



**UNIVERSITÀ
DI TRENTO**
Dipartimento di
Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in

INGEGNERIA INDUSTRIALE

PROVA FINALE

**ELETTRONICA FLESSIBILE
con enfasi sui sensori**

Relatore

Prof. Gian-Franco Dalla Betta

Studente

Andrea Cardone

ANNO ACCADEMICO 2019/2020

INDICE

1. Introduzione	1
2. Materiali	3
2.1. Conduttori	3
2.1.1. Metalli	3
2.1.2. Ossidi conduttori amorfi	3
2.1.3. Conduttori al carbonio	4
2.1.4. Conduttori organici	4
2.2. Semiconduttori	5
2.2.1. Ossidi metallici semiconduttori	5
2.2.2. Semiconduttori organici	5
2.2.3. Silicio	6
2.2.4. Altri semiconduttori	6
2.3. Dielettrici	6
3. Tecniche produttive	8
3.1. Inkjet printing	8
3.2. Screen printing	10
3.3. Slot die coating	10
3.4. Gravure printing	11
3.5. Gravure-offset printing	12
3.6. Flexographic printing	12
3.7. Micro contact (μ CP)	13
3.8. Nano imprinting (NI)	14
3.9. Transfer printing	15
3.10. Roll-to-roll (R2R)	17
3.11. Principali vantaggi e problematiche	18

4. Sezione circuitale	19
4.1. Condizionamento in situ del segnale	19
4.2. Alimentazione	21
4.3. Trasmissione dati	23
5. Sensori	25
5.1. Sensori di deformazione	25
5.1.1. Sensori di deformazione resistivi	25
5.1.2. Sensori di deformazione capacitivi	26
5.1.3. Sensori piezoelettrici e altri sensori di deformazione	27
5.2. Sensori di pressione	27
5.2.1. Sensori di pressione resistivi	27
5.2.2. Sensori di pressione capacitivi	29
5.2.3. Sensori di pressione FET	29
5.2.4. Sensori di pressione piezocapacitivi e piezoelettrici	30
5.3. Sensori di temperatura	30
5.3.1. Sensori di temperatura termoresistivi	30
5.3.2. Sensori di temperatura basati su termistori	31
5.3.3. Sensori di temperatura piroelettrici	32
5.3.4. Altri sensori di temperatura	32
5.4. Sensori magnetici	33
5.5. Sensori di radiazione elettromagnetica	34
5.6. Sensori di ultrasuoni	35
5.7. Sensori chimici	36
5.7.1. Sensori chimici resistivi	36
5.7.2. Sensori elettrochimici	37
5.7.3. Sensori chimici FET	38
5.8. Sensore elettrochimico	39
5.9. Sensore di impronta digitale	43
6. APPLICAZIONI	46

6.1. Monitoraggio della salute	46
6.2. Pelle elettronica (Electronic Skin).....	50
7. Conclusioni	53
8. Bibliografia	55

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, l'elettronica flessibile e indossabile ha suscitato un interesse crescente ed è diventata un interessante campo per la ricerca e lo sviluppo. In contrasto con i dispositivi elettronici rigidi a base di silicio, l'elettronica flessibile mostra molte caratteristiche uniche e superiori, come l'elevata flessibilità, il peso ridotto e la conformità, che consentono di utilizzare l'elettronica flessibile e indossabile in una più ampia gamma di applicazioni.

In particolare, c'è stato un crescente interesse per la creazione di sensori di parametri biomedici flessibili e indossabili per l'acquisizione delle informazioni riguardanti la salute, difatti negli ultimi anni sono stati sviluppati un gran numero di dispositivi per monitorare continuamente i segni vitali nel modo più confortevole e il meno invasivo possibile. Questi dispositivi indossabili possono misurare vari indicatori di salute come frequenza cardiaca, temperatura corporea, glicemia, concentrazione di lattato, ecc. in modo non invasivo, in tempo reale e semplicemente attaccandoli alla superficie del corpo. Il monitoraggio in tempo reale dei segnali vitali può avvisare gli utenti e gli operatori sanitari quando gli indicatori di salute di un individuo sono anormali, in modo da rendere più repentino l'intervento sanitario e evitare situazioni potenzialmente dannose. Non c'è dubbio che per questi motivi i dispositivi elettronici flessibili e indossabili di prossima generazione porteranno ad una rivoluzione nello stile di vita quotidiano.

Per ottenere un efficace utilizzo nelle applicazioni cliniche pratiche, i dispositivi indossabili non dovrebbero solamente garantire l'accuratezza per quanto riguarda l'acquisizione del segnale, ma anche assicurare il maggior comfort possibile mentre vengono indossati. Per raggiungere questo obiettivo è necessario ridurre il volume dei dispositivi impiantabili, migliorare la biocompatibilità e l'affidabilità. Inoltre grazie alle tecniche chirurgiche mininvasive, le lesioni dovute all'invasività del dispositivo impiantato possono essere ridotte al più possibile. Altri fattori da tenere in grande considerazione per migliorare la prestazione finale del dispositivo sono: la stabilità dell'alimentazione della batteria, la durata della vita del dispositivo, il posizionamento del sensore, il consumo energetico, la dipendenza da dispositivi esterni per l'elaborazione dei dati, la velocità e la distanza massime per la trasmissione dei dati.

Secondo gli ultimi dati dell'International Data Corporation (IDC), le spedizioni globali di dispositivi indossabili sono aumentate dell'82,3% nell'ultimo trimestre del 2019 raggiungendo 118,9 milioni di unità. Nel corso dell'anno, le spedizioni globali di dispositivi indossabili hanno raggiunto 335,5 milioni nel 2019, con un aumento dell'89% rispetto al 2018. Nel complesso, il mercato dei sensori stampati e flessibili dovrebbe crescere da \$ 3,6 miliardi a \$ 7,6 miliardi entro il 2027 [5].

Questa enorme crescita è stata resa possibile dai progressi compiuti negli ultimi anni nella scienza dei materiali, nella progettazione di componenti elettronici flessibili e nelle tecniche produttive compatibili, che hanno reso la produzione su larga scala di dispositivi flessibili un'opzione economicamente praticabile. Materiali come grafene, fosforo nero o dicalcogenuri dei metalli di transizione sono stati studiati per applicazioni in sensori di gas e deformazione, le perovskiti sono

emerse come un'opzione per fabbricare sensori di luce ultra sensibili, oltre al grande utilizzo di nanofili e nanofibre metallici per la realizzazione di strati conduttori trasparenti e flessibili. Inoltre la costruzione di dispositivi con particolari geometrie ha permesso di migliorare la deformabilità delle strutture flessibili. L'obiettivo di questo lavoro consiste nel fornire al lettore una panoramica sul campo dell'elettronica flessibile in particolare per quanto riguarda i sensori flessibili ed estensibili. In seguito verranno esposti i principali materiali utilizzati in questo campo e le tecniche produttive maggiormente utilizzate. Quindi verrà trattato il problema dell'elaborazione in loco del segnale, dell'alimentazione e della trasmissione dei dati. A seguire verranno presentate le principali tipologie di sensori flessibili con due esempi descritti dettagliatamente riguardo un sensore per il rilevamento della concentrazione di lattato, glucosio, ioni Cl^- e pH nel sudore e un sensore per il rilevamento dell'impronta digitale, temperatura e pressione di contatto. Infine verranno riportate le principali applicazioni e le considerazioni finali riguardanti i punti di forza di questa tecnologia e le principali problematiche.

2. MATERIALI

2.1. CONDUTTORI

2.1.1. Metalli

I metalli risultano essere tra i materiali più comunemente utilizzati come conduttori nell'ambito dell'elettronica flessibile. Metalli come: rame (Cu), oro (Au), molibdeno (Mo), argento (Ag), platino (Pt), cromo (Cr), alluminio (Al), nichel (Ni) e magnesio (Mg) sono stati tutti ampiamente impiegati a causa della loro conducibilità elettrica intrinseca ed elevata stabilità meccanica sotto sforzo di flessione. Questi materiali sono adeguati per applicazioni flessibili, ma non sono facilmente impiegabili sotto forma di film sottili, per quanto riguarda applicazioni dove è richiesta una notevole deformazione. Inoltre non sono trasparenti neanche in forma di film con spessore nanometrico. Quindi sono stati impiegati metalli in forma nanofili di rame (CuNWs) [23], nanofili d'oro (AuNWs) [23], nanofili d'argento (AgNWs) [6] e metalli liquidi (EGaIn) [8], i quali mostrano le proprietà più promettenti per quanto riguarda conduttori altamente estensibili. I film di AuNWs presentano una resistività di superficie di $130.1 \Omega/\square$ e una trasparenza del 92%, quelli prodotti con AgNWs presentano $5 \Omega/\square$ e una trasparenza non inferiore al 90%. Con un approccio alternativo, la combinazione di AgNW con altri materiali conduttori, come i nanotubi di carbonio (CNT) o grafene [17], ha anche prodotto film altamente conduttori ($27 \Omega/\square$), che ammettono una deformazione del 500% e con una trasparenza maggiore del 90% senza la necessità di complessi processi di sinterizzazione [23].

Tra i materiali conduttori i metalli liquidi presentano il più alto fattore di conformabilità. Il più usato è la lega eutettica gallio-indio (EGaIn)[8].

Le proprietà reologiche e autorigeneranti peculiari di EGaIn sono dovute da una sottile strato elastico fatto di ossido di gallio, che impedisce al liquido di ritirarsi dai microcanali del substrato, inoltre presenta una buona condutività di $3.4 \times 10^6 S/m$. Inoltre, la bassa viscosità del materiale ($1.9910 \times 10^{-3} Pa \cdot s$) favorisce il riempimento delle microcavità. Per queste caratteristiche i metalli liquidi possono essere utilizzati sia per creare connessioni elettriche flessibili tra componenti solidi, che come componente sensibile del sensore [23, 8].

2.1.2. Ossidi conduttori amorfi

Gli ossidi conduttori trasparenti (TCO) più utilizzati sono: l'ossido di indio-stagno (ITO), l'ossido di alluminio-zinco (AZO) e l'ossido di indio-zinco (IZO). Grazie all'introduzione di composti ternari questi materiali mostrano una maggiore conducibilità elettrica e perciò si è iniziato ad

utilizzarli ampiamente come conduttori trasparenti nello sviluppo di display a schermo piatto. Ad esempio ITO è una forma di stagno (Sn) drogato con In₂O₃, che può essere depositato tramite polverizzazione catodica (*DC sputtering e RF sputtering*) a basse temperature, rendendolo particolarmente compatibile con substrati polimerici.

Tuttavia, i valori di resistività inferiori a $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ non sono facilmente ottenibili, inoltre ITO non è altamente flessibile. I film di ITO depositati su polietilentereftalato (PET) o polietilene naftalato (PEN) possono danneggiarsi significativamente quando vengono piegati con un raggio raggio di circa 10 mm.

In alternativa a ITO, IZO è stato recentemente utilizzato per lo sviluppo di sensori flessibili, però è rilevante l'interesse di sostituire In nei TCO, a causa della sua scarsità e costo. Per questo motivo, materiali come AZO sono stati di recente impiegati [23].

2.1.3. Conduttori al carbonio

Negli ultimi anni i materiali a base di carbonio hanno trovato la maggior parte delle loro applicazioni nell'elettronica flessibile come conduttori elettrici. Vengono principalmente utilizzati: CNT, fibre CNT, grafene, ossido di grafene ridotto (rGO), nerofumo (CB) e grafite. In particolare il grafene prodotto per mezzo di deposizione chimica a vapore (CVD) presenta un grande interesse per lo sviluppo di sensori flessibili grazie al suo potenziale di fabbricazione su vasta area. Il grafene viene utilizzato in forma di film FLG (few-layer-graphene) e SLG (single-layer-graphene). Le fibre CNT hanno anche attirato una notevole attenzione nel campo dei sensori e dei dispositivi flessibili, grazie alla bassa resistività elettrica, alle proprietà meccaniche e alla facilità di produzione. Le fibre CNT vengono utilizzate nella forma di CNT a parete singola (SWCNT) e CNT a parete multipla (MWCNT) [3, 12, 23, 30].

2.1.4. Conduttori organici

I polimeri elettricamente conduttori (ECP) sono materiali con le proprietà elettriche, magnetiche e ottiche dei metalli, ma con le proprietà meccaniche caratteristiche di un polimero. Generalmente sono preferiti rispetto ai conduttori metallici in quanto possiedono una maggiore malleabilità, flessibilità e biocompatibilità. La variazione della conducibilità dipende dal grado di droggaggio, stato di ossidazione, cristallinità, interazioni interne intra-catena o peso molecolare. Gli ECP più frequentemente utilizzati sono: polipirrolo (PPy), polianilina (PANI) e i derivati del politiofene, come PEDOT. Il polipirrolo (PPy) è stabile e biocompatibile, con un'elevata conducibilità elettrica nell'intervallo da 40 S/cm a 50 S/cm. Inoltre presenta una buona flessibilità e solubilità che lo rendono di facile impiego su superfici flessibili. La conducibilità di PANI può anche essere aumentata con l'uso di materiali di carbonio come grafene, rGO, grafite, MWCNT. PANI è molto utilizzato grazie alle sue buone proprietà elettriche e alla sua scarsa rigidità. Inoltre presenta una

buona adesione, rendendolo ideale per il rivestimento di superfici flessibili. Per la produzione di sensori flessibili, sono stati impiegati anche conduttori organici a base di tiofene tra cui: politiofene (PT), tetraetilenglicole politiofene (TEGPT) o il poli(3,4-etilendiossitoliofene) (PEDOT). Il PEDOT viene spesso polimerizzato in presenza di polistirene sulfonato (PSS), che porta in seguito alla formazione di film sottili di PEDOT:PSS [23, 2, 3].

In sintesi i nanofili metallici e le nanofibre CNT sono più adatti per applicazioni flessibili ed estensibili grazie alle tecniche produttive ampiamente impiegate, buone proprietà elettriche e ottiche [23], inoltre sono stati fatti recenti studi riguardo gli idrogel conduttori [20].

2.2. SEMICONDUTTORI

2.2.1. Ossidi metallici semiconduttori

Gli ossidi metallici conduttori che vengono generalmente impiegati nella produzione di TFT (thin-film-transistor) sono l'ossido di indio-gallio-zinco amorfo (a-IGZO) e ZnO [22]. Vengono inoltre utilizzati: ossido di zinco-indio (IZO) e ossido di stagno (SnO). Generalmente i semiconduttori di ossido di metallo sono per lo più limitati al tipo n [23].

a-IGZO di tipo n viene ampiamente utilizzato per circuiti e sensori flessibili grazie alla sua stabilità meccanica, in quanto può essere piegato con un raggio di curvatura micrometrico e alle tecniche produttive a bassa temperatura come lo sputtering CC, lo sputtering RF e metodi di soluzione, rendendolo particolarmente compatibile con i substrati polimerici e ideale per la produzione di TFT grazie alla sua mobilità elettronica maggiore di $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [23, 24].

2.2.2. Semiconduttori organici

I semiconduttori organici (OSC) principalmente utilizzati sono: poli(3-esiltiofene) (P3HT), PDPP3T, DDFTTF o PII2T-Si. Sono caratterizzati da una buona flessibilità e inoltre vengono prodotti a basso costo e a bassa temperatura. Gli OSC vengono ampiamente utilizzati per quanto riguarda i sensori chimici flessibili basati su transistor organici ad effetto di campo (OTFT) [23, 16].

Un altro semiconduttore organico impiegato nell'elettronica flessibile è il pentacene, il quale è caratterizzato da un'elevata mobilità dei portatori di carica dovuta alla disposizione molecolare ben organizzata della microstruttura del film policristallino [23].

2.2.3. Silicio

Il silicio (Si) viene utilizzato nei sensori flessibili in forma amorfa (a-Si), silicio policristallino, nanofili di Si (SiNWs) e nanomembrane di silicio cristallino (SiNM).

Il silicio amorfico viene utilizzato per sensori flessibili come componente sensibile alla deformazione, come semiconduttore per i circuiti di elaborazione del segnale o come componente per rivelatori di raggi X.

a-Si presenta una mobilità elettronica fino a $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, inoltre non è indicato per la produzione di TFT a causa della formazione di cricche dovuta ad una deformazione del 0,5% [23, 24].

La bassa mobilità di a-Si rispetto ai valori presentati da altri semiconduttori come a-IGZO ha portato allo sviluppo del silicio policristallino a bassa temperatura (LTPS). I SiNM sono strutture monocrystalline di spessore nanometrico. Componenti flessibili basati su SiNM possono essere piegati con raggi di curvatura fino a 5 mm [23].

2.2.4. Altri semiconduttori

I dicalcogenuri dei metalli di transizione (TMD) come: MoS₂, WS₂ e WSe₂, vengono utilizzati nella forma di pochi strati cristallini 2D. MoS₂ è il più utilizzato per la sua ampia disponibilità. Per quanto riguarda i sensori flessibili, i TMD sono generalmente utilizzati come componente sensibile nei sensori di gas.

Il fosforo nero (BP) è un materiale semiconduttore che presenta una struttura analoga alla grafite. BP viene impiegato nell'elettronica flessibile per lo sviluppo di FET ad alta velocità (14,5 GHz) così come componenti circuitali e sensori di ioni. La fabbricazione di BP nei sensori è limitata principalmente all'esfoliazione meccanica, inoltre i film sottili di BP sono affetti da problemi di ossidazione.

