



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107556508 A

(43)申请公布日 2018.01.09

(21)申请号 201710770399.5

(22)申请日 2017.08.31

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 钱巍 吴化平 李敏

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 黄欢娣 邱启旺

(51) Int. Cl.

C08J 7/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种基于石墨烯微圆柱阵列的柔性薄膜的
制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种基于石墨烯微圆柱阵列的柔性薄膜的制备方法,属微纳加工领域,通过对微阵列硅模板的清洗,经疏水处理后浇注PDMS,固化剥离得到具有微阵列结构的PDMS,随后经等离子体氧刻蚀处理和聚二烯二甲基氯化铵溶液浸泡,滴涂石墨烯水溶液,干燥后石墨烯能均匀铺展在微柱阵列表面及侧面,最后得到柔性微柱阵列薄膜。该制备方法简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。

1. 一种基于石墨烯微圆柱阵列的柔性薄膜的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 构建具有微圆柱阵列的PDMS基底,所述微圆柱的高度为 $20\mu\text{m}$,长径比为 $1\sim 2.5$ 。

(2) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,用等离子体氧处理 $10\sim 15\text{min}$,随后将PDMS浸泡于质量浓度为 $5\text{wt}\%$ 的PDDA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中 $30\sim 60\text{min}$,然后用去离子水洗涤,再置于 40°C 烘箱中干燥。

(3) 滴涂 0.3mg/ml 的石墨烯溶液,滴涂的量为 $200\sim 467\mu\text{l}/\text{cm}^2$, 40°C 环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述微圆柱的间距与直径的比值为 $0.8\sim 2.5$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述具有微圆柱阵列的PDMS基底通过以下步骤获得:

(1.1) 用硫酸和双氧水按体积比 $3:1$ 在 90°C 水浴条件下处理具有微阵列的硅模板 1h ,之后用去离子水清洗并干燥。

(1.2) 将硅模板置于 $93\text{wt}\%$ 正庚烷、 $2\text{wt}\%$ 十八烷基三甲氧基硅烷和 $5\text{wt}\%$ 乙酸乙酯混合溶液中浸泡 1h ,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,最后将硅模板置于 $100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 1h 。

(1.3) 按照质量比为 $10:1$ 的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌 20min ,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次真空除气泡,随后置于 80°C 鼓风干燥箱中 90min 固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离,得到具有微圆柱阵列的PDMS基底。

一种基于石墨烯微圆柱阵列的柔性薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯薄膜制备领域,尤其涉及一种使用滴涂石墨烯至高长径比微圆柱表面及侧面,并均匀铺展于微柱表面的方法,以及最终制成柔性微纳结构薄膜的方法。属于先进石墨烯基微纳加工薄膜技术领域。

背景技术

[0002] 纵观国内外的研究成果,尽管薄膜制备技术在研究中发展迅速,但近年来火热发展的柔性电子皮肤使得薄膜制备需兼具柔性和高性能,因此,柔性薄膜制备是目前亟待解决的最突出的难题。目前国内外的研究者正在积极地通过开发新材料和发现新原理来设计高性能、高柔性、高可靠性的电子皮肤,争取使电子皮肤尽快走入实用阶段。其中传感材料包括金属材料、有机材料、半导体材料。金属材料的优点是精度高,测量范围广,缺点是具有非线性,抗干扰能力较差,易受外界条件影响;有机材料的优点是延展性好,响应速度快,缺点是电导率依赖于温度、电场,灵敏度较低;半导体材料的优点是灵敏度高、响应速度快、体积小、重量轻,缺点是稳定性较差、导电性较差。近年来石墨烯基力敏感材料展现出了极高的力敏感度,但是此类材料仍难以实现令人满意的动态压力重复性,较小的滞后以及优异的耐久特性。从力学角度来看,柔性电子皮肤工作的时候有时需要大的变形,有时需要小的变形,近年来出现的石墨烯材料虽然有着较好的弹性压缩性能,但是对压力响应不灵敏,必须通过结构设计才能应用于电子皮肤薄膜。

发明内容

[0003] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种柔性微柱阵列石墨烯基薄膜的制备方法。该制备方法简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。

[0004] 本发明提供了一种基于石墨烯微圆柱阵列的柔性薄膜的制备方法,所述方法包括:

