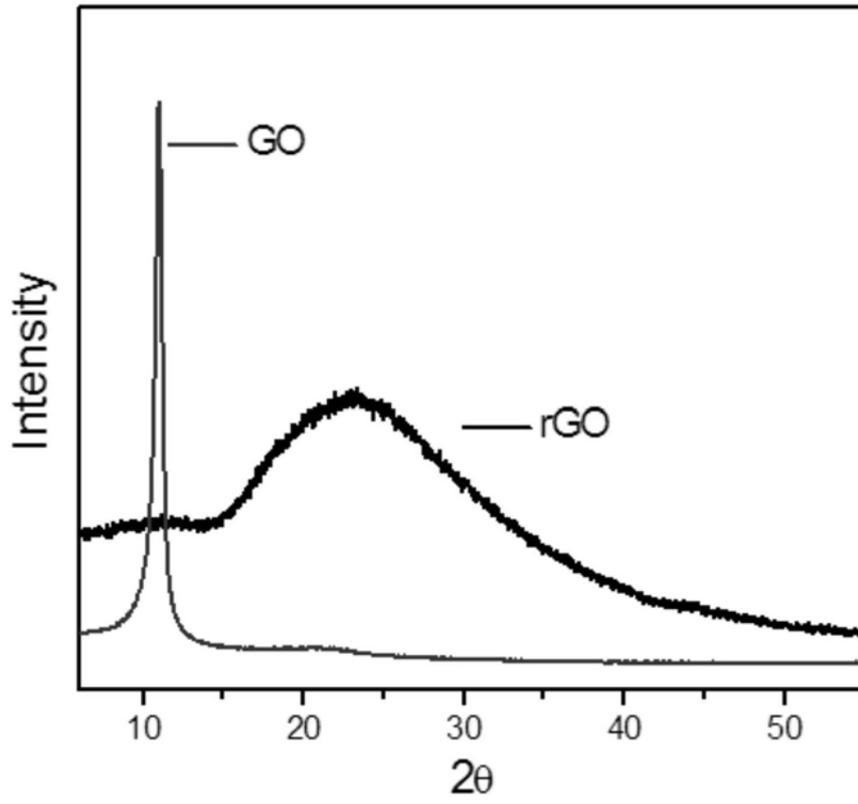


图1

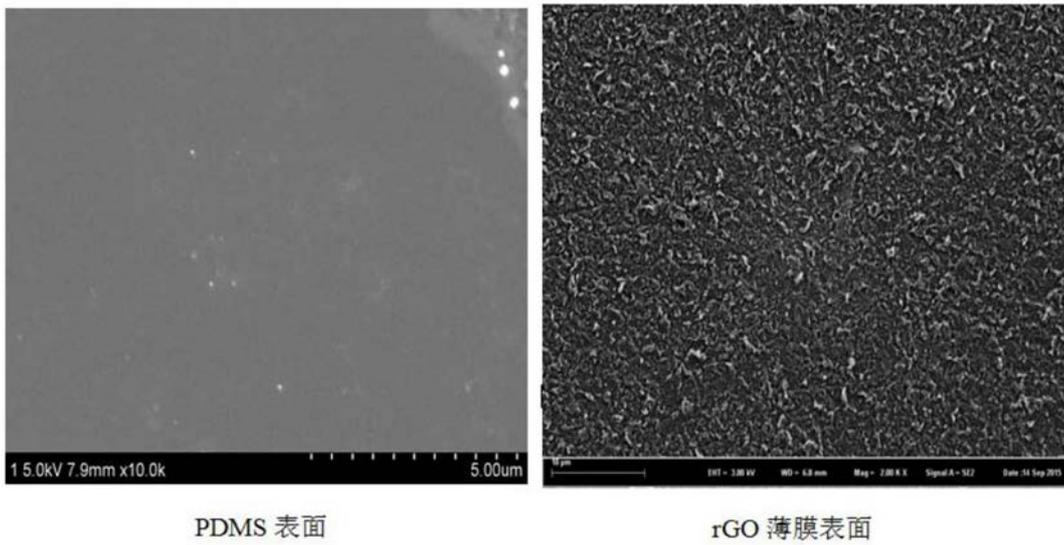


图2