Il principale impiego delle perovskiti consiste nell'essere materiali attivi nei fotorivelatori, prevalentemente sotto forma di bromuro di piombo/ioduro/cloruro di metilammonio organico-inorganico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}$ o MAPbX) o come materiali piezoelettrici come PbZrxTi_{1-x}O₃ (PZT) su sensori a ultrasuoni.

Le perovskiti vengono prodotte e depositate con tecnologie a basse temperature, rendendole compatibili con substrati polimerici [23].

2.3. DIELETTRICI

I materiali dielettrici vengono utilizzati come substrato flessibile oppure come parte di componenti elettronici flessibili come FET e sensori capacitivi. I materiali utilizzati maggiormente nel campo dell'elettronica flessibile sono: Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, TiO₂, o materiali organici, ad es. polivinilfenolo

(PVPh), polivinilpirrolidone (PVP), CYTOP, PDMS, acido polilattico (PLA), polivinilidenfluoruro PVDF, PVDF-trifluoroetilene (PVDF-TrFE) o ossido di grafite GO [23, 2].

Al_2O_3 viene spesso depositato con la tecnica di Atomic Layer Deposition (ALD) a temperatura ambiente (33° C), che permette di ottenere film densi ($2,5 \text{ g/cm}^3$) con una costante dielettrica di 7.5. SiO_2 viene ampiamente utilizzato nei sensori flessibili grazie ai metodi di fabbricazione ben consolidati [23].

Esempi di materiali organici dielettrici sono PVP, CYTOP, PVDF-TrFE, generalmente presentano costanti dielettriche minori rispetto ai dielettrici inorganici. Questi materiali dielettrici generalmente presentano migliori proprietà meccaniche e possono essere facilmente impiegati come dielettrici flessibili.

I substrati hanno la necessità di essere in grado di adattarsi a superfici morbide e di forma irregolare, oltre ad essere flessibili ed estensibili.

Altre caratteristiche importanti sono per i substrati flessibili sono: temperature di fusione/transizione vetrosa compatibili con il processo produttivo, bassa rugosità superficiale e stabilità chimica.

I materiali comunemente utilizzati per questo scopo sono PET [29], PI, PEN e PDMS [2, 3, 23].

Altri esempi di substrati flessibili impiegati meno frequentemente e riportati in letteratura sono: PU, PLA, polisulfone (PSU), polietereterchetone (PEEK), policarbonato (PC), parylene, alcol polivinilico (PVA), poliarilato (PAR), EcoflexTM, Dragon SkinTM, fogli di alluminio, carta comune, nano cellulosa, silicone ultrasottile, vetro flessibile, cotone, tessuti di cotone/polipropilene, tessuti di cotone/poliestere, idrogel. Il PDMS è il materiale più impiegato per quanto riguarda i sensori estensibili, mentre per quelli flessibili sono maggiormente utilizzati PI e PET [23]. Di recente la muscovite si è rivelata essere un interessante substrato grazie alla sua flessibilità, abbondanza e stabilità ad alte temperature (800°C), anche se al momento la sua produzione e l'integrazione con componenti elettronici deve ancora essere approfonditamente studiata [32].

3. TECNICHE PRODUTTIVE

Lo sviluppo di tecnologie produttive è una parte cruciale per lo sviluppo dell'elettronica flessibile. L'obiettivo è quello di avere fasi di lavorazione semplificate, una ridotta quantità di scarti, bassi costi di fabbricazione e una grande velocità di produzione. Un'altra meta consiste nell'avere tecniche di produzione facilmente programmabili in grado di produrre una gran varietà di prodotti. Spesso le tecnologie di fabbricazione convenzionali non sono adatte perché i substrati polimerici flessibili non sono in grado di resistere a particolari condizioni di lavorazione come alte temperature e incisione chimica.

In seguito verranno presentate le tecniche produttive più diffuse.

3.1. INKJET PRINTING

Con questa tecnica i materiali sotto forma di soluzione colloidale o soluzione chimica vengono depositati sul substrato con un getto d'inchiostro attraverso un ugello di dimensioni micrometriche. Esistono principalmente due modalità di funzionamento per la stampa a getto d'inchiostro: *drop-on-demand* (DoD) e stampa a getto d'inchiostro continuo (CIJ) [9].

La tecnica DoD si divide ulteriormente in DoD termico e DoD piezoelettrico.

Nella modalità Thermal-DoD, un sottile strato di liquido, presente nella camera dell'inchiostro, viene riscaldato. Ciò forma bolle di vapore in pochi microsecondi, che si espandono rapidamente per espellere goccioline di inchiostro attraverso l'ugello. La dimensione minima stampabile delle goccioline di un dispositivo a getto d'inchiostro Thermal-DoD è di circa 0,5 mm per l'acqua e 1 mm per metanolo e toluene [82]. Nel processo la temperatura sale a circa 300 ° C, di conseguenza l'ostruzione dell'ugello è un problema principale [83].

Nel DoD piezoelettrico, la forma d'onda dell'attuatore piezoelettrico controlla l'espulsione di goccioline dagli ugelli, il che consente la stampa di inchiostri sia acquosi che UV-curable su un'ampia gamma di substrati [9].

Nella tecnica CIJ viene generato un flusso continuo di inchiostro grazie ad un campo elettrico, nel quale la carica elettrostatica e la deflessione vengono utilizzate per selezionare e guidare le singole goccioline di inchiostro per definire il motivo desiderato [84].

Con la tecnica CIJ si possono utilizzare fluidi con viscosità inferiore e con una velocità di caduta maggiore rispetto a DoD [85]. Nonostante ciò, la stampa CIJ richiede una maggiore quantità di inchiostro. Per questo i sistemi DoD risultano essere vantaggiosi rispetto a CIJ nell'area dell'elettronica stampata a getto d'inchiostro, poiché consumano meno inchiostro e di conseguenza riducono i costi di fabbricazione complessivi [9].

Gli inchiostri principalmente utilizzati sono a base di NP, organometallici e con polimeri conduttori. Per selezionare la giusta tipologia di un inchiostro è necessario scegliere le sue proprietà fluidiche: tensione superficiale, viscosità e densità. Inoltre è necessario ottimizzare i parametri di

stampa come: temperatura del getto, la frequenza di getto, l'altezza di stampa, il numero e il diametro degli ugelli di stampa e la forma d'onda del getto [13, 86].

La qualità delle linee stampate a getto d'inchiostro è caratterizzata dalla loro uniformità e risoluzione. Queste proprietà garantiscono la stabilità e la conducibilità dei dispositivi prodotti. Generalmente si riescono a raggiungere risoluzioni di stampa di 20-50 μm [87].

Un'altra tecnica di stampa a getto d'inchiostro è la stampa elettroidrodinamica (EHD) nella quale gli inchiostri vengono tirati fuori dall'ugello, al contrario delle tecniche sopra citate. La stampa EHD impiega campi elettrici, al posto della bolla termica o dell'onda piezoelettrica o sonora, per creare spray di inchiostro mediante elettrospraying, fibre mediante electrospraying o goccioline mediante getto EHD. Tramite la stampa EHD si è in grado di ottenere una risoluzione inferiore al micron. Inoltre gli inchiostri possono essere emessi senza problemi di ostruzione utilizzando ugelli più grossolani, ma allo stesso tempo le goccioline possono essere di dimensioni inferiori al micrometro. La stampa EHD ha sicuramente un grande potenziale per offrire stampe complesse e ad alta risoluzione e sta aprendo nuove strade alla nanotecnologia. In figura 1 vengono raffigurati schematicamente gli ugelli delle tre tecniche presentate [103].

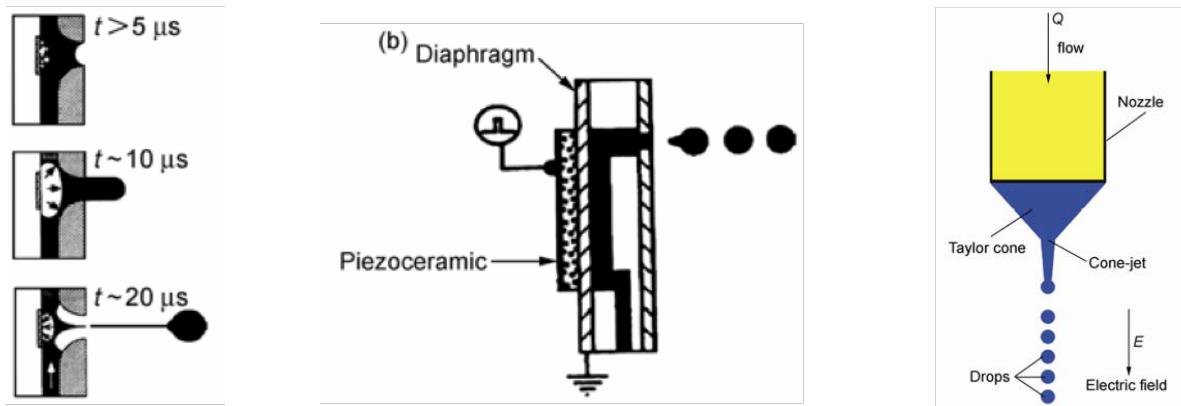


Fig. 1 Da sinistra a destra rappresentazione ugelli Thermal-DoD, piezo DoD e EHD [103].

I vantaggi di questa tecnica a basso costo includono la riduzione della complessità delle fasi di fabbricazione, la compatibilità con vari substrati e la riduzione del materiale sprecato [88].

La stampa a getto d'inchiostro è recentemente emersa come un nuovo metodo per la stampa di sensori flessibili e indossabili. Ciò è dovuto all'ampia gamma di vantaggi offerti quando si utilizza questo metodo, come la stampa veloce, l'economicità e la fabbricazione a bassa temperatura [84]. Offre modelli senza contatto con contaminazione ridotta al minimo e fornisce anche versatilità tramite un'interfaccia grafica utente diretta e intuitiva. Inoltre, la stampa a getto d'inchiostro è resa accessibile grazie alla disponibilità di stampanti a getto d'inchiostro commerciali a prezzi competitivi [9, 10].

3.2. SCREEN PRINTING

La stampante serigrafica ha una configurazione semplice che comprende maschera, spatola, piano di stampa e substrato.

Durante il processo produttivo l'inchiostro viene versato sulla maschera, in seguito viene spremuto per spostarsi dalla maschera al substrato sottostante. Lo screen printing può essere implementato in due modalità differenti: *flatbed screen printing* e *rotary screen printing* (fig. 2). Il primo è più indicato per i piccoli sistemi di laboratorio, mentre il secondo si adatta maggiormente ad esigenze industriali, in quanto può raggiungere velocità di produzione elevate rispetto all'altra modalità [4].

La qualità e le caratteristiche di stampa sono influenzate da vari fattori come la viscosità dell'inchiostro, la velocità di stampa, l'angolo di incidenza e la geometria della spatola, la distanza tra il supporto di stampa o il cilindro di impressione e il substrato, la dimensione della maglia e il materiale della maschera. Inoltre le maschere per il *rotary screen printing* sono costose ed è difficile pulirle dall'inchiostro. Nonostante ciò, questa tecnologia rimane una delle più veloci, economiche e versatili grazie alla sua semplicità e all'adattabilità ai processi produttivi [89].

In questa tecnica di stampa vengono spesso utilizzati inchiostri ad alta viscosità, in quanto gli inchiostri a bassa viscosità tenderanno a scorrere più facilmente attraverso la rete della maschera invece che distribuiti dalla maschera stessa [90]. Con questa tecnica si riescono a raggiungere valori nominali di risoluzione di stampa tra i 50 e i 100 µm e si possono ottenere film spessi pochi micron.

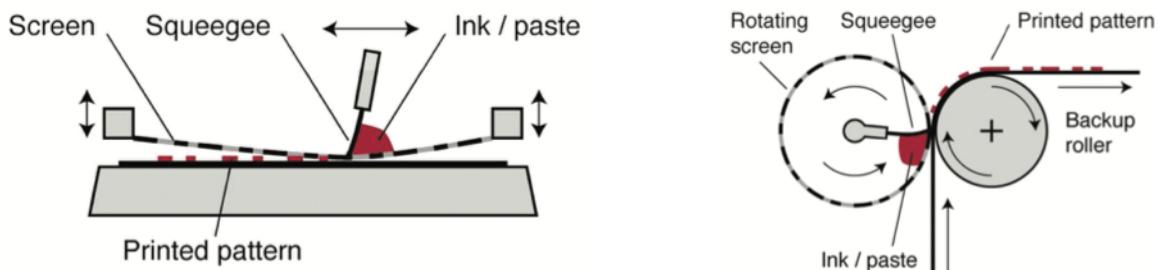


Fig. 2 Illustrazione schematica delle tecniche flatbed screen printing (sinistra) e rotary screen printing (destra) [96].

3.3. SLOT DIE COATING

In questa tecnica la soluzione viene versata dall'alto attraverso un ugello sul substrato montato su un cilindro rotante.

Il processo *slot die coating* (fig. 3) può essere suddiviso in due fasi. Nella prima viene erogato un flusso uniforme di inchiostro per il rivestimento del substrato. Nella seconda vengono regolate le variabili di produzione come la distanza tra l'ugello e il substrato in movimento e la velocità del substrato [91].

Questo tipo di rivestimento è conveniente per la creazione di grandi aree del materiale depositato sul substrato, ma è molto difficile ottenere strutture ad alta risoluzione. Questo è il motivo per cui questa tecnica viene solitamente utilizzata per la creazione di dispositivi di grandi dimensioni, come ad esempio LED e celle solari. Con questa tecnica si riesce ad ottenere una velocità del substrato tra 0.1 e 200 m/min [96]. Lo *slot die coating* è influenzato da varie problematiche come: gocciolamento, bolle d'aria, nervature e l'effetto causato da periodi di avvio e arresto del ciclo di rivestimento. I problemi di stabilità legati a questo processo rendono difficile adattare questo metodo per la stampa di componenti elettronici su substrati flessibili [4].

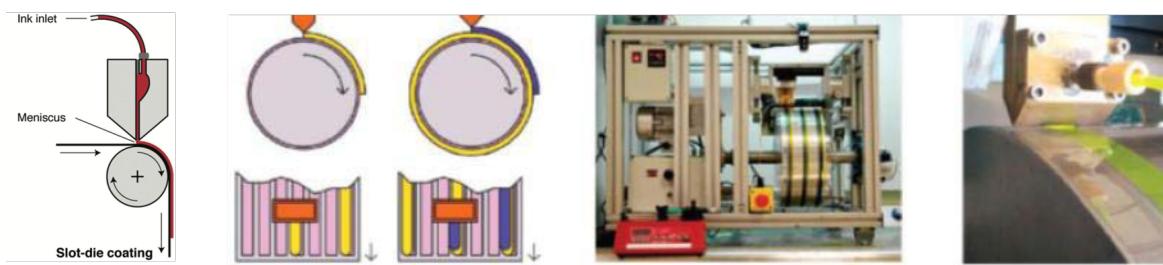


Fig. 3 Da sinistra a destra, illustrazione del processo slot die coating [96]. Processo con la sovrapposizione di strati di inchiostro [4]. Foto di una macchina per lo slot die coating [4]. Dettaglio della testina durante il processo di stampa[4].

3.4. GRAVURE PRINTING

La stampa con rotocalco (fig. 4) avviene tramite il trasferimento diretto di inchiostri funzionali attraverso il contatto fisico delle strutture incise sul rotocalco con il substrato.

È in grado di produrre modelli di alta qualità in un modo economico tipico di un processo R2R.

Gli strumenti di stampa rotocalco sono costituiti da un grande cilindro inciso con micro celle, le quali sono incise utilizzando strumenti elettromeccanici o laser [92, 96].

Il cilindro inciso è galvanizzato con cromo o rame per proteggerlo dall'usura durante il trasferimento dell'inchiostro. Le celle vengono riempite di inchiostro, una spatola (*doctor blade*) viene utilizzata per rimuovere l'inchiostro in eccesso dal cilindro rotante. Infine l'inchiostro viene trasferito grazie un'azione capillare sul substrato quando esso si trova tra il cilindro di stampa e il cilindro di impressione [4, 25].

I parametri fondamentali che definiscono i risultati di stampa sono: levigatezza, compressibilità, porosità, bagnabilità, per quanto riguarda il substrato; ricettività, viscosità, velocità di evaporazione del solvente, e asciugatura, per l'inchiostro; angolo e pressione della spatola, pressione di stampa, velocità di stampa e uniformità del diametro per il rotocalco. Inoltre il rapporto larghezza profondità della cella giocano un ruolo fondamentale per la deposizione dell'inchiostro [92].

Con questa tecnica vengono spesso utilizzati inchiostri a bassa viscosità i quali prevengono la fuoriuscita di inchiostro dalle celle rotocalco, inoltre accelerano il processo produttivo e consentono un migliore svuotamento delle celle ottenendo una risoluzione superiore [93].

L'impossibilità di produrre strutture uniformi con linee di pattern a spigoli vivi limita l'impiegabilità di questa tecnologia.