[0005] (1) 构建具有微圆柱阵列的PDMS基底,所述微圆柱的高度为 $20\mu\text{m}$,长径比为 $1\sim 2.5$ 。

[0006] (2) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,用等离子体氧处理 $10\sim 15\text{min}$,随后将PDMS浸泡于质量浓度为 $5\text{wt}\%$ 的PDDA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中 $30\sim 60\text{min}$,然后用去离子水洗涤,再置于 40°C 烘箱中干燥。

[0007] (3) 滴涂 0.3mg/ml 的石墨烯溶液,滴涂的量为 $200\sim 467\mu\text{l}/\text{cm}^2$, 40°C 环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0008] 进一步地,所述微圆柱的间距与直径的比值为 $0.8\sim 2.5$ 。

[0009] 进一步地,所述具有微圆柱阵列的PDMS基底通过以下步骤获得:

[0010] (1.1) 用硫酸和双氧水按体积比 $3:1$ 在 90°C 水浴条件下处理具有微阵列的硅模板 1h ,之后用去离子水清洗并干燥。

[0011] (1.2) 疏水处理、干燥将清洗干净的硅模板置于 $93\text{wt}\%$ 正庚烷、 $2\text{wt}\%$ 十八烷基三

甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0012] (1.3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次真空除气泡,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离,得到具有微圆柱阵列的PDMS基底。本发明具有以下优点:微柱阵列薄膜的制备采用了滴涂的方式,一方面简化了微纳结构薄膜的制备方法,避免了操作繁琐的化学气相沉积方式和光刻方法;另一方面,通过对微柱阵列PDMS表面的一系列修饰,增强亲水性和结合力,有助于石墨烯的附着,尤其是微圆柱侧面的石墨烯均匀吸附。微柱阵列增大了石墨烯的比表面积,有利于提高导电性和灵敏度,减小噪音。该石墨烯基柔性微柱阵列薄膜的制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。该柔性微柱阵列石墨烯基薄膜具有灵敏度高和压力检测范围广等优点,且可用于可穿戴设备。

附图说明

[0013] 图1为柔性薄膜使用的石墨烯材料的XRD图;

[0014] 图2为石墨烯和PDMS的拉曼光谱图;

[0015] 图3为柔性薄膜的SEM图;

[0016] 图4为不同石墨烯滴涂量的传感灵敏度。

[0017] 图5为不同微圆柱阵列间距的传感灵敏度。

具体实施方式

[0018] 实施例1

[0019] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0020] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0021] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。

[0022] 然后分别按照以下方法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:

[0023] 方法1

[0024] 采用浸没法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:将微柱阵列PDMS薄膜浸没在0.3mg/ml石墨烯溶液中,40℃干燥,直至水分蒸发完;

[0025] 方法2

[0026] 采用普通滴涂法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:在微柱阵列PDMS薄膜上直接滴涂0.3mg/ml石墨烯溶液500μl,40℃干燥;

[0027] 方法3

[0028] 采用本发明方法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理具有微阵列结构的PDMS15min,增强PDMS微圆柱阵列表面的亲水性;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30-60min,进一步提高PDMS微圆柱阵列表面的亲水性,然后用去离子水洗涤,再置于40℃烘箱中干燥。然后滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液,滴涂的量为500 μ l,40℃环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0029] 通过共聚焦激光显微镜和吉时利2400表对上述三种方法获得的产物进行表征,结果表明,通过浸没法制备的微柱石墨烯薄膜成膜不均匀,表面存在大量的裂纹,微柱侧面未被石墨烯片完全包裹,导电性差,且吸附到PDMS面的石墨烯的量无法控制,无法进行定量分析;通过普通滴涂法制备柔性微柱石墨烯薄膜成膜也不均匀,PDMS表面的石墨烯易发生堆叠,导致部分微柱被石墨烯完全覆盖,甚至将微柱结构覆盖,但部分PDMS微柱暴露,影响了薄膜的导电性;通过本发明方法制备的柔性微柱阵列石墨烯薄膜成膜均匀,微柱的侧面也能完全被石墨烯片吸附,这是因为PDMS表面经等离子体氧刻蚀改性,增强了PDMS表面的亲水性,增大接触角,有利于水分的铺展,然后又将PDMS浸泡在PDPA溶液中,使得PDMS表面修饰上带正电的铵基,滴涂石墨烯后来吸引带负电的石墨烯,从而使得石墨烯成膜均匀,且石墨烯又经范德华力牢牢吸附在PDMS表面,从而石墨烯薄膜不易从PDMS上剥离脱落。图1为所用石墨烯的XRD图,24.5°的馒头峰为石墨烯的衍射峰。图2为方法3获得的柔性薄膜的拉曼光谱图。其中,PDMS的拉曼特征峰为1259 cm^{-1} 和1410 cm^{-1} ,滴涂石墨烯溶液后测得的拉曼特征峰为1340 cm^{-1} 和1580 cm^{-1} ,属于石墨烯的拉曼特征峰。图3为方法3获得的柔性薄膜的SEM图。其中,左侧两图均为PDMS微圆柱模板的SEM(a、c),可以看出PDMS微柱表面光滑,且无任何杂质;右侧两图为滴涂石墨烯之后的SEM(b、d),可以看出石墨烯是折皱的片层结构,并均匀附着在具有微柱阵列的PDMS表面。