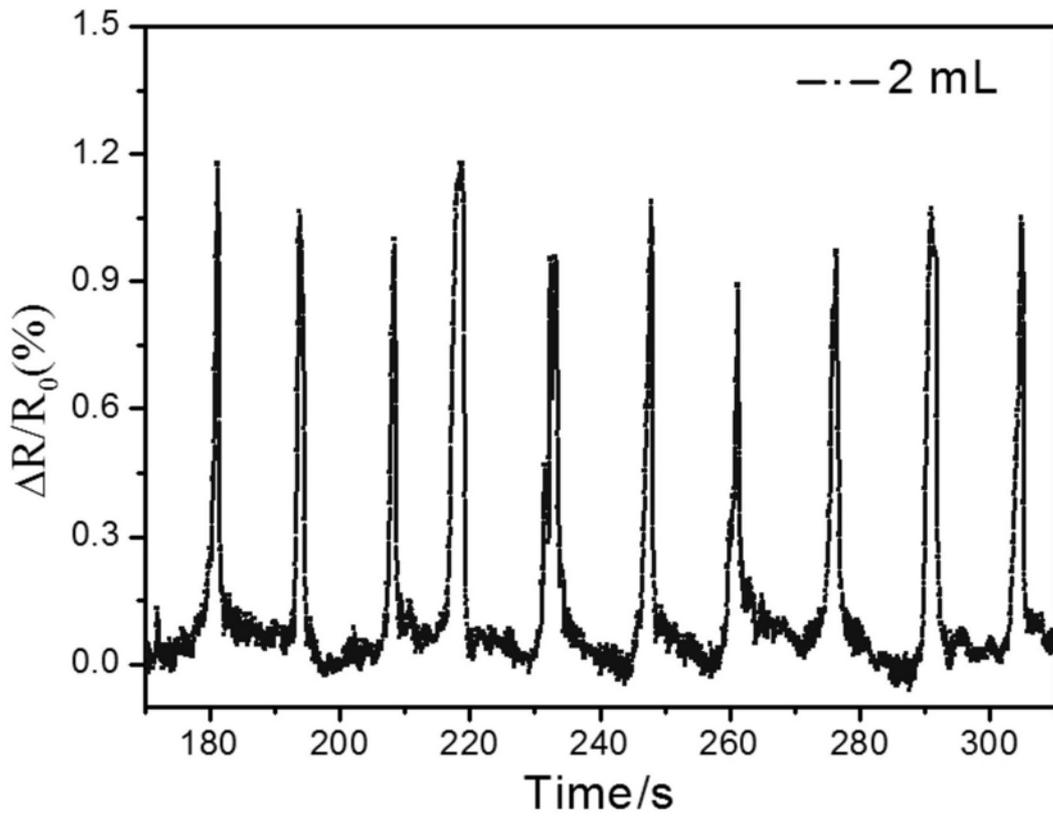


图3

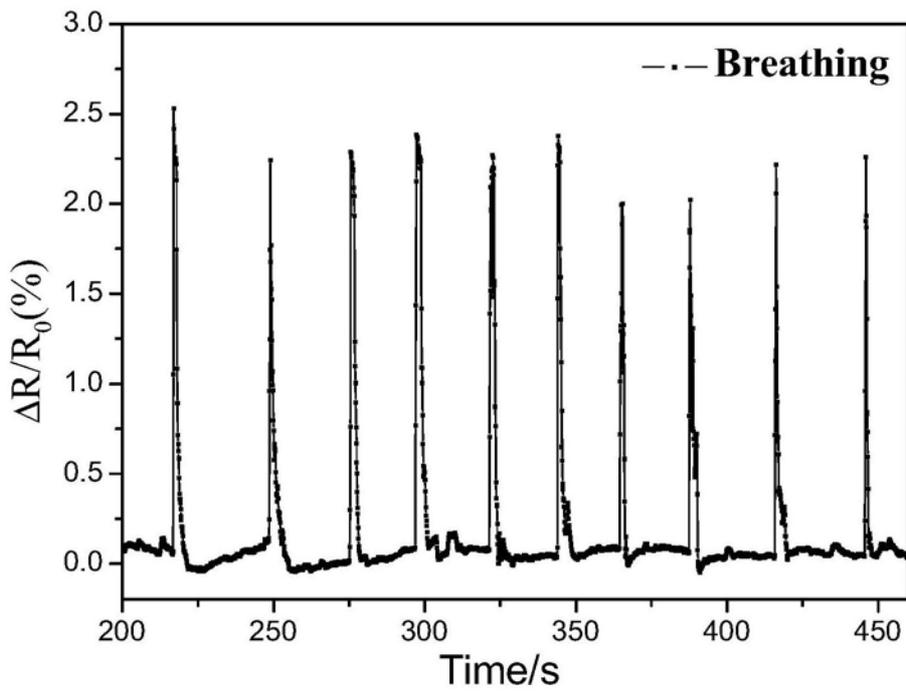


图4