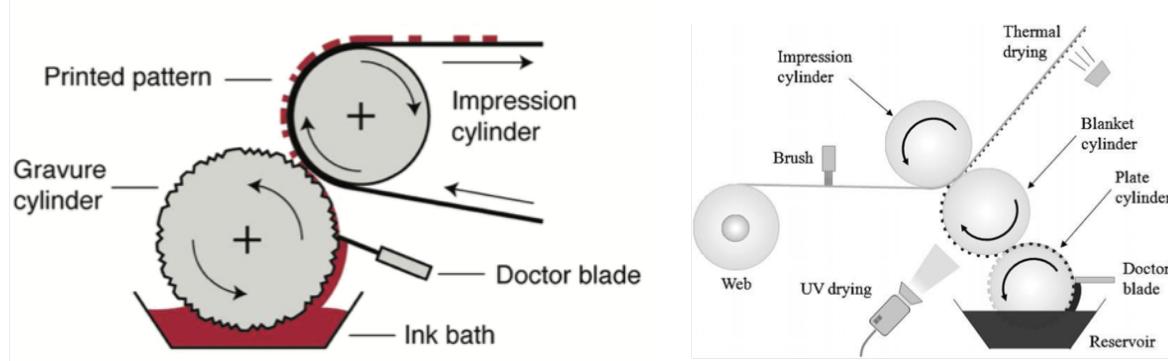


Fig. 4 Rappresentazione schematica dei processi gravure printing (sinistra) [96] e gravure-offset printing (destra) [4].

3.5. GRAVURE-OFFSET PRINTING

Questa tecnica (fig 4) è una versione avanzata di quella precedente. In questo caso è presente un ulteriore cilindro, chiamato cilindro porta-caucciù, che viene frapposto tra il substrato e il rotocalco, per evitare danni di quest'ultimo dovuti al contatto diretto con il substrato [94 , 96].

Questo cilindro elastico preleva l'inchiostro dalle scanalature del rotocalco e lo trasferisce sulla superficie del substrato. La velocità di stampa, la pressione tra i vari rulli e lo spessore del cilindro intermedio sono tra i parametri principali che influenzano i risultati di stampa. Le principali forze che sono coinvolte nel trasferimento dell'inchiostro sono: la forza adesiva tra il cilindro intermedio e l'inchiostro, la forza coesiva dell'inchiostro, la forza adesiva tra l'inchiostro e il rotocalco e la forza adesiva tra l'inchiostro e il substrato. Per un risultato di stampa ottimale è necessario tenere in considerazione tutti questi fattori [4].

Dispositivi elettronici come TFT, resistori, RFID, sensori e celle solari sono stati sviluppati con stampa rotocalco [95, 4].

3.6. FLEXOGRAPHIC PRINTING

La stampa flessografica o flexografica (fig. 5) viene utilizzata per produrre elettronica stampata ad alta velocità; inoltre è possibile stampare motivi con una buona risoluzione e utilizzare un'ampia varietà di inchiostri [96].

In questa tecnica l'inchiostro è trasferito dal rullo anilox al rullo porta-lastra, e infine dal rullo porta-lastra al substrato. Le lastre montate sul rullo porta-lastra vengono prodotte in gomma o

materiale polimerico con i motivi da stampare in rilievo e vengono prodotte mediante fotolitografia.

Il rullo anilox determina la quantità di inchiostro che verrà trasferito dalla lastra e al substrato. La superficie di questo rullo è caratterizzata da cellette incise, la dimensione e la frequenza di queste cellette influenzano fortemente il trasferimento di inchiostro e il risultato di stampa. Per ottenere una buona conducibilità, nel caso di inchiostri metallici, sono necessarie soluzioni con un'elevata concentrazione, ciò porta ad un'alta viscosità dell'inchiostro che non è ottimale per questo processo.

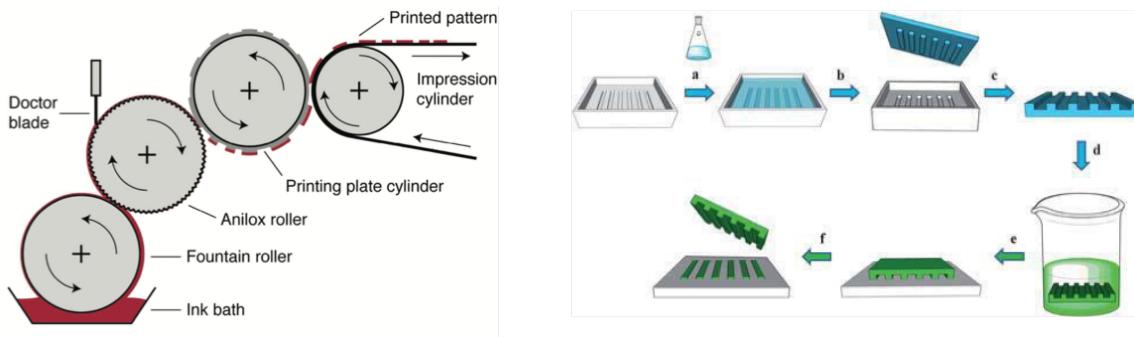


Fig. 5 A sinistra illustrazione della stampa flessografica [96]. A destra raffigurazione delle fasi di un processo di stampa micro contact: (a) prepolimero versato su uno stampo prodotto tramite fotolitografia, (b) solidificazione del polimero e distaccamento del timbro dallo stampo, (c) il timbro viene tagliato in pezzi più piccoli, (d) il timbro viene immerso nell'inchiostro, (e) trasferimento dell'inchiostro mettendo a contatto il timbro con il substrato e (f) ottenimento del motivo stampato [4].

Con questa tecnica si riesce ad ottenere una risoluzione tra 20-100 μm . Nonostante ciò, i film prodotti con questa tecnica tendono ad essere instabili, inoltre la flessografia è affetta dal problema di dewetting, ciò facilita la creazione di molti difetti come: linee aperte e linee sovrapposte. Questi problemi possono essere risolti controllando la pressione generata dal rullo di pressione e dalle dimensioni e geometria delle celle del cilindro anilox [97].

3.7. MICRO CONTACT (MCP)

La tecnica di stampa micro-contact (μCP) si può dividere in diverse fasi, prima di tutto viene creato lo stampo base generalmente per mezzo della fotolitografia, in seguito viene prodotto il timbro, generalmente in polidimetilsilossano (PDMS), che rappresenta lo stampo base al negativo (fig. 5). Quest'ultimo verrà poi bagnato con l'inchiostro e in fine verrà messo a contatto con il substrato [4]. Il PDMS è l'elastomero più utilizzato per creare il timbro, dato che possiede ottime proprietà come: conformabilità per un'ampia area, buona deformabilità per conformarsi a superfici non piane, elasticità per un facile rilascio, bassa energia libera di superficie; inoltre è chimicamente inerte, omogeneo, isotropo, otticamente trasparente ed è in grado di essere utilizzato diverse volte [98].

Per ottenere buoni risultati di stampa è essenziale un contatto conforme tra lo stampo e il substrato, inoltre è necessario un corretto controllo e allineamento dello stampo su scala micrometrica. Per di-

più vanno considerate attentamente le interazioni tra timbro e inchiostro e tra substrato e inchiostro in modo tale da permettere un'erogazione efficiente dell'inchiostro [99].

Nonostante questa tecnica abbia la capacità di produrre più copie di motivi bidimensionali in modo semplice, la natura flessibile del timbro non consente di avere una risoluzione inferiore al micron, in quanto i piccoli dettagli rischiano di collassare e le aree più grandi senza contatto tendono a incurvarsi verso il substrato. Inoltre le molecole polari risultano difficili da stampare a causa della natura idrofobica del timbro in PDMS [4].

3.8. NANO IMPRINTING (NI)

La tecnica NI viene utilizzata per modellare i materiali attraverso deformazione meccanica e fisica utilizzando stampi duri o morbidi seguiti da processi termici. Il processo avviene attraverso uno stampo creato con strutture superficiali di scala nanometrica, il quale viene pressato su una soluzione colata sul substrato ad una temperatura e pressione controllate. Generalmente viene adottato l'accorgimento di lasciare un sottile strato residuo di materiale in modo da evitare il contatto diretto tra lo stampo e il substrato, così da proteggere le strutture sulla superficie dello stampo.

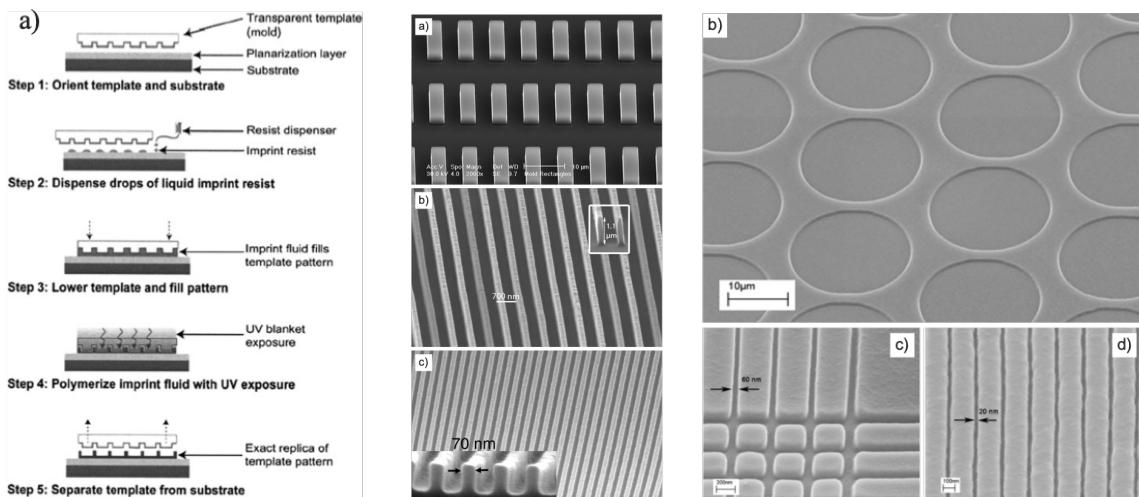


Fig. 6 Step della tecnica SFIL (sinistra), strutture con differenti risoluzioni ottenute con inchiostri a polimerizzazione termica (centro) e polimerizzazione UV (destra) [100].

Esistono diversi approcci per sviluppare la tecnica NI, i principali sono nanoimprinting step-and-flash (SFIL), a rullo, termico, UV e photo nanoimprinting [4]. In figura 6 vengono riportati i passi fondamentali per la tecnica SFIL ed esempi di strutture ottenute con questo metodo [100].

È necessaria una pressione controllata per non distruggere i modelli di impronta. Vengono sviluppati diversi approcci NI, ad esempio nanoimprinting termico, fotografico, ultravioletto (UV), step-and-flash e rullo. In particolare nella tecnica UV-NI i polimeri trasparenti sono considerati tra le migliori alternative per lo sviluppo di stampi affidabili. Tra questi, i più comuni sono il quarzo o la silice stampati con il metodo della litografia a fascio di elettroni (EBL) [100].

La tecnica NI risulta essere vantaggiosa per quanto riguarda la replica di nanostrutture su un'ampia area, i materiali sono economici, si riesce ad ottenere un'ottima risoluzione di stampa dell'ordine di decine di nm, la possibilità di produrre strutture tridimensionali, inoltre è compatibile con processi a basso costo implementabili in un sistema R2R.

Le principali criticità di questa tecnologia includono l'allineamento durante la sovrapposizione, la fabbricazione del modello, il controllo dei difetti, il tempo di produzione (10-15 minuti per il processo di deformazione e i trattamenti termici) è decisamente superiore ad altre tecniche. Inoltre difficilmente i trattamenti termici scendono al di sotto dei 125° C, il che risulta proibitivo per substrati flessibili con una bassa temperatura di transizione vetrosa [101]. I difetti legati alla contaminazione di particelle sono una delle principali preoccupazioni, poiché la particella può amplificare il difetto fino a diventare molto più grande della particella stessa [4].

3.9. TRANSFER PRINTING

La tecnica di transfer printing consiste nel trasferire gli oggetti solidi da un substrato donatore a un substrato ricevitore, questa tecnica risulta essere una delle più attraenti per un futuro sviluppo nel campo dell'elettronica flessibile [14].

Il principale punto a favore di questo processo produttivo risiede nel separare i substrati di

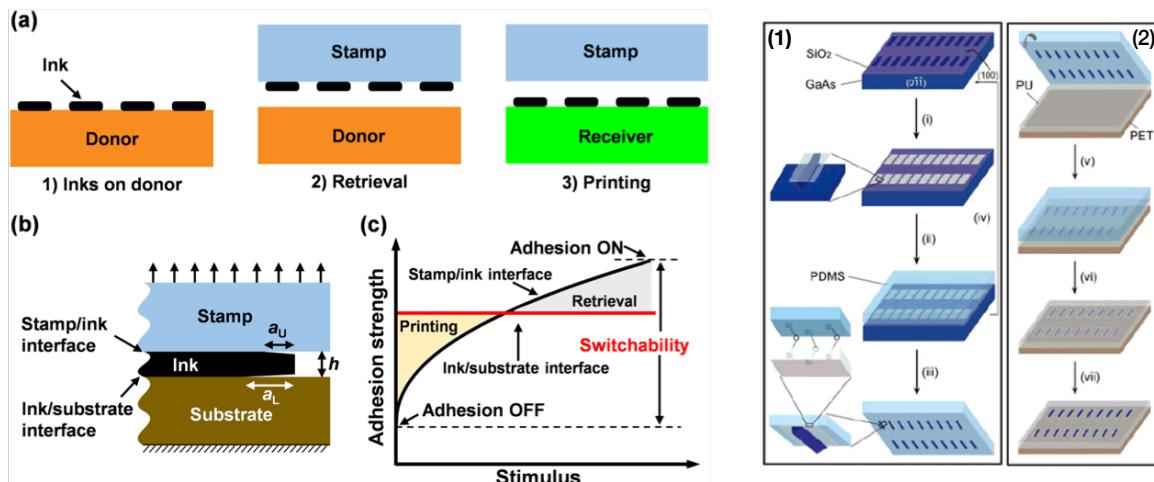


Fig. 7 A sinistra: (a) Illustrazione schematica del processo di transfer printing, (b) Esempio dove vengono messe in risalto le interfacce timbro/inchiostro e inchiostro/substrato, (c) Forza di adesione in funzione di uno stimolo esterno per il recupero e rilascio dell'inchiostro. A destra due esempi del processo di recupero assistito tramite chimica di superficie (1) e con collanti (2) [15].

fabbricazione con i substrati dell'applicazione, in questo modo viene aggirata l'incompatibilità dei substrati impiegati nell'elettronica flessibile con le tecniche tradizionali di produzione. Tipicamente è composto da due fasi: recupero/prelievo di inchiostri dal substrato donatore e stampa/consegna di inchiostri sul substrato ricevitore.

Sono state dimostrate straordinarie capacità di questa tecnica di stampa per assemblare un gran numero di materiali in disposizioni funzionali e spazialmente organizzate su una grande varietà di substrati [4, 15].

Con questa tecnica possono essere depositati sul substrato ricevitore materiali inorganici come semiconduttori inorganici e metalli, dispositivi inorganici integrati come TFT, ILED, celle solari e circuiti integrati [14, 15].

Il processo può essere sia di tipo non selettivo in modo da ottenere elevata produttività o altamente selettivo per una manipolazione precisa degli inchiostri. Durante il processo di recupero, le interazioni tra timbro e inchiostro devono essere più resistenti di quelle tra inchiostro e supporto di stampa in modo che gli inchiostri possano essere efficacemente recuperati dal timbro. Durante il processo di stampa, l'interfaccia tra timbro e inchiostro deve essere più debole dell'interfaccia tra inchiostro e substrato in modo tale che gli inchiostri possano essere facilmente rilasciati dal timbro [102].

Ci sono molte modalità per implementare questa tecnica produttiva, esse si possono distinguere sulla base dei principi della modulazione della forza di adesione dell'interfaccia timbro/inchiostro. Le principali tecniche utilizzano la chimica di superficie e la stampa assistita con collanti (figura 7). Altrettanto importanti sono la tecnica di stampa cinematicamente controllata e quella laser-driven non-contact. Sono state studiate tecniche innovative come quella gecko-inspired (che rappresenta un insieme di tecniche dove la superficie dello stampo può essere manipolata facendo variare l'angolo di ritrazione o il movimento laterale) e quelle aphid-inspired (che rappresenta un insieme di tecniche basate sul cambiamento dell'area di contatto tra stampo e inchiostro) [15].

Quindi i principali vantaggi di questa tecnica sono la grande compatibilità con diversi inchiostri, la grande scelta dei substrati riceventi, tolleranza geometrica, affidabilità e la possibilità di costruire strutture 3D oltre che 2D.