[0030] 实施例2

[0031] 本实施例旨在研究不同等离子体氧刻蚀时间对于薄膜性能的影响。

[0032] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0033] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0034] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μ m,高度20 μ m,间距30 μ m。

[0035] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束

流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理3-21min,如表1所示;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30min。

[0036] (5)滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液500 μ l,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40 $^{\circ}$ C环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0037] 不同等离子体氧刻蚀时间下得到的产物如表1所示。

[0038] 表1:不同等离子体氧刻蚀时间

[0039]

刻蚀时间	3min	5min	8min	10min	12min	15min	18min	21min
成膜性	差 团聚;裂 纹	差 团聚;裂 纹	较差 团聚;裂 纹	好 较均匀	好 均匀铺 展	好 均匀铺 展	较差 微柱塌 陷	差 微柱塌 陷

[0040] 从表1可以看出,用等离子体氧刻蚀具有微柱阵列的PDMS表面时,当刻蚀时间少于10min时,PDMS表面亲水性差,后期滴涂石墨烯溶液时无法均匀铺展,干燥后石墨烯会发生团聚并产生裂纹;当刻蚀时间高于18min时,PDMS表面的微柱阵列由于长时间刻蚀会发生坍塌,从而不利于微柱薄膜的形成,易产生裂纹,影响石墨烯薄膜的性能;只有当刻蚀时间为10-15min时,PDMS表面不但具有亲水性,而且石墨烯能均匀铺展在具有微柱的PDMS表面及侧面,得到导电性能和压阻性能均较好的石墨烯薄膜。

[0041] 实施例3

[0042] 本实施例旨在研究不同石墨烯滴涂量对于薄膜性能的影响。

[0043] (1)用硫酸和双氧水按体积比3:1在90 $^{\circ}$ C水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0044] (2)将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ C的烘箱中干燥1h。

[0045] (3)按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80 $^{\circ}$ C鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μ m,高度20 μ m,间距30 μ m。

[0046] (4)将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理15min;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中60min。

[0047] (5)滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液,如表2所示,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40 $^{\circ}$ C环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0048] 不同滴涂量下得到的产物如表2所示。

[0049] 表2:不同石墨烯滴涂量

	滴涂量	100 μl	150 μl	300 μl	333 μl	500 μl	667 μl	700 μl
[0050]	成膜性	差	差	较差	好	好	好	好
		未全部覆盖	未全部覆盖	基本覆盖,均匀	全部覆盖,均匀	全部覆盖,均匀	全部覆盖,均匀	均匀,膜厚

[0051] 从表2可以看出,当0.3mg/ml石墨烯的滴涂量小于333 μl 时,由于石墨烯的量少,无法完全覆盖PDMS表面,表面裂纹多,导电性差;当石墨烯的滴涂量高于333 μl 时,石墨烯片能在微柱PDMS表面均匀成膜,但随着石墨烯量的增加,石墨烯片自身的折皱将会铺平,石墨烯膜变厚,影响微柱本身的高度,从而减弱石墨烯的压阻性能。