Le maggiori problematiche di questa tecnica sono:

- La difficoltà di produrre dispositivi sotto la scala micrometrica. Attualmente gli inchiostri esistenti e le tecniche di stampa non consentono di produrre in nanoscala. Difatti risulta molto difficile ottenere una buona resa di stampa quando l'inchiostro diventa più sottile di 100 nm e dimensioni inferiori ad 1 μm .
- Ottenere un parallelismo elevato e una produzione su larga scala. Al momento è ancora difficile ottenere un grande output di produzione paragonabile con le altre tecniche produttive, il che rende la tecnica transfer printing meno applicabile dal punto di vista industriale. Una soluzione può consistere nell'aumento dell'area del timbro e introdurre più processi di stampa in parallelo, ma con l'aumentare del parallelismo risulta difficile evitare errori nel processo di stampa come il mancato recupero. Inoltre risulta ancora difficile integrare questa tecnica in un processo R2R.
- Sebbene siano state realizzate tecniche di stampa transfer compatibili con qualsiasi substrato come la tecnica non-contact laser-driven, risulta ancora molto difficile produrre in modo efficiente su substrati caratterizzati da complesse geometrie superficiali [4, 15].

3.10. ROLL-TO-ROLL (R2R)

L'obiettivo finale è quello di implementare le diverse tecniche descritte precedentemente in un'unica linea produttiva veloce ed efficiente. Per ottimizzare la resa viene sviluppata una stretta relazione tra metodi di lavorazione, materiali, solventi, substrati e i trattamenti termici. Di notevole importanza è riuscire a trasferire i processi di stampa sviluppati in laboratorio su linee di produzione veloci di larga scala con lo stesso livello prestazionale. Unire diverse tecnologie in un'unica linea produttiva (fig. 8) è un'operazione molto impegnativa, in quanto è necessario avere un controllo molto preciso del processo e dei parametri produttivi quando il substrato si muove a velocità molto elevate come 5 m/min.

La linea R2R è dotata di più rulli tra i quali passa il nastro (substrati flessibili) con tensione controllata. All'inizio e alla fine sono installati relativamente i rulli principali svolgoritori e riavvolgitori, i quali sono dedicati al rilascio e alla raccolta del nastro dalla sezione di lavorazione della linea di produzione R2R.

Le tecniche gravure, gravure-offset, flessografia, serigrafia rotativa e nanoimprint sono tra le principali tecniche di stampa adottate nel processo R2R [96].

La fabbricazione via R2R è particolarmente attrattiva per dispositivi basati su substrati flessibili polimerici. Questa tecnica di produzione è stata ampiamente utilizzata per la produzione di celle solari, diodi LED organici/polimerici, è stata riportata la produzione di rectenna, celle solari e sensori di vapore con il substrato in PET. Oltre a queste applicazioni, l'attenzione è rivolta allo sviluppo di dispositivi sensoriali caratterizzati da strutture più complesse [4].

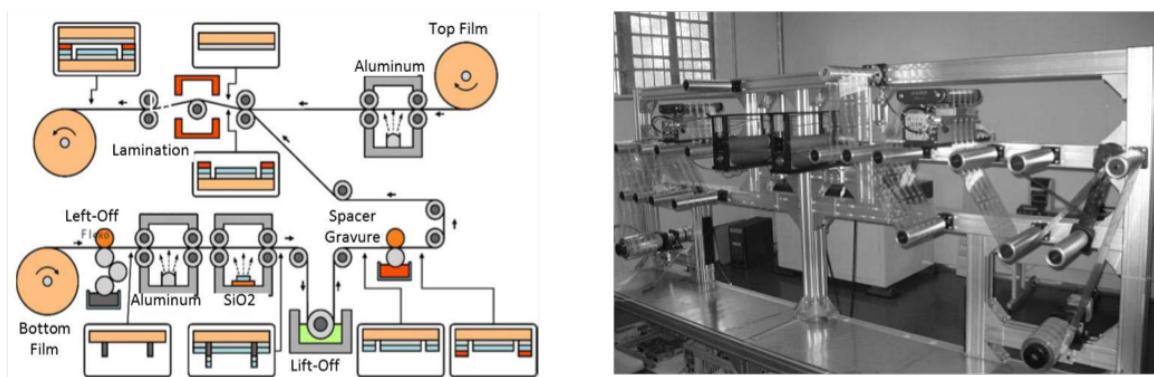


Fig. 8 A sinistra illustrazione di un possibile sistema di produzione R2R, a destra realizzazione di una macchina R2R che unisce diversi processi produttivi [4].

3.11. PRINCIPALI VANTAGGI E PROBLEMATICHE

Una delle sfide principali consiste nel riuscire a controllare efficacemente parametri fisici e chimici dei materiali, la struttura e i processi, in modo da ottimizzarli per realizzare sensori e dispositivi flessibili multistrato affidabili e con prestazioni accettabili.

Altri aspetti importanti riguardano il costo, la velocità di produzione, il rendimento del processo, e la possibilità di integrare efficacemente diverse tecniche produttive in una line a R2R [96]. Proprio l'unione di diverse tecnologie risulta essere un'opzione molto interessante, in quanto i limiti di una tecnologia possono essere superati utilizzandone un'altra. Ad esempio la modellazione ad alta risoluzione della tecnica NI può essere sfruttata insieme a tecniche di stampa più rapide e con una minor risoluzione [4].

La risoluzione di stampa risulta essere di notevole criticità, in quanto si riescono a raggiungere con difficoltà risoluzioni sotto il micrometro, inoltre per ottenere un grande velocità di produzione si rischia di sacrificarla con conseguente riduzione delle prestazioni dei dispositivi.

Infine è necessaria un'ulteriore ricerca riguardante gli inchiostri, con il fine di migliorarne le proprietà reologiche e ottimizzarli per il processo produttivo.

4. SEZIONE CIRCUITALE

4.1. CONDIZIONAMENTO IN SITU DEL SEGNALE

In generale per un dispositivo sensoriale, oltre all'elemento sensibile sono necessarie le parti circuitali riguardanti il condizionamento in loco del segnale, l'alimentazione e la trasmissione dei dati.

Tra i sensori presenti in letteratura la maggior parte si affida ad elettronica rigida esterna, generalmente collegata tramite fili, per il condizionamento e l'elaborazione del segnale, quindi in questo caso solamente l'elemento sensibile risulta essere effettivamente flessibile.

Per implementare circuiti flessibili su substrati polimerici a basso costo, non è possibile applicare direttamente un processo convenzionale per la fabbricazione di CMOS al silicio perché la temperatura di processo richiesta ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) supera il punto di fusione della maggior parte dei substrati in plastica ($\sim 250^{\circ}\text{C}$). Generalmente i TFT (Thin Film Transistor) sono spesso considerati i candidati con cui implementare circuiti e display flessibili grazie alla loro flessibilità meccanica e alla compatibilità con un processo di stampa su grandi superfici, a basso costo e a basse temperature. Sebbene i TFT abbiano questi vantaggi, la maggior parte delle tecnologie TFT possiedono solamente dispositivi monotipo, ovvero o dispositivi di tipo n o p, bassa mobilità dei portatori di carica, alta tensione di alimentazione. Inoltre presentano un degrado delle prestazioni se esposti all'aria. Ciò si traduce spesso in un elevato consumo di energia, una bassa velocità di funzionamento e una breve durata rispetto ai circuiti CMOS al silicio. Anche parametri chiave come la tensione di soglia (V_{TH}) sono molto maggiori rispetto al CMOS al silicio, il che rende più difficile la progettazione di circuiti TFT analogici. Queste difficoltà limitano quindi le applicazioni dell'elettronica flessibile basata su TFT [24]. Nella tabella 1 vengono presentate le principali differenze tra CMOS in silicio e i dispositivi TFT [24].

Technology parameter	Device technology				
	CMOS	Amorphous SI TFT	Metal-oxide TFT	SAM organic TFT	Ink-jetted organic TFT
Process temperature	1,000°C	250°C	<100°C	<100°C	Room temperature
Process technology	Lithography	Lithography	Roll-to-roll lithography	Shadow mask	Ink-jet printing
Feature size	32 nm	8 μm	5 μm	50 μm	50 μm
Substrate	Wafer	Glass or plastics	Glass or plastics	Wafer or plastics	Glass or plastics
Device type	Complementary	N-type only	N-type only	Complementary	P-type only
Supply voltage	1 V	20 V	20 V	1 V	40 V
Mobility (cm²/Vs)	1,500	1	10	0.01 or 0.5 (n- or p-type)	0.01
Cost/Area	High	Medium	Low	Low	Low
Lifetime	Very good	Good	Good	Medium	Poor

Tabella 1 Principali differenze tra i dispositivi CMOS e le principali differenze di TFT[24]

Gli stili di progettazione digitale monotipo convenzionale spesso soffrono di un elevato consumo di energia statica e di uno scarso margine di rumore. Per risolvere questo problema sono stati proposti

diversi progetti circuituali di inverter che utilizzano OTFT monotipo. Oltre agli inverter OTFT monotipo, sono stati dimostrati anche inverter TFT complementari che applicano dispositivi di tipo p e n utilizzando materiali organici o l'integrazione ibrida di TFT organici e inorganici. Un altro stile di progettazione, pseudo-CMOS, è stato sfruttato per la creazione di circuiti con TFT. Ad esempio sono stati realizzati circuiti basati su SAM OTFT di tipo p e TFT in IGZO di tipo n [24, 104].

Detto ciò sono stati riportati amplificatori front end di tensione, differenziali e buffer costruiti su substrati flessibili. Anche per quanto riguarda dispositivi costituiti da matrici di sensori, sono stati riportati sistemi di multiplexing prodotti su substrati flessibili. In figura 9 vengono riportate le immagini al microscopio ottico di un invertitore pseudo-CMOS, un gate NAND e un amplificatore estensibili [115]. Sono stati inoltre prodotti microcontrollori ultrasottili (ultra-thin MCUs) incorporati in un substrato flessibile CFP (Chip-Film Patch) [31]. I componenti elettronici flessibili hanno spesso dimostrato una variazione delle loro proprietà dovuta alla flessione e quindi è spesso necessario studiare delle soluzioni per compensare questi effetti [36]. L'implementazione dell'elettronica in loco permette di ridurre i disturbi dovuti al collegamento e alla lunghezza dei cavi oltre a permettere una completa indossabilità del sensore. Una alternativa spesso utilizzata consiste nell'avere la parte del sensore completamente flessibile, mentre la restante parte elettronica viene costruita su FPCB. In questo modo si riesce ad ottenere un dispositivo indossabile e flessibile.

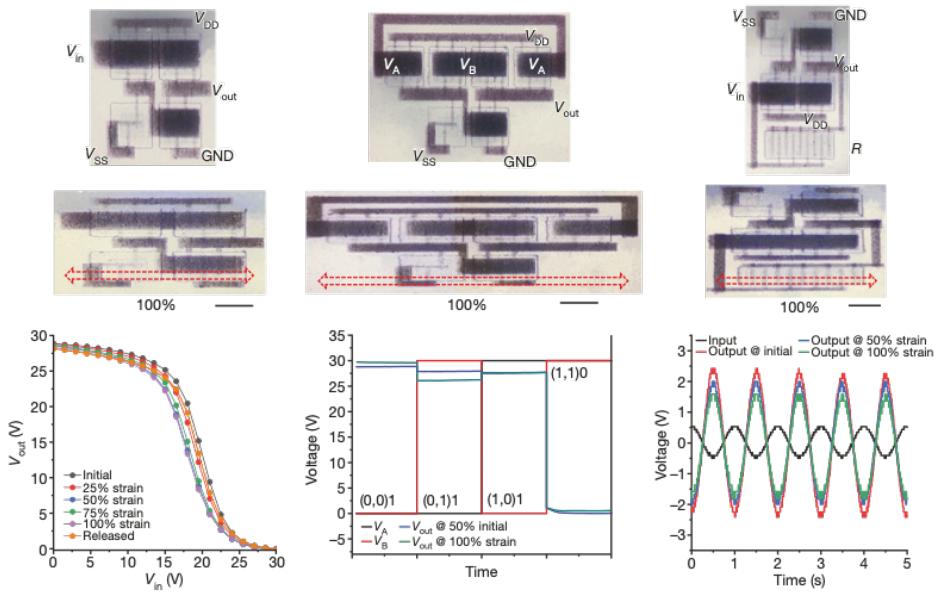


Fig. 9 Immagini al microscopio ottico di un invertitore pseudo-CMOS (sinistra), gate NAND (centro), amplificatore (destra) e le relative curve caratteristiche [115].

4.2. ALIMENTAZIONE

Riuscire ad ottenere dispositivi autoalimentati che funzionano continuamente senza fonti di alimentazione esterne è sicuramente una parte fondamentale per lo sviluppo della futura elettronica flessibile indossabile. Ciò è dovuto al fatto che è necessario un sistema digitale wireless per l'elaborazione e la trasmissione di segnali riguardo all'applicazione nella vita reale nel monitoraggio dei parametri biomedici.

Per realizzare il funzionamento indipendente dei sensori indossabili, sono stati sviluppati nanogeneratori basati sugli effetti piezoelettrici, piroelettrici e triboelettrici da incorporare nei sistemi indossabili [2].

Il concetto chiave dei nanogeneratori consiste nel raccogliere energia meccanica o energia termica dalle attività umane per alimentare dispositivi indossabili.

Ad esempio è stato sviluppato un nanogeneratore ibrido triboelettrico, piro-piezoelettrico composto da un nano generatore triboelettrico a modalità scorrevole (TENG) e un nano generatore piroelettrico-piezoelettrico (PPENG) (fig. 20), il dispositivo è riuscito a generare un picco di densità di potenza di 0.15 Wm^{-2} . Un altro esempio è un nanogeneratore triboelettrico con un'elevata elasticità (deformazione massima del 1160%) e un con alto grado di trasparenza (96,2%) che è stato in grado di emettere una tensione a circuito aperto fino a 145 V e una densità di potenza istantanea di 35 mWm^{-2} [2]. I nanogeneratori producono una tensione alternata, che una volta rettificata può essere utilizzata per alimentare il dispositivo elettronico o caricare delle batterie.

Sono stati proposti numerosi tentativi per produrre batterie flessibili agli ioni di litio (FLIB), per quanto riguarda la fabbricazione dei componenti flessibili della batteria, gli elettrodi flessibili e gli elettroliti flessibili sono i due elementi più critici [106, 110]. Inoltre è possibile ottenere un certo grado di flessibilità costruendo le LIB rigide originali con una particolare struttura come: a film sottile, fibra, ondulata, ad isola e struttura a “listelli di bambù” [106]. In figura 10 vengono illustrati due esempi di batterie agli ioni di litio flessibili.

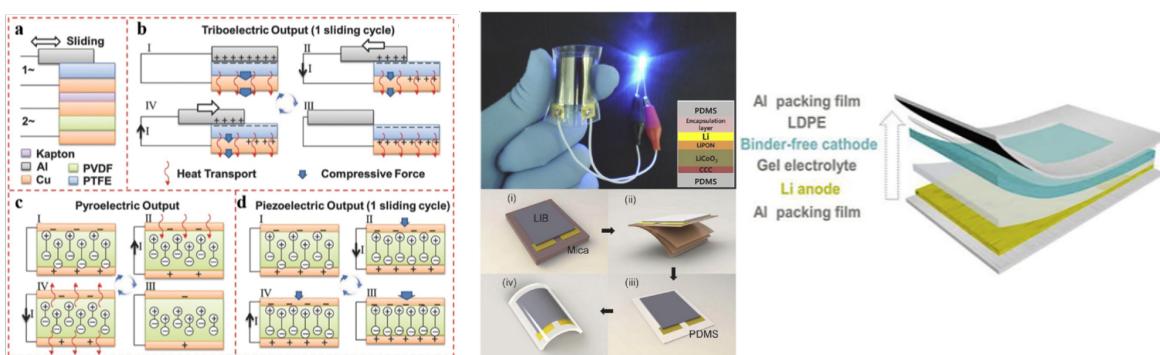


Fig. 10 A destra rappresentazione schematica di un generatore triboelettrico, piezoelettrico e piroelettrico [65]. Al centro una batteria agli ioni di litio a film sottile [106]. A sinistra una rappresentazione schematica di una batteria agli ioni di litio intrinsecamente flessibile [110].

Allo stato attuale le densità di energia gravimetrica e volumetrica delle FLIB non sono ancora sufficientemente elevate, la ritenzione di carica e la durata del ciclo di vita delle FLIB sono limitate dopo deformazioni meccaniche cicliche. Le prestazioni ad alta velocità e ad alte/basse temperature delle FLIB sono state raramente studiate, inoltre ci sono ancora difficoltà nei processi di produzione automatizzati e il costo della preparazione della batteria è elevato [106, 110].

Recentemente sono state sviluppate biofuel cell flessibili per la raccolta continua di energia dai fluidi corporei come sangue, sudore, saliva e liquido lacrimale. Il glucosio è uno dei substrati più abbondanti per lo sviluppo di biofuel cell per alimentare la futura bioelettronica impiantabile e indossabile. Le biofuel cell impiantabili a base di fibre flessibili modificate con enzimi sono state ampiamente segnalate per la raccolta di energia da animali come ratti, lumache, vongole, aragoste e insetti [16]. Le biofuel cell prodotte sono state in grado di generare una potenza massima di $95 \mu\text{W}/\text{W/cm}^2$ per una cella basata su glucosio/ O_2 con un bioanodo modificato con GOx (Glucose Oxidase), 0.65 m W/cm^2 per una cella basata sempre su glucosio/ O_2 utilizzando l'enzima FAD-GDH (FAD-dependent glucose dehydrogenase) all'anodo e l'enzima BOD (bilirubin oxidase) al catodo [108].

È stata prodotta una BFC lattato/ O_2 ad alta potenza caratterizzata da elettrodi compositi realizzati in tessuto di carbonio come collettore di corrente e carbonio poroso modellato con MgO come campo di reazione elettroenzimatico e supporto enzimatico. Il bioanodo contiene lattato ossidasi come enzima e 1-metossi-5-metil fenazina metilsolfato come mediatore redox. Il biocatodo contiene bilirubina ossidasi come elettrocatalizzatore per la riduzione dell'ossigeno e acido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonico) come mediatore. La cella a combustibile a lattato/ O_2 ha mostrato una densità di potenza massima di $4.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ con una concentrazione di lattato di 300 mM. Queste prestazioni elevate sono promettenti per lo sviluppo di BFC per applicazioni indossabili (fig. 11).

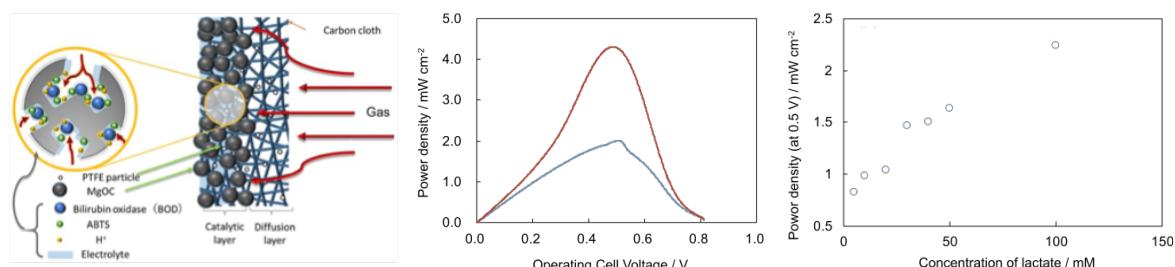


Fig. 11 Illustrazione schematica della BFC a lattato/ O_2 (sinistra). Curve tensione-densità di potenza della cella operando in aria e in saturazione di O_2 , relativamente curve blu e rossa (centro). Relazione tra densità di potenza e concentrazione di lattato (destra) [109].

Il rapido sviluppo dell'elettronica flessibile impone requisiti più elevati ai dispositivi di alimentazione corrispondenti, che dovrebbero essere relativamente flessibili o estensibili. Tuttavia, ci sono ancora limitazioni dei dispositivi flessibili di energy harvesting perché la generazione di energia dei nanogeneratori che sono stati segnalati finora non può soddisfare le esigenze delle applicazioni pratiche [2].

4.3. TRASMISSIONE DATI

Al giorno d'oggi i dispositivi mobili offrono una connettività dati quasi continua, ciò è stato reso possibile dai rapidi progressi nelle reti di comunicazione wireless [157], [192]. Oltre al sistema globale per le comunicazioni mobili (GSM), è ormai comune che i dispositivi siano in grado di comunicare tramite una gamma di protocolli diversi, tra cui reti locali senza fili (WLAN), Bluetooth, comunicazioni near-field (NFC), Global Positioning System (GPS; solo ricezione), radio FM e reti personali wireless (WPAN). Per riuscire ad ottenere dei dispositivi flessibili, indossabili e in grado di fornire dati in modo continuo è necessario che questi protocolli vengano implementati [35].

La trasmissione wireless dei dati dei sensori che è stata principalmente realizzata combina un sensore flessibile con una tecnologia di circuiti digitali rigidi a base di silicio. Ad esempio è stato costruito un sistema wireless basato su un modulo radio XBee Serie 2 che si integra con un microcontrollore Arduino programmato. Questo sistema consente la trasmissione wireless dei dati del sensore a un computer, ma è relativamente ingombrante e non portatile. Un altro esempio consiste in un sistema di rilevamento multiplex che integra le funzioni di condizionamento del segnale, elaborazione e trasmissione wireless unendo le tecnologie disponibili in commercio di circuiti integrati su una scheda stampata flessibile (FPCB), con tecnologie di sensori flessibili fabbricate su substrati flessibili. L'introduzione della tecnologia FPCB colma in una certa misura il divario tecnologico tra condizionamento del segnale, elaborazione e trasmissione wireless nei sensori indossabili, ma la flessibilità e il comfort del sistema non soddisfano ancora i requisiti dell'elettronica indossabile di nuova generazione [2].

Le applicazioni in tempo reale del monitoraggio di diversi parametri fisiologici dipendono in modo significativo dalla rete di sensori utilizzata per monitorare e trasferire i dati registrati. Dopo aver elaborato i dati ricevuti nella divisione analogica e digitale del circuito di condizionamento del segnale, i dati vengono trasferiti dal nodo del sensore all'unità di monitoraggio tramite router per un'ulteriore analisi. La selezione di una particolare rete di comunicazione dipende dal costo di configurazione, consumo di energia, numero di nodi del sensore, distanza di trasmissione, ecc. Tra i protocolli di rete standardizzati da IEEE, il Bluetooth è stato quello più frequentemente utilizzato grazie al suo basso costo di installazione, ridotto hardware e alta compatibilità [2].

Un esempio innovativo consiste in un risonatore piezoelettrico MEMS a film sottile con una frequenza di risonanza di 2.6 GHz, fabbricato su un film flessibile in PET tramite transfer printing. Il risonatore ha dimostrato un fattore di qualità di 946, un coefficiente di accoppiamento effettivo del 5,10% ed è in grado di mantenere le sue elevate prestazioni con un raggio di curvatura del substrato di 1 cm (fig. 12) [116].

Oltre al Bluetooth ci sono altre reti con cui avviene la trasmissione dei dati per diversi sistemi flessibili biomedici. SHIMMER utilizza un ricetrasmettitore radio Chipcon e un'antenna Rufa™ da 2,4 GHz. Oltre a questo, ci sono altre reti come Sun SPOT, IRIS, Mica2/MicaZ, Telos. Tra questi, a

UC Barkley è stato sviluppato Telos, che ha utilizzato una radio conforme allo standard IEEE 802.15.4 che dichiarava di utilizzare un decimo della potenza rispetto alle precedenti piattaforme mote [35, 111].

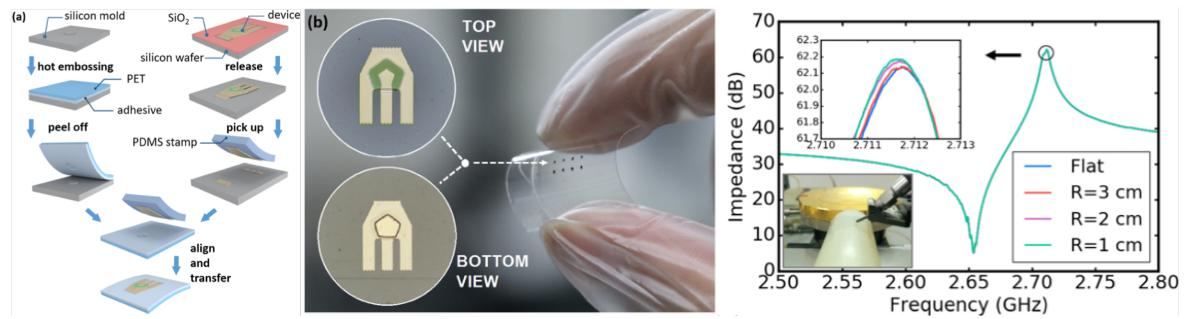


Fig. 12 Creazione del dispositivo tramite impressione a caldo e transfer printing (sinistra). Immagini top e bottom del risonatore e array di dispositivi sottoposti a flessione (centro). Curva di risonanza del dispositivo sottoposto a diversi raggi di curvatura e ingrandimento del picco di risonanza [116]

La radiofrequenza (RF) è un altro protocollo di rete utilizzato da diversi risonatori acustici flessibili per la trasmissione dei dati. Ad esempio, i sistemi di monitoraggio ECG hanno utilizzato la piattaforma Tmote Sky che ha un'interfaccia radio 802.15.4 a 250 Kbps [112]. È stato introdotto un altro protocollo di rete chiamato Wearable Based Sensor Networks (WBSNs), basato su IEEE 802.15.4 che aveva diverse applicazioni, ad esempio in un sistema basato su ECG, una piattaforma indossabile per il rilevamento di luce, audio, movimento e temperatura [113]. Sono stati inoltre portati avanti progetti di ricerca con antenne e sistemi RF integrati negli indumenti lavorando su Body Area Network (BAN) dove i dispositivi a bassa potenza sarebbero montati in superficie sugli indumenti in posizione fissa [114].

5. SENSORI

Per lo sviluppo dei sensori flessibili vengono utilizzate due strategie principali.

La prima consiste nel riuscire ad incorporare componenti rigidi collocati su un substrato flessibile o in grado di adattarsi a superfici non piane, con connessioni elettriche in grado di supportare la deformazione e allo stesso tempo di non sacrificare le proprietà elettriche. La seconda strategia prevede la creazione di componenti elettronici flessibili ed estensibili.

In seguito verranno presentati sensori di entrambe le tipologie.

5.1. SENSORI DI DEFORMAZIONE

Un sensore di deformazione converte una deformazione meccanica in un segnale elettrico.

Le prestazioni di un sensore di deformazione sono generalmente caratterizzate dalla sua elasticità, gauge factor (GF, sensibilità), isteresi e tempo di risposta.

Le principali tipologie di sensori di deformazione sono: resistivo, capacitivo, piezoelettrico e con FBG (Fibre Bragg Grating) [23].

5.1.1. Sensori di deformazione resistivi

Il principio sul quale si basano i sensori di deformazione resistivi consiste nell'avere la resistenza del materiale sensibile che varia in funzione della sua deformazione.

I sensori di deformazione resistivi convenzionali sono generalmente prodotti utilizzando materiali metallici.

Tuttavia, questi dispositivi basati su film metallici tendono ad avere un'elasticità limitata (10%) e quindi non sono adatti per applicazioni dove è richiesta una grande flessibilità ed elasticità [23].

Quindi sono stati sviluppati numerosi sensori di tipo resistivo altamente estensibili sfruttando strategie alternative come il meccanismo di scollegamento, la propagazione di cricche e effetto tunnel in materiali nanocompositi [37].

Materiali come metalli liquidi, nanofili metallici, nerofumo CB, CNT, grafene, liquidi ionici e idrogel sono stati usati per la fabbricazione di sensori di deformazione resistivi.

Per quanto riguarda i metalli liquidi non tossici vengono utilizzate leghe metalliche come EGaIn [8]. Esempi di sensori prodotti con EGaIn presentano un GF minore di 8, una resistenza tra $2,6\ \Omega$ e $3,1\ \Omega$ e molto estensibile (700%) [38, 39].

Sono stati utilizzati anche nanofili metallici e nanoparticelle per creare sensori di deformazione con tempi di risposta migliorati. I sensori basati su nanofili di argento AgNW percolati in un substrato PDMS hanno ottenuto GF compresi tra 2 e 14 con estensibilità del 70% [40].

I sensori basati su CB hanno raggiunto GF di 2 [41, 42]. Un sensore resistivo basato su CB ha dimostrato un'isteresi del 35,9% dopo una deformazione ciclica del 500% e un fattore GF tra 1,62 e 3,37.

Il grafene è uno dei materiali più promettenti per lo sviluppo di sensori di deformazione flessibili ed è stata dimostrata la possibilità di ottenere un GF maggiore di 500 [43,44].

Il grafene non ha di per sé una buona estensibilità (7%) [45,46], quindi nella maggior parte dei sensori il grafene viene combinato con elastomeri [23]. Ad esempio è stato ottenuto un GF di 35 infondendo grafene in una matrice di gomma [47].

⁷ Un fattore GF > 10 con una deformazione del 50% è stato ottenuto incorporando nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) in un substrato PDMS [48]. L'alto GF è stato attribuito al fenomeno di rottura nel foglio con SWCNTs. Inoltre questo sensore ha dimostrato una sensibilità non lineare (fig. 13).

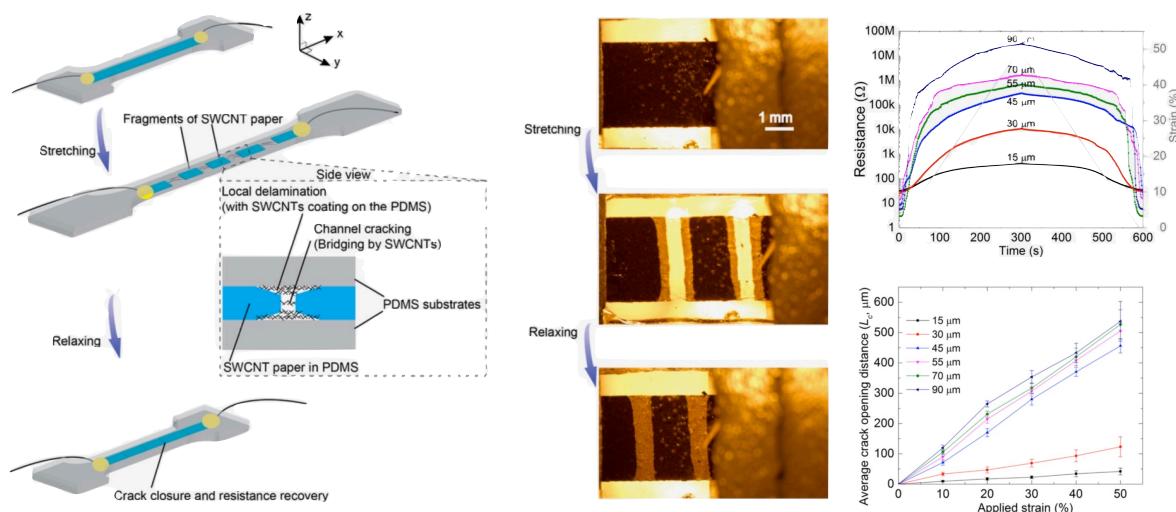


Fig. 13 Illustrazione del sensore di deformazione (sinistra), dettaglio del fenomeno del foglio con SWCNTs durante un ciclo di deformazione (centro), variazione di resistenza durante un ciclo di deformazione e apertura delle cricche in funzione della deformazione per vari spessori del foglio in SWCNTs (destra) [48].

Una bassa isteresi è stata ottenuta utilizzando liquidi ionici [49]. Ad esempio è stato prodotto un sensore di deformazione costituito da glicole etilenico (EG)/cloruro di sodio (NaCl) incapsulato in un canale ondulato che ha dimostrato un'isteresi di solo lo 0,15% al 250% di deformazione [49]. Il sensore ha dimostrato di resistere 3000 cicli con il 300% di deformazione, tuttavia GF era inferiore a 4.

I sensori di deformazione basati su idrogel realizzati con conduttori ionici hanno riscosso un grande interesse grazie all'ottima trasparenza, biocompatibilità e autoriparazione (self-healing). Un sensore di deformazione a base di idrogel autorigenerante in grado di estendersi fino al 1000% con un fattore di misura di 1,51 [50].

5.1.2. Sensori di deformazione capacitivi

I sensori di deformazione di tipo capacitivo sono per lo più assemblati inserendo strati dielettrici elastomerici tra gli elettrodi sempre in elastomero riempiti con particelle conduttrici.

In generale i sensori di deformazione di tipo capacitivo mostrano prestazioni di isteresi migliori rispetto a quelli di tipo resistivo.

I sensori capacitivi di deformazione sono stati generalmente prodotti utilizzando nero fumo CB, AgNW, CNT e liquidi ionici.

Un sensore di deformazione capacitivo trasparente AgNWs non ha mostrato isteresi per deformazioni al di sotto del 15% [51]. Il sensore aveva un GF di 2 ed è stato sviluppato utilizzando reti AgNW in un substrato PDMS (fig. 14).

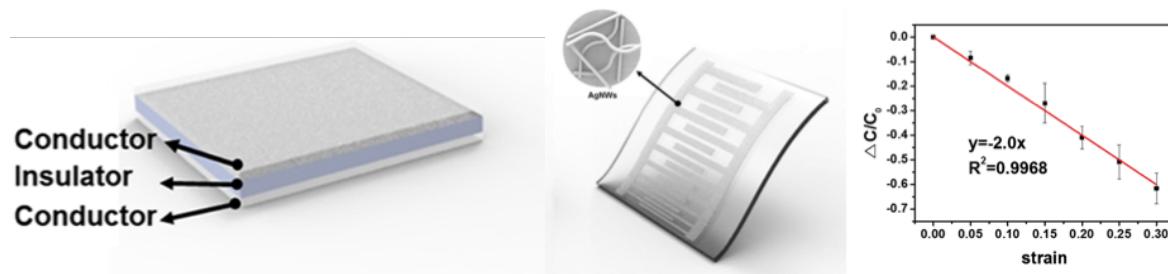


Fig. 14 Rappresentazione del sensore capacitivo e della relativa caratteristica statica [51].

5.1.3. Sensori piezoelettrici e altri sensori di deformazione

L'effetto piezoelettrico è stato utilizzato per fabbricare sensori di deformazione utilizzando materiali come ZnO NWs, ZnSnO₃ e Al_xGa_{1-x}N. I sensori di deformazione piezoelettrici basati su ZnO NW e ZnSnO₃ NW hanno dimostrato un'elevata sensibilità (GF di 1250 e 3740 rispettivamente) e un basso consumo energetico [23].