[0052] 进一步地,滴涂量为333 μl ,500 μl ,667 μl 获得的微柱阵列在不同压力下的压阻行为如图4所示,可以看出滴涂的量为200–467 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 条件下,灵敏度较好。且石墨烯滴涂量为500 μl 具有较高的灵敏度。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例旨在研究不同微柱阵列间距对于薄膜性能的影响。

[0055] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0056] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥1h。

[0057] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μm ,高度20 μm 。

[0058] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理15min;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDDA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中60min。

[0059] (5) 滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液500 μl ,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40 $^{\circ}\text{C}$ 环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0060] 不同滴涂量下得到的产物如表3所示。

[0061] 表3:不同微圆柱间距

[0062]

圆柱间距	10 μm	12.8 μm	20 μm	30 μm	40 μm
成膜性	石墨烯无法铺展	均匀铺展	均匀铺展	均匀铺展	均匀铺展
导电性	差	良	良	优	良

[0063] 从表3可以看出微柱阵列间距为10 μm 时,滴涂石墨烯溶液时无法铺展,导致石墨烯无法吸附到PDMS微柱阵列表面;间距为12.8 μm ,20 μm ,30 μm 或40 μm 的微柱阵列能使得石墨烯

均匀铺展,但20 μm 和40 μm 间距薄膜的压阻灵敏度不及微柱间距为30 μm 的。间距为20 μm ,30 μm ,40 μm 的微柱阵列在检测不同压力下的压阻行为如图5所示,微柱间距为30 μm 的薄膜具有较高的灵敏度。

[0064] 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。

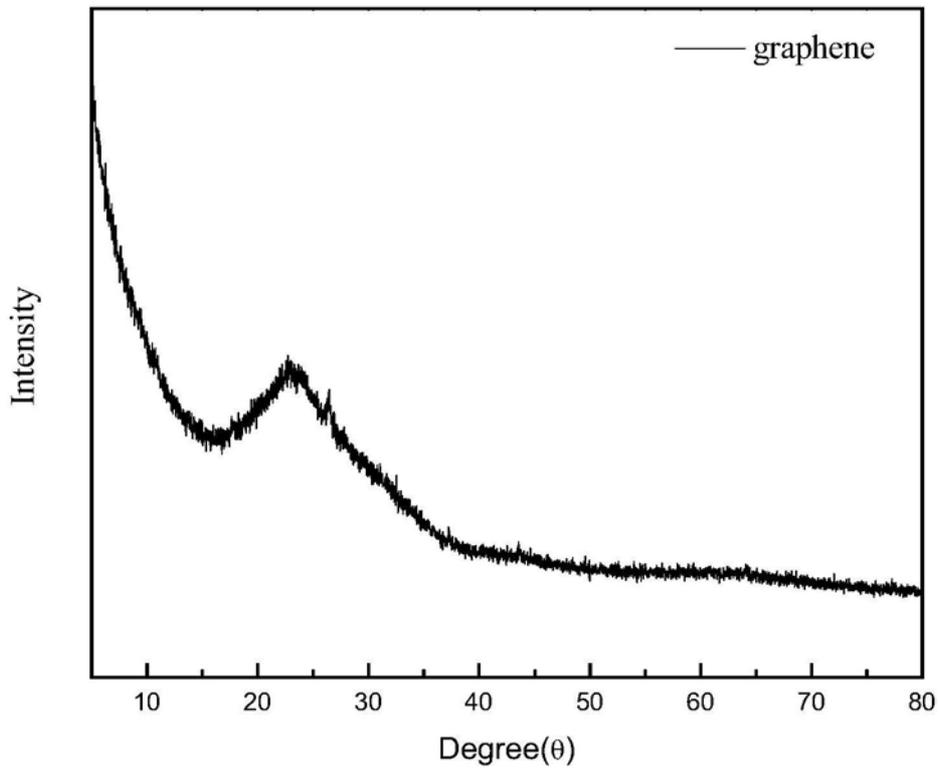


图1

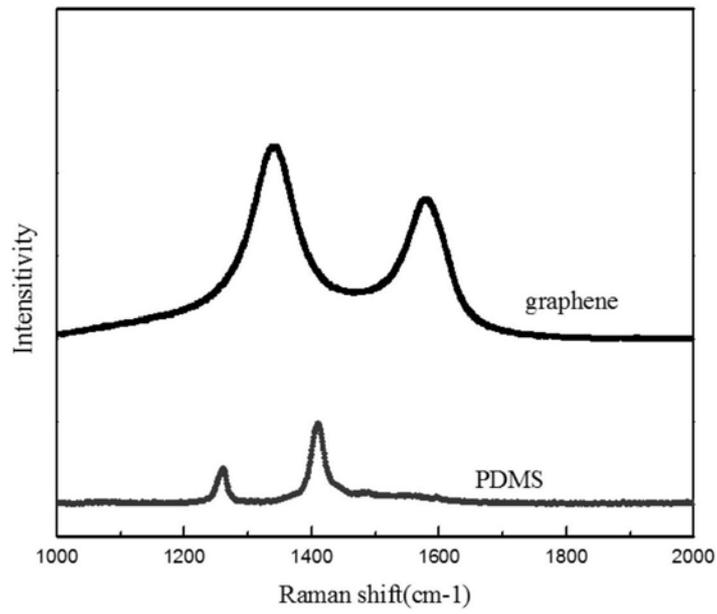