5.2. SENSORI DI PRESSIONE

Le principali tipologie di sensori di pressione sono: resistivi, capacitivi, transistor ad effetto di campo (FET), piezocapacitivi e piezoelettrici.

I parametri più importanti da tenere in considerazione per i sensori di pressione sono la sensibilità, l'intervallo di rilevamento e il tempo di risposta [23].

5.2.1. Sensori di pressione resistivi

I principali materiali impiegati per la produzione di sensori di pressione sono: CNT, AgNWs, ZnO, grafene e polimeri conduttori [23].

Un sensore di pressione resistivo realizzato con nanofibre di copolimero fluorurato con l'aggiunta CNT e particelle di grafene ha presentato una sensibilità di $1.212.116 \times 10^6$ %/kPa per valori di pressione al di sotto di 0,34 kPa e $2,59 \times 10^6$ %/kPa per valori di pressione superiori a 0,34 kPa.

Un sensore basato su nanofibre in PANI, con microcolonne in PDMS disposte su di un film in PET misurava la pressione applicata grazie alla variazione di resistenza tra gli elettrodi [52]. Il sensore è stato caratterizzato da una sensibilità di 200 %/kPa per un intervallo di pressioni applicate comprese tra 0,015 kPa e 0,22 kPa e un tempo di risposta di 50 ms.

Un sensore caratterizzato da un basso limite di rilevamento (2.97×10^{-3} kPa) [53] ha mostrato una sensibilità tra 10,990 %/kPa e 22,850 %/kPa, questo risultato variando la condutività tra il PPy e il film in PET/ITO utilizzando distanziatori tra i contatti e PVA NW.

Metodi più avanzati per ottenere sensori resistivi altamente sensibili includono microstrutture auto-assemblate per dotare i materiali di proprietà piezoresistive indotte.

Ad esempio è stato realizzato un sensore di deformazione che sfrutta le proprietà resistive e piezoresistive delle particelle forma di riccio in ZnO (fig. 15) [54].

Il limite inferiore di rilevamento di questo sensore è di 0,015 Pa, ha riportato una sensibilità, per valori di pressione inferiori a 0,2 kPa, compresa tra 7500 %/kPa e 12,100 %/kPa e una sensibilità maggiore di 1500 %/kPa tra 0,2 kPa e 10 kPa. Inoltre è stato caratterizzato da un tempo di risposta di 7ms [54].

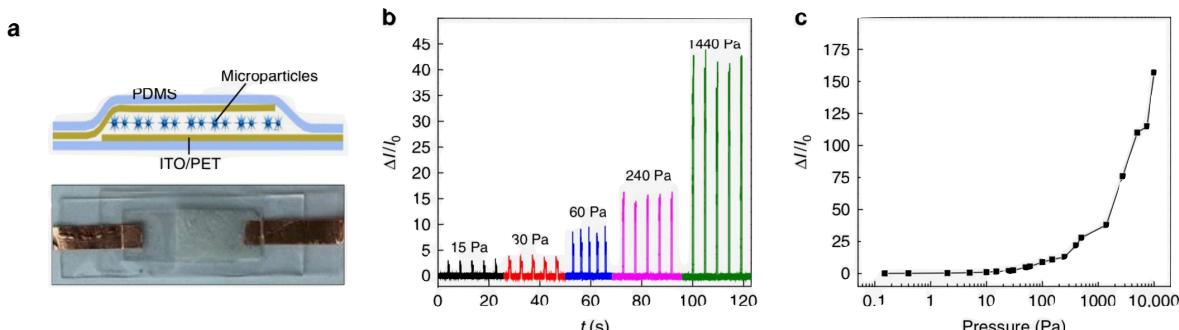


Fig. 15 (a) Illustrazione e fotografia del sensore. (b) Risposta della corrente ($\Delta I/I_0$) in funzione di diverse pressioni applicate, tensione di alimentazione costante a 5 V. (c) Risposta della corrente ($\Delta I/I_0$) per pressioni applicate tra 0.1 e 10,000 Pa [54].

Per quanto riguarda il rilevamento della pressione su superfici più ampie, sono stati sviluppati array di sensori di pressione. Un array di sensori tattili piezoresistivi di 12×8 è stato prodotto su un substrato in PDMS. Tutte le celle erano composte da poliacrilammide piezoresistiva (PAM):PEDOT/PSS, interconnesse con silicone conduttivo e toluene per formare una rete di elettrodi. Lo spessore totale del dispositivo era di 800 μm . Questo dispositivo presenta come limiti di rilevamento tra 0,02 N e 4,49 N. È stato riportato un tempo di risposta teorico di 0,25 ms. Il

sensore aveva una sensibilità di 172 %/N, un GF di 13,3 con il 5% di deformazione e un'isteresi di 0,05 N [55].

5.2.2. Sensori di pressione capacitivi

I recenti approcci di progettazione nella fabbricazione di sensori di pressione capacitivi si basano sulla variazione della costante dielettrica dovuta alla variazione geometrica dello strato dielettrico, oppure sfruttando le caratteristiche di cambiamento di forma dei metalli liquidi.

Un sensore capacitivo in EGaIn ha misurato la pressione e la deformazione a taglio utilizzando due strati in metallo liquido separati da un elastomero a basso modulo elastico ulteriormente con il secondo strato metallico suddiviso in quattro parti (fig. 16) [34].

Quando sottoposto a taglio o a compressione veniva rilevato il cambiamento della capacità tra la piastra superiore e quella inferiore. Il sensore ha riportato una sensibilità di circa 500 μm per la deformazione a taglio e di 5 kPa per lo sforzo di compressione.

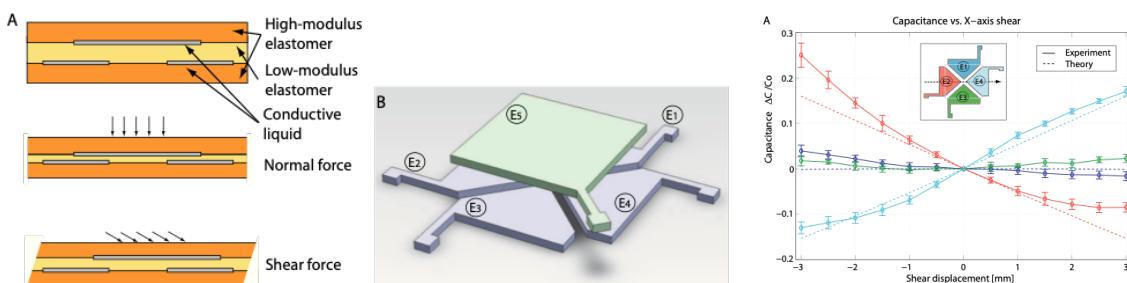


Fig. 16 Sezione del sensore (sinistra), illustrazione del sensore (centro), variazione della capacità $\Delta C/C_0$ in funzione della deformazione di taglio lungo l'asse x (destra) [34].

Un'altra strategia per ottenere sensori di pressione capacitivi riguarda l'utilizzo di dielettrici porosi. Lee et al. [56] hanno studiato questo tipo di dielettrici disperdendo i micropori in una pellicola di elastomero in PDMS tra due elettrodi in ITO su un substrato in PET. Il sensore ha presentato una sensibilità del 118 %/kPa per pressioni inferiori a 0,02 kPa e un tempo di risposta complessivo di 150 ms.

5.2.3. Sensori di pressione FET

Semiconduttori organici come PIDT-BT, PIDT-BT:TCNQ e P3HT sono stati impiegati nella costruzione di sensori di pressione basati su TFT [57]. In queste strutture, PAA:PEG è stato scelto come dielettrico di gate grazie al miglioramento osservato delle prestazioni dei TFT generate dalle proprietà del doppio strato elettrico (EDL) del dielettrico. Questi sensori basati su OTFT sono stati costruiti su un substrato flessibile in PEN. Gli OTFT flessibili con il dielettrico con 30% PAA:PEG hanno mostrato le migliori prestazioni. Sono stati fabbricati sensori con ampi spazi tra gli strati di

source e drain e hanno mostrato una sensibilità di 45,270 %/kPa per pressioni fino a 7 kPa con un limite inferiore di rilevamento di 2,5 kPa. Un dispositivo analogo con uno spazio più stretto ha mostrato un limite inferiore di rilevamento di 0,2 kPa, ma è stato caratterizzato da un'inferiore sensibilità di 23,530 %/kPa per pressioni fino a 7 kPa. In entrambi i casi il tempo di risposta è stato di 57 ms [23].

5.2.4. Sensori di pressione piezocapacitivi e piezoelettrici

Sono stati prodotti sensori di pressione che sfruttano le proprietà piezoelettriche di determinati materiali, in particolare i sensori piezocapacitivi sono caratterizzati da un dielettrico costituito da un materiale piezoelettrico, grazie al quale presentano una capacità variabile in funzione della pressione applicata.

Ad esempio i nanofili di silicio (SiNW) sono stati impiegati per le loro proprietà piezocapacitive nella costruzione di un sensore di pressione su un substrato in PET con elettrodi Al/ITO. Questo sensore è stato caratterizzato da una sensibilità di 821 %/kPa per una pressione applicata di 0,1 kPa e di 412 %/kPa per una pressione applicata di 1 kPa.

Questo sensore è stato testato a fatica con 8000 cicli di flessione, inoltre ha presentato un tempo di risposta medio di 3 ms e un'isteresi massima del 2,26% [58].

5.3. SENSORI DI TEMPERATURA

La maggior parte dei sensori di temperatura flessibili rientrano nella categoria dei sensori elettrici a contatto e possono essere: resistivi, piroelettrici, capacitivi, termoelettrici, transistor o diodi.

I parametri principali di un sensore di temperatura sono: sensibilità, l'intervallo di temperatura, l'isteresi e il tempo di risposta. Inoltre sono importanti proprietà come piegabilità, elasticità e trasparenza.

5.3.1. Sensori di temperatura termoresistivi

Un sensore di temperatura termoresistivo (RTD) funziona grazie alla variazione della resistenza elettrica di un metallo con la temperatura. La resistenza viene quindi utilizzata per stimare la temperatura del metallo. La sensibilità è spesso descritta utilizzando il coefficiente di temperatura (TCR) del materiale sensibile nel sensore.

I sensori di temperatura a film sottile metallico resistivi sono stati sviluppati integrando RTD in Au, Ag, Ni, Cu, Cr e Mg su substrati flessibili [23].

Questi sensori di temperatura si prestano particolarmente per essere prodotti a basso costo utilizzando una stampante a getto d'inchiostro e un inchiostro a base di nanoparticelle metalliche o per fotolitografia [59].

Un dispositivo stampato realizzato in questo modo ha dimostrato una non linearità dello 0,11%, un TCR di 0,002 $1/\text{°C}$ e una sensibilità lineare di $0,122 \Omega/\text{°C}$. In confronto, i sensori Cr/Au fabbricati utilizzando la fotolitografia standard su PI hanno mostrato una percentuale di non linearità dello 0,13%, TCR di 0,002 $63/\text{°C}$ e una sensibilità lineare di $0,388 \Omega/\text{C}$ (fig. 17). Un diverso sensore di temperatura flessibile che utilizzava anche uno strato di Ag stampato a getto d'inchiostro su PI presentava una sensibilità di $0,0023 \text{ °C}^{-1}$ [60].

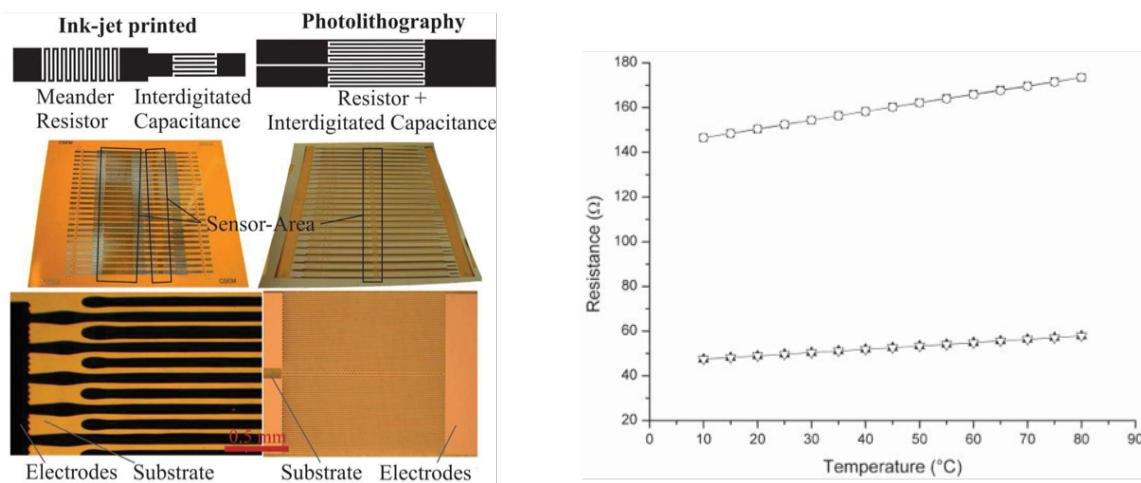


Fig. 17 Illustrazione e foto di due dispositivi prodotti tramite stampa a getto d'inchiostro e fotolitografia, la capacità è presente al fine di misurare l'umidità relativa nell'aria (sinistra). Caratteristica statica dei due sensori prodotti per fotolitografia e stampa a getto d'inchiostro, relativamente curva superiore e inferiore (destra) [59].

5.3.2. Sensori di temperatura basati su termistori

Il termistore è un resistore dipendente dalla temperatura realizzato con semiconduttori. I termistori si dividono in due categorie principali: termistori a coefficiente di temperatura negativo (NTC) e termistori a coefficiente di temperatura positivo (PTC).

In un termistore NTC la resistenza diminuisce con l'aumentare della temperatura e nel caso di un termistore PTC avviene il contrario.

I termistori sono stati prodotti utilizzando grafene, CNT, grafite, PEDOT:PSS, nanofibre in polianilina, policarbonato/ α' -(BEDT-TTF) $2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$ e idrogel [23].

Un sensore di temperatura che ha presentato una risposta lineare alla temperatura e un TCR di $0,03 1/\text{°C}$ su un intervallo di temperatura da 30 °C a 45 °C è stato fabbricato utilizzando PEDOT:PSS [61]. Un'altro sensore di temperatura che mostra una precisione di $0,1 \text{ °C}$ su un intervallo di temperatura da 25 °C a 42 °C è stato costruito con un elemento sensibile composto da ossido polietilene (PEO) addizionato con grafite e composti PVDF tra uno strato in PDMS e uno in gomma siliconica [62].

5.3.3. Sensori di temperatura piroelettrici

Un esempio di sensori attivi sono i sensori di temperatura autoalimentati, che sfruttano le proprietà piroelettriche di diversi materiali. Questo fenomeno consiste nella generazione di una differenza di potenziale causata dalle fluttuazioni di temperatura, si verifica in singoli cristalli, ceramiche o polimeri. I sensori di temperatura piroelettrici fungono anche da nanogeneratori (PyNG).

Questi dispositivi sono generalmente fabbricati utilizzando materiali come il piombo-titanato di zirconio (PZT), ZnO, PVDF e KNbO₃.

Un sensore di temperatura piroelettrico che è stato in grado di generare una tensione di 60 mV per una variazione di temperatura di 37 °C è stato fabbricato utilizzando un microfilo di PZT posto su un sottile substrato di vetro il tutto racchiuso in un sottile strato PDMS (fig. 18) [63]. Il sensore ha presentato una risposta lineare ed è stato in grado di rilevare una variazione minima di temperatura di circa 0,4 °C mentre mostrava un tempo di risposta di 0,9 s, inoltre è riuscito ad alimentare un display LCD grazie all'esposizione ad una fonte di calore con un'elevata differenza di temperatura.

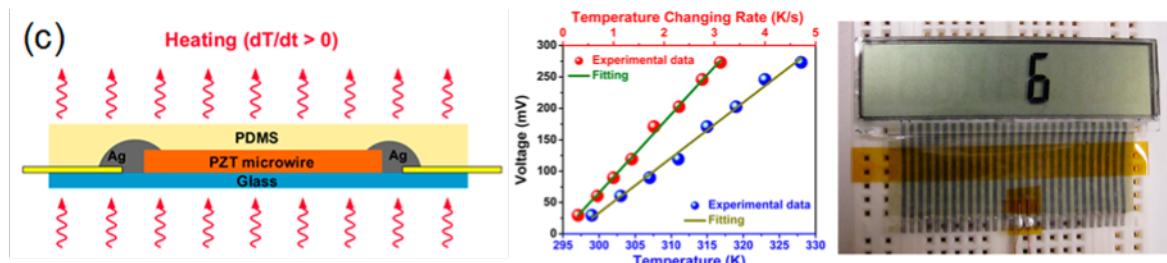


Fig. 18 Da sinistra a destra: illustrazione della struttura di un nanogeneratore piroelettrico con microfili di PZT, differenza di potenziale generata in funzione della temperatura e della velocità di incremento della temperatura, realizzazione del sensore [63].

5.3.4. Altri sensori di temperatura

Altri esempi di sensori di temperatura sono termocoppie di tipo k a film sottile che hanno riportato una sensibilità di 41,2 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, gli elementi di rilevamento, che consistevano in allumel (Ni/Al/Si/Mn) e chromel (Ni/Cr), sono stati modellati su un substrato PI.

Altre termocoppie flessibili con un coefficiente di Seebeck compreso tra 193 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ e 227 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ sono state prodotte utilizzando tellururo di bismuto ($\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_{3.2}$)-tellururo di antimonio (Sb_2Te_3) [64].

Inoltre una termocoppia flessibile stampata su carta ha raggiunto un coefficiente di Seebeck di circa 20 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ [65]. Questo sensore è stato prodotto utilizzando una stampante a getto d'inchiostro con due inchiostri conduttori, quali PEDOT: PSS e AgNP.

Infine sono stati proposti sensori di temperatura basati su transistor CMOS [27] e transistor estensibili, nel secondo caso il sensore ha dimostrato una risoluzione di 0,5 °C con un errore assoluto entro ± 1 °C per deformazioni fino al 60%. Il sensore è caratterizzato da una sensibilità di -24,2 mV/°C in un intervallo di temperatura da 15 °C a 55 °C [66].

È stato osservato che la misura della temperatura è affetta dall'errore introdotto dalla deformazione, da qui la necessità di sviluppare array di sensori rigidi o di studiare metodi di compensazione. Inoltre, i sensori di temperatura piroelettrici sono in grado di utilizzare l'energia termica, rendendo meno dipendente il sistema da un'alimentazione esterna e possibilmente da fungere anche da alimentazione del sensore [23, 2, 63].

5.4. SENSORI MAGNETICI

I sensori magnetici sono generalmente prodotti impilando sottili film depositati su un substrato flessibile. I sensori magnetici flessibili sono stati sviluppati basandosi su magnetoresistenza gigante (GMR), magnetoresistenza anisotropa (AMR), sensori ad effetto Hall, valvola spin, magnetoresistenza a effetto tunnel (TMR) e magnetoimpedenza (MI) [23]. I sensori GMR sono costituiti da strati alternanti di materiali ferromagnetici e non-magnetici, dove viene indotto un grande cambiamento di resistenza quando il sensore viene esposto ad un campo magnetico. È stato fabbricato un sensore GMR flessibile (<1%), disponendo multistrati di Co/Cu su di un substrato in PDMS caratterizzato da un effetto GMR maggiore del 50% [67]. I sensori TMR si basano su un fenomeno magnetoresistivo che avviene nelle giunzioni a tunnel magnetico. Un sensore TMR a barriera in MgO è stato caratterizzato da un indice TMR di $186 \pm 6\%$ ed è in grado di resistere ad

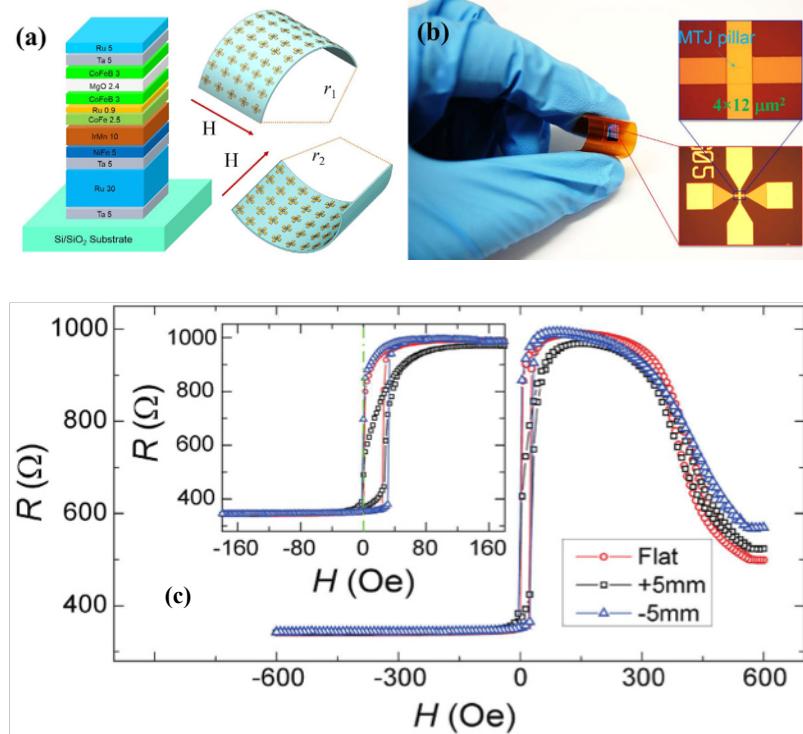


Fig. 19 (a) Struttura delle micro colonne MTJ (Magnetic Tunnel Junctions) a barriera in MgO immagine del sensore e direzione del campo magnetico. (b) Immagine del sensore sottoposto a flessione. (c) Resistenza del sensore in funzione del campo magnetico [71].

un raggio di curvatura di 3.3 mm. Il dispositivo ha un substrato composto di wafer di Si (150 μm) e SiO₂ (300 nm). La giunzione magnetica a tunnel a barriera in MgO presenta una sequenza dei seguenti strati: Ta (5 nm)/ Ru (30 nm)/ Ta (5 nm)/ Ni₈₁Fe₁₉ (NiFe) (5 nm)/ Ir₂Mn₇₈ (IrMn) (10 nm)/ Co₉₀Fe₁₀ (2.5 nm)/ Ru (0.9 nm)/ Co₂₀Fe₆₀B₂₀ (CoFeB) (3 nm)/ MgO (2.4 nm)/ CoFeB (3 nm)/Ta (5 nm)/ Ru (5 nm) (fig. 19)[71].

I sensori AMR sono utilizzati per misurare campi magnetici deboli. Questi sensori si basano sullo scattering degli elettroni di conduzione con lo spin disaccoppiato. Nel caso di un coefficiente AMR positivo sia ha il massimo dello scattering quando la magnetizzazione e la densità di corrente sono parallele, vice versa se sono parallele.

È stato prodotto un sensore AMR con una sensibilità di 42/T, con un indice AMR di 0.96%, un limite di sensibilità di circa 150 nT a 3 Hz e in grado di sostenere un raggio di curvatura di 5 mm, questo sensore è stato creato modellando un substrato PET e utilizzando permalloy [68].

Un sensore flessibile che utilizza l'effetto Hall è stato prodotto depositando film di Bismuto su un substrato in PI e PEEK. La sensibilità del film in Bi sul substrato in PEEK è risultata essere di 0.4 V/AT mentre il film di Bi sul substrato in PI ha ottenuto una sensibilità di -2.3 V/AT. Il sensore poteva essere piegato con un raggio di 6 mm e non sono stati osservati danni al dispositivo dopo 50 cicli di flessione [69].

Sensori a valvola spin flessibili sono stati prodotti su un substrato elastomerico. Le valvole spin consistono in due o più materiali conduttori magnetici, la resistenza dei quali cambia in funzione dell'allineamento relativo della magnetizzazione nei vari strati. Un sensore flessibile a valvola spin è stato realizzato con degli strati impilati di Ta (2 nm)/ IrMn (5 nm)/ [Py (4 nm)/ CoFe (1 nm)]/Cu (1.8 nm)/ [CoFe (1 nm)/ Py (4 nm) su un substrato in PDMS. Il sensore ha ottenuto una sensibilità di 0.8 %/Oe, che diminuiva a 0.2 %/Oe quando il sensore veniva allungato [81].

I sensori a magnetoimpedenza (MI) sono stati fabbricati utilizzando un tristrato di NiFe/Cu/NiFe su un substrato in PI. Il maggior indice MI riportato dal sensore è del 90 % ed è stata riportata una sensibilità di 9.2 %/Oe a 1.1 GHz, mentre il sensore era piegato con un raggio di 7.2 cm [72].

5.5. SENSORI DI RADIAZIONE ELETTRONICA

Questi sensori sfruttano la dipendenza dalla radiazione elettromagnetica di alcune proprietà elettriche dei materiali.

I parametri principalmente utilizzati per valutare questi sensori sono la sensibilità e la risposta elettromagnetica. I sensori di luce sono prevalentemente composti da semiconduttori fotoreattivi.

Ad esempio i nanofili di zinco stannato (Zn₂SnO₄) si sono dimostrati buoni semiconduttori fotosensibili grazie all'aggiunta di punti quantici in ZnO.

La risposta massima del dispositivo era nello spettro della luce UV tra 280 nm e 360 nm, con un tempo di risposta di circa 47 ms e un rapporto I_{light}/I_{dark} di 6.8×10^4 . Questo sensore è stato piegato

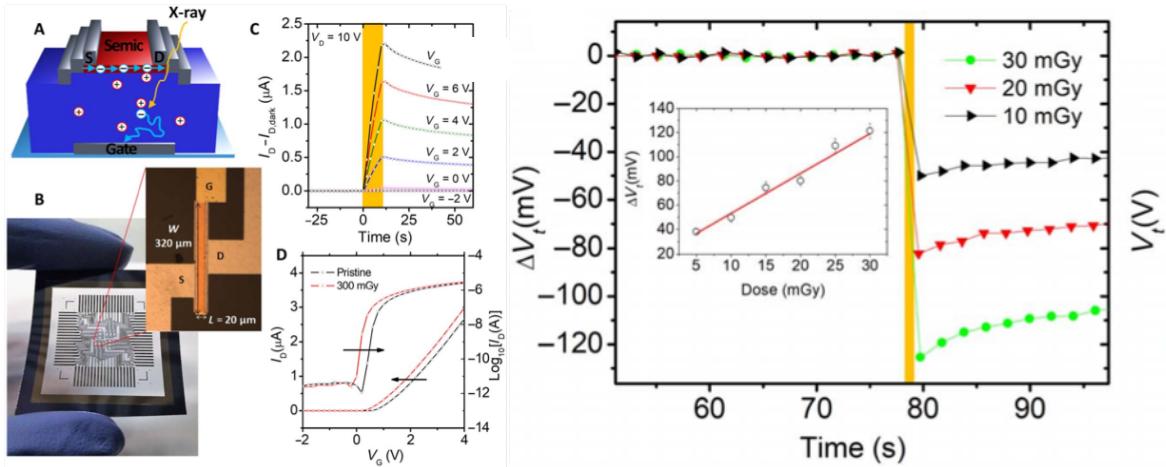


Fig. 20 A sinistra raffigurazione del sensore di raggi X (A, B), variazione della corrente di drain a diverse tensioni di gate e delle curve caratteristiche del transistor dopo un'esposizione di 10 s di raggi X con una quantità di 300 mGy, relativamente (C) e (D). A destra variazione della tensione di soglia dovuta all'esposizione di 1 s a diverse dosi di raggi X [74].

fino a 2000 volte con un angolo di piegatura massimo di 150 ° senza una significativa perdita di prestazioni [73].

In un altro approccio, un rivelatore di raggi X a radiofrequenza in a-IGZO utilizzava uno strato dielettrico impilato fatto di ossido di tantalio e ossido di silicio. Il dispositivo mostrava bassa corrente di perdita con conseguente miglioramento della differenza di corrente di drain da $I_{dark} \approx 0 \mu\text{A}$ a $I_{light} = 2.2 \mu\text{A}$, durante il funzionamento a bassa potenza con la tensione di alimentazione di 8 V (fig. 20)[74].

5.6. SENSORI DI ULTRASUONI

L'elettronica flessibile ha contribuito alla realizzazione di sensori in grado di aderire a superfici irregolari, senza la necessità di strutture di accoppiamento, rendendo i risultati dei test più affidabili. Il parametro chiave di questi sensori è la frequenza di risonanza.

Un array 10×10 di sensori ultrasonici in PZT anisotropo ha dimostrato un alto rapporto segnale/rumore (SNR ratio) di circa 20.28 dB, una frequenza di risonanza media di 3.51 MHz, un coefficiente di accoppiamento di circa 0.60 e una risoluzione assiale di 610 μm . Il sensore è stato testato con superfici concave, convesse e piane. Il sensore era stato fabbricato su un substrato in elastomero composto da due strati in silicone e PI spessi relativamente 15 μm e 2 μm . Le isole piezoelettriche sono connesse usando tracce conduttrive a forma di serpentina e circondate da un riempitivo epossidico per smorzare le vibrazioni trasversali (fig. 21).

Un CMUT (Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducer) è stato realizzato utilizzando dei dadi in PZT incapsulati in nicchie incise nel substrato in PI. Il dispositivo ha dimostrato una frequenza di risonanza superiore a 2 MHz, una larghezza di banda del 21% e un coefficiente di accoppiamento di 0.22 [75].

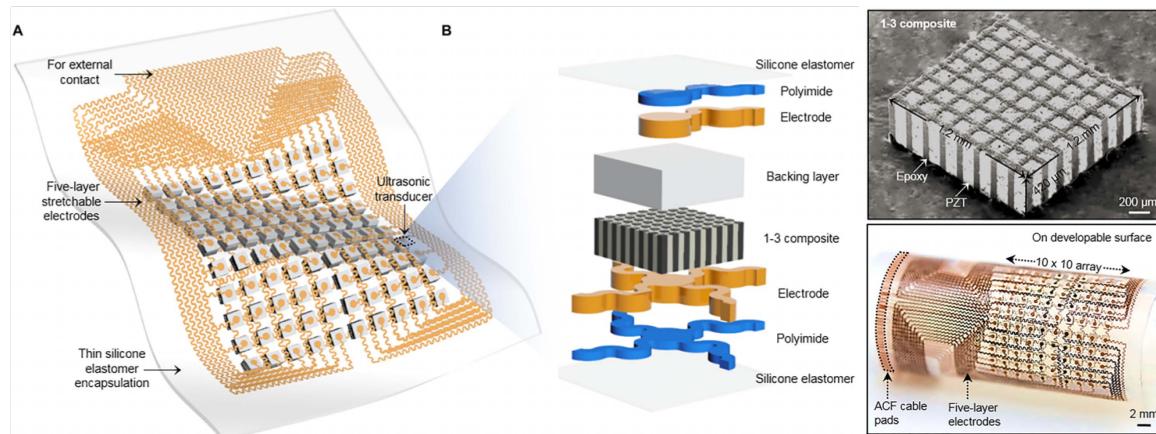


Fig. 21 A sinistra illustrazione schematica del dispositivo, a destra dettaglio delle isole piezoelettriche e foto del sensore disposto su una superficie cilindrica [33].

Ulteriori metodi includono metodi optoacustici per generare e rilevare ultrasuoni. Ad esempio, delle fibre ottiche funzionalizzate con CNTs vengono utilizzate per generare ultrasuoni per mezzo di un laser [23].

5.7. SENSORI CHIMICI

Lo sviluppo dei sensori chimici ha adottato molteplici approcci, dalla fabbricazione di tipi di sensori resistivi fino allo sviluppo più recente di semiconduttori reattivi chimici coinvolti nella costruzione di transistor a film sottile. Le prestazioni dei sensori chimici vengono generalmente valutate in relazione alla loro sensibilità, concentrazione della sostanza chimica, intervallo di rilevamento e tempo di risposta.

5.7.1. Sensori chimici resistivi

L'approccio di rilevamento resistivo utilizza la variazione della resistività di un materiale quando esposto a una sostanza chimica specifica. Inoltre, un materiale attivo può mostrare una risposta nel tempo variabile a seconda della sostanza chimica utilizzata.

Kinkeldei et al. hanno studiato le prestazioni dei sensori di gas basati su compositi CB/polimero con vari substrati flessibili (PI, PEN, PPS e PEI) e l'effetto della flessione. Il materiale del substrato non ha influenzato le prestazioni nel rilevamento dell'acetone, tuttavia, l'effetto della deformazione è stato più significativa sui campioni con una minore concentrazione di CB [76].

Nei sensori chimici è ampiamente utilizzata la funzionalizzazione dei materiali che consente la rilevazione selettiva di analiti e gas.

Sono presenti numerosi esempi riguardo la funzionalizzazione dei polimeri conduttori per migliorare le loro prestazioni di rilevamento. Ad esempio a polianilina (PANI) è stata funzionalizzata per rilevare selettivamente vari gas come toluene e benzene [77].

5.7.2. Sensori elettrochimici

I sensori elettrochimici reagiscono con sostanze chimiche e producono una corrente o una differenza di potenziale indotti elettrochimicamente.

I sensori potenziometrici misurano la differenza di potenziale elettrico a circuito aperto tra l'elettrodo di rilevamento e l'elettrodo di riferimento. Questo tipo di sensori utilizza tipicamente un sistema a due elettrodi in cui l'elettrodo di rilevamento è funzionalizzato con un elemento per il riconoscimento della molecola bersaglio, mentre l'elettrodo di riferimento è formulato per ottenere un potenziale elettrico stabile [16].

I sensori amperometrici misurano i segnali di corrente prodotti dalle reazioni redox all'interfaccia elettrodo-liquido sottoposto ad un potenziale applicato. La concentrazione degli analiti da misurare viene dedotta dalla relazione tra l'intensità della corrente e la concentrazione delle molecole bersaglio. Questo tipo di sensori utilizza comunemente un sistema a tre elettrodi, che contiene un elettrodo di lavoro funzionalizzato con un elemento di riconoscimento della molecola bersaglio, un elettrodo ausiliario per il passaggio di corrente e un elettrodo di riferimento con un potenziale stabile [16].