图2

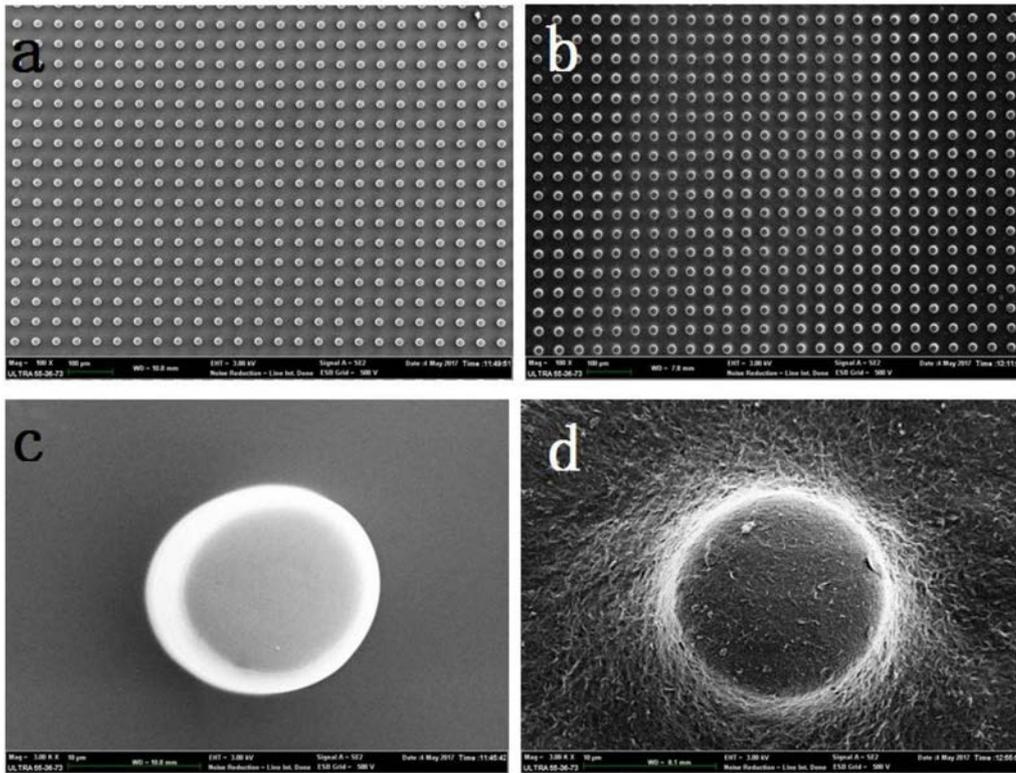


图3

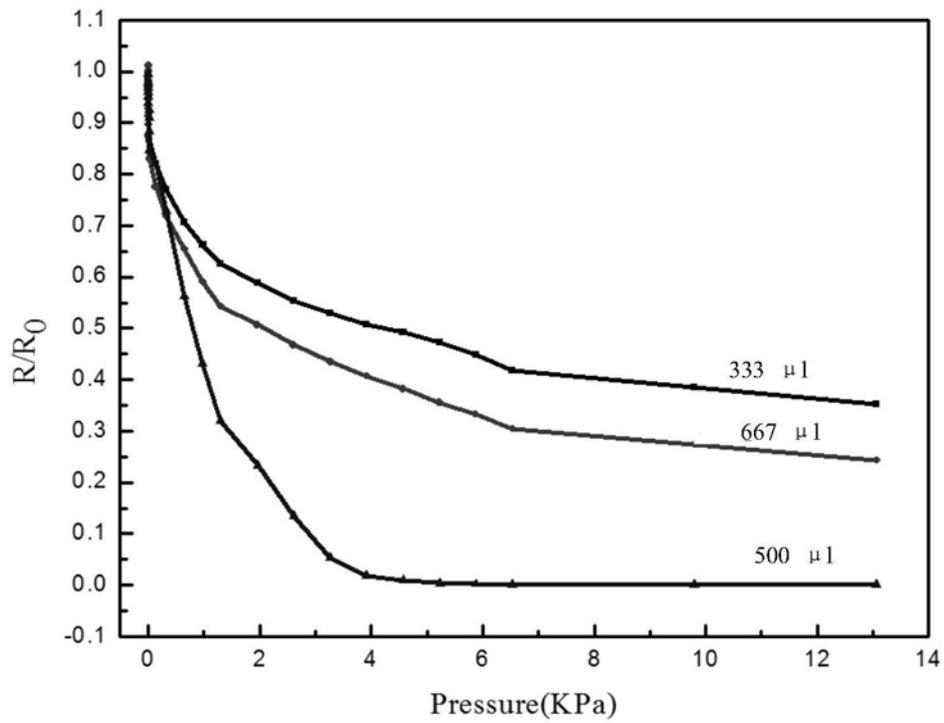


图4

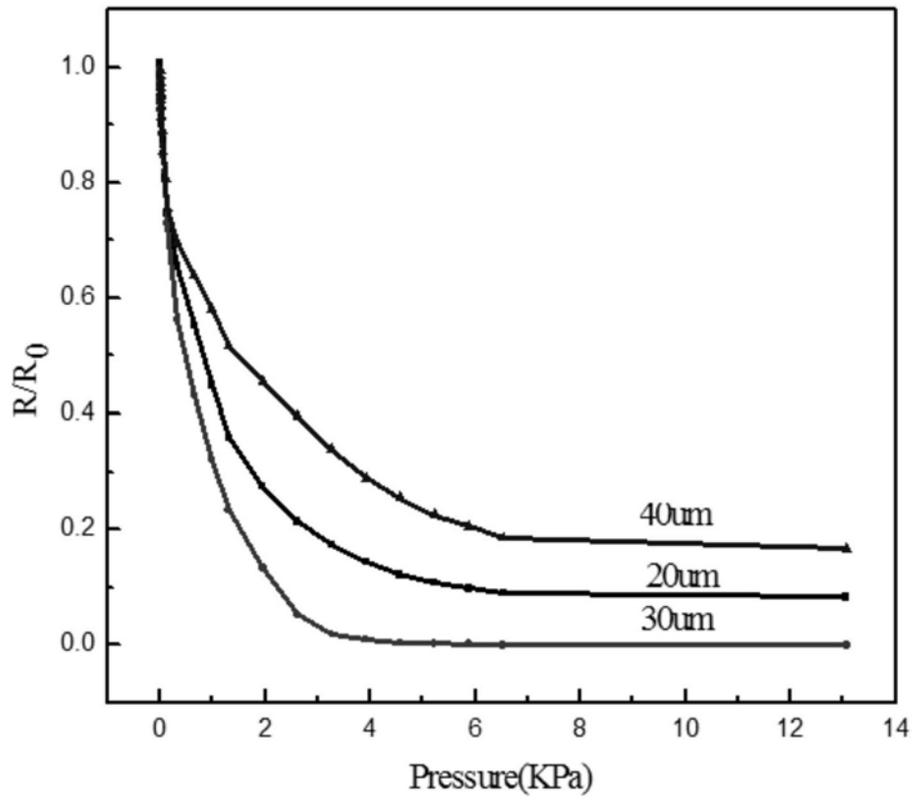


图5