Nel campo biomedico il tipo più comune di sensori sono i sensori enzimatici, in cui enzimi specifici sono funzionalizzati sull'elettrodo di lavoro per catalizzare la reazione chimica con le molecole bersaglio. Ad esempio è stato prodotto un sensore per la misura del glucosio presente nel sudore. Questo sensore si basa su un elettrodo d'oro poroso sul quale viene depositato del blu di Prussia e l'enzima glucosio ossidasi. Successivamente è stato calibrato per misurare un l'intervallo di concentrazione del glucosio tra 10 mM e 1 mM (concentrazioni tipiche di glucosio nel sudore umano) mediante il metodo galvanostatico. Nel dispositivo sono presenti anche i sensori di temperatura, umidità, pH per la compensazione di errori introdotti da fattori esterni (fig. 22).

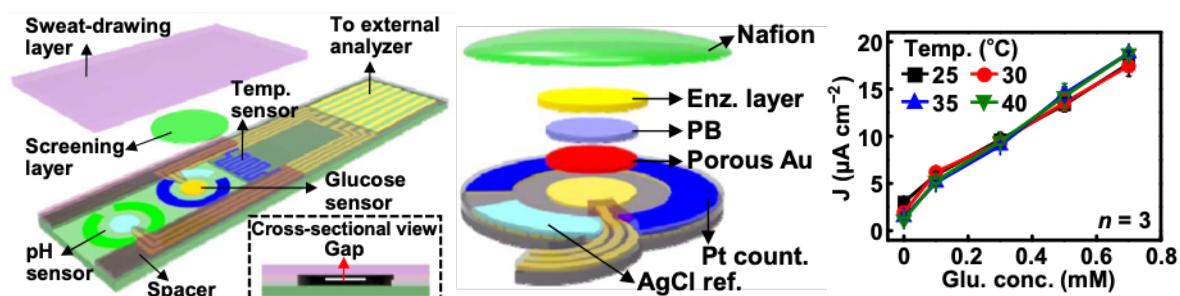


Fig. 22 Illustrazione schematica del dispositivo (sinistra). Illustrazione del sensore di glucosio (centro). Curve di calibrazione del sensore di glucosio a diverse temperature [80].

5.7.3. Sensori chimici FET

I transistor flessibili ad effetto di campo (FET) hanno recentemente ricevuto numerose attenzioni a causa dell'elevata resistenza allo stato spento, basso consumo di potenza, basso rumore, ampio intervallo dinamico e facile integrazione [16].

Nel caso del sensore basato su FET, la presenza di molecole con una certa concentrazione influisce sulla conducibilità del canale dei transistor ad effetto di campo. Ad esempio FET modificati con enzimi sono stati studiati per il monitoraggio continuo dei metaboliti come glucosio, lattato e acido urico [79].

Un altro esempio è un sensore basato su OTFT per rilevare stimolanti di tipo anfetamina (ATS). Lo strato dielettrico di gate del dispositivo è stato prodotto in Al_2O_3 e lo strato semiconduttore in DDFTTF funzionalizzato con CB. Questo OTFT ha mostrato un limite di rilevamento inferiore di 10^{-12} M e un limite di rilevamento superiore di 10^{-6} M [78].

5.8. SENSORE ELETTROCHIMICO

Bandodkar et al., Battery-free, skin-interfaced microfluidic/electronic systems for simultaneous electrochemical, colorimetric, and volumetric analysis of sweat [123].

In questo articolo viene presentata un'idea per il rilevamento elettrochimico in modo che gli analiti target generino spontaneamente segnali elettrici proporzionali alla loro concentrazione, proprio come il funzionamento di una biofuel cell. Questo approccio elimina la necessità di un potenziostato, semplificando notevolmente l'elettronica rispetto a quelle richieste per i sensori amperometrici convenzionali. Per la comunicazione con altri dispositivi viene utilizzato un modulo NFC (Near Field Communication), il quale risulta essere poco ingombrante e a basso costo.

Il dispositivo consiste in un sistema ibrido colorimetrico/biofuel cell con una forma sottile, compatibile con la pelle, con modalità di funzionamento accurate e multifunzionali. Il dispositivo prodotto è in grado di rilevare in tempo reale la concentrazione di cloruro, lattato e glucosio, contemporaneamente al pH, al tasso di sudorazione e alla perdita totale di sudore.

In figura 23 viene riportata un'illustrazione dei diversi strati che compongono il dispositivo.

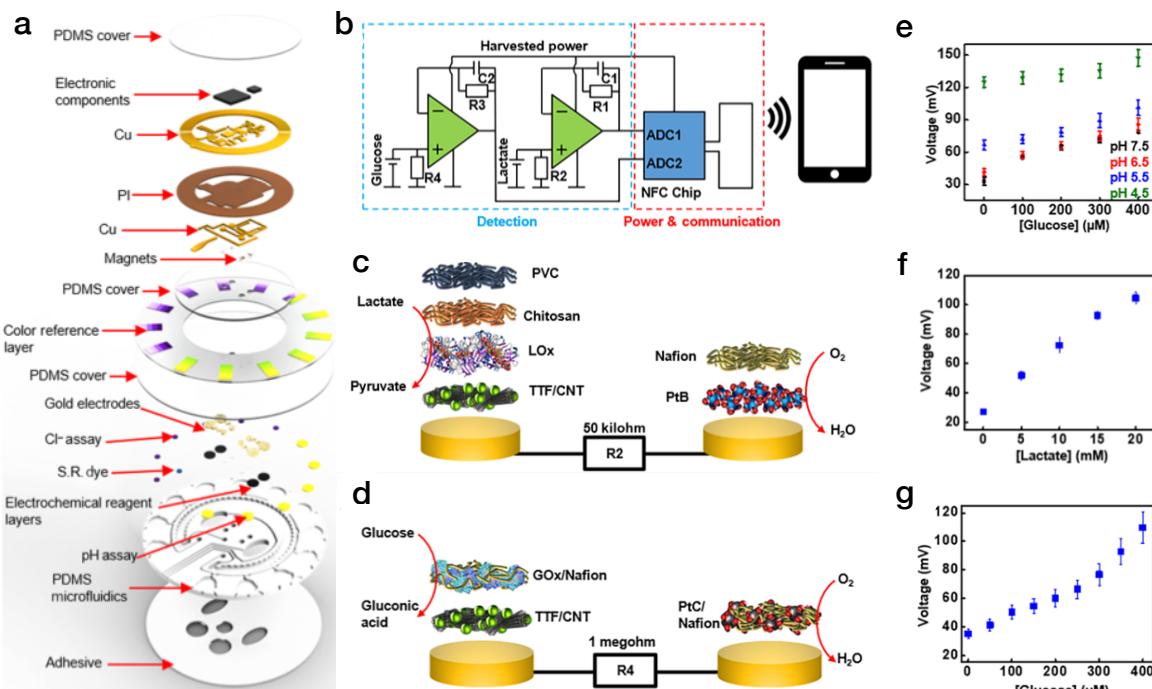


Fig. 23 (a) Struttura del dispositivo. (b) Circuito delle due biofuel cell. (c) Struttura della cella per il lattato. (d) Struttura della cella del glucosio. (e) Effetto del pH riguardo la misurazione della concentrazione di glucosio. (f) Caratteristica statica della biofuel cell a lattato. (g) Caratteristica statica della biofuel cell a glucosio [123].

Il substrato è costituito di PDMS, viene modellato utilizzando tecniche litografiche per definire una serie di camere isolate per il rilevamento colorimetrico ed elettrochimico, inoltre è presente un canale per quantificare la velocità di sudorazione e la perdita totale di sudore.

Per ottenere un fissaggio robusto alla pelle è presente uno strato adesivo con dei fori per consentire l'accesso del sudore alla struttura microfluidica.

Al di sopra della struttura in PDMS viene applicato un layer con i riferimenti per l'analisi colorimetrica. Infine viene applicato il modulo elettronico, prodotto su un substrato in PI, dove l'interfaccia NFC ($\sim 0,1$ g) supporta sia l'erogazione di potenza wireless che la trasmissione di dati a qualsiasi dispositivo abilitato NFC.

Il design della cella a biocombustibile prevede un amplificatore operazionale con configurazione a inseguitore di tensione con un filtro ad alta frequenza per eliminare i disturbi introdotti dal campo elettrico dell'antenna NFC. In seguito avviene la digitalizzazione del segnale nel chip NFC integrato (TI RF430FRL152H), il quale si occupa anche della trasmissione dei dati.

Nel sensore di lattato l'anodo è costituito in foglio in buckypaper tagliato circolarmente, che fornisce un substrato conduttivo con una grande area per immobilizzare l'enzima lattato ossidasi per catalizzare l'ossidazione del lattato e il mediatore redox tetrathiafulvalene per il trasferimento di elettroni tra i siti attivi dell'enzima e il sottostante substrato in CNT.

Il catodo è costituito da un collettore di corrente in oro con uno strato superiore di nero di platino, il tutto rivestito con una membrana di Nafion. Il nero platino funge da catalizzatore per la riduzione dell'ossigeno, mentre la membrana Nafion impedisce la perdita del nero di platino.

Le reazioni anodiche e catodiche generano una corrente elettrica proporzionale alla concentrazione di lattato. Quindi un resistore collegato al sensore trasforma la corrente in un segnale di tensione, la selezione del valore della resistenza ha l'obiettivo di ottenere un segnale di tensione nell'intervallo da 0 a 1 V.

Il sudore umano contiene elettroliti e metaboliti che potrebbero potenzialmente influenzare il funzionamento del sensore. In particolare la sensibilità del sensore del lattato diminuisce per concentrazioni superiori a 15 mM di lattato e al diminuire del pH.

Per quanto riguarda il sensore di glucosio, nell'anodo l'enzima glucosio ossidasi viene disperso direttamente nel Nafion in modo da ottenere una rapida interazione del glucosio con l'enzima, mentre il catodo è costituito da un collettore di corrente in oro rivestito con una sospensione di carbonio platinato in una soluzione di Nafion.

Anche in questo viene collegato un resistore in modo da ottenere un segnale di tensione, il quale risulta essere proporzionale alla concentrazione dell'analita.

Per il sensore di glucosio il pH ha un effetto maggiore sul sensore di glucosio rispetto a quello di lattato. Quando il pH diminuisce da 6,5 a 5,5, il grafico di calibrazione si sposta verso l'alto, mentre a pH 4,5 si verifica un leggero decremento della sensibilità nell'intervallo da 0 a 100 mM, oltre ad un aumento della tensione generata.

Il dispositivo è stato testato su una superficie curva con raggio di 25 mm e la risposta del sensore di lattato e glucosio ha dimostrato variazioni trascurabili.

Per la concentrazione del cloruro, il test colorimetrico si basa sul cloranilato d'argento, una sostanza chimica che reagisce con gli ioni cloruro per generare un composto dal colore viola (fig. 24, A).

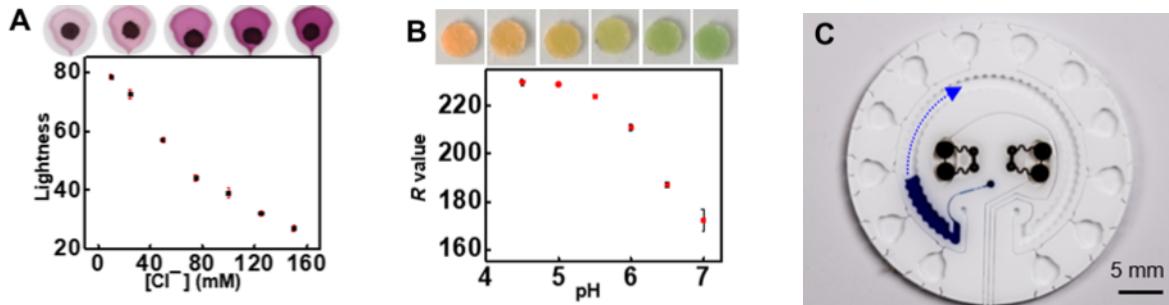


Fig. 24 (A) Luminosità in funzione della concentrazione di Cl^- . (B) Valore R (RGB) in funzione del pH. (C) Visualizzazione del sensore di velocità e perdita di sudore [123].

Dalla variazione della luminosità si determina la concentrazione del cloruro attraverso una curva di calibrazione lineare. Per la determinazione del pH vengono utilizzati dei tamponi di carta rivestiti con un colorante sensibile al pH. Per la calibrazione viene sfruttata la relazione lineare tra i valori R (del codice RGB) a diversi livelli di pH su un intervallo fisiologicamente rilevante (fig. 24, B). La parte del sistema progettata per misurare la velocità/perdita di sudore coinvolge un semplice canale circolare con un colorante idrosolubile situato vicino all'ingresso (fig. 24, C). Il sudore in ingresso dissolve il colorante mentre scorre, creando così un fluido colorato visibile con un fronte facilmente identificabile. La posizione di questo fronte definisce la velocità locale e la perdita di sudore nel posto dove viene applicato il dispositivo.

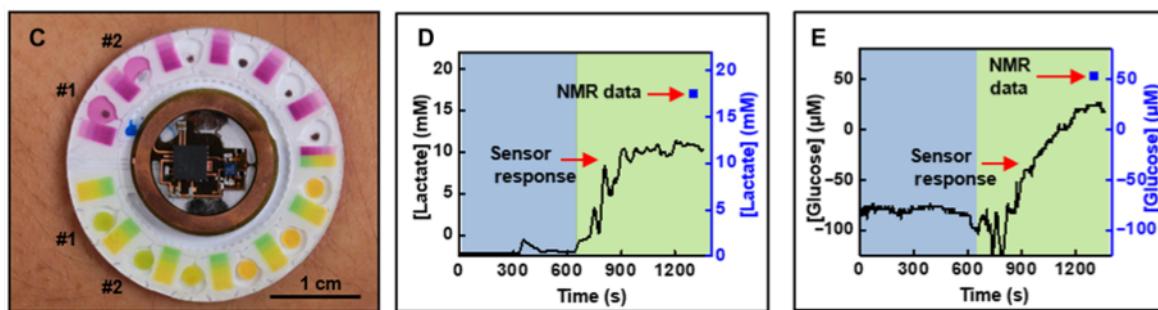


Fig. 25 (a) Immagine del dispositivo durante il test. (b) Grafico del segnale ricavato dal sensore di lattato rispetto al riferimento NMR. (c) Grafico del segnale del sensore di glucosio ricavato dal sensore rispetto al riferimento NMR [123].

In un primo test i dati ottenuti dal sensore sono stati comparati con quelli ottenuti tramite NMR (Nuclear Magnetic Resonance). In questo test il sensore veniva applicato sull'avambraccio e l'esercizio fisico consisteva in seduta su cyclette con resistenza crescente. L'acquisizione dei dati in tempo reale durante ogni prova avviene tramite un lettore compatto a corto raggio o un lettore esteso a lungo raggio posizionato nelle vicinanze del dispositivo. Le misurazioni ottenute si correlano bene con quelle che utilizzano tecniche convenzionali. I dati rivelano che le misurazioni

NMR, tuttavia, sovrastimano costantemente i valori di glucosio nel sudore e lattato di circa un fattore 2 rispetto ai corrispondenti dati acquisiti dal dispositivo (fig. 25). Anche i dati ottenuti tramite l'analisi colorimetrica hanno ottenuto un buona corrispondenza con quelli ottenuti tramite HPLC (high-performance liquid chromatography).

Il secondo test consiste nel comparare i livelli di lattato e glucosio misurati nel sudore con quelli ricavati dall'analisi del sangue, dopo attività fisica e alimentazione durante la giornata.

Da questo test si è notato che i livelli di glucosio e di lattato nel sangue dopo ogni sessione seguono tendenze qualitativamente simili a quelle dei dati misurati nel sudore utilizzando il dispositivo in esame (fig. 26).

I valori di glucosio nel sudore hanno presentato un ritardo di circa 30-60 min, mentre è stato rilevato un ritardo di tempo molto inferiore tra lattato nel sangue e lattato nel sudore. Ciò è stato attribuito ai complessi percorsi biologici attraverso i quali i costituenti del sangue raggiungono altri biofluidi.

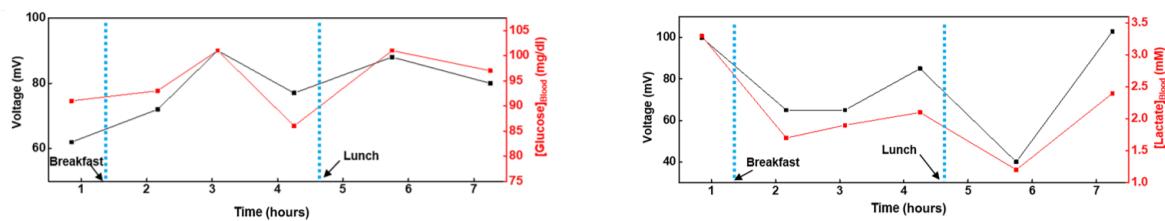


Fig. 26 Confronto tra il segnale di tensione fornito dai sensori di lattato e glucosio e le relative concentrazioni misurate nel sangue nell'arco di una giornata [123].

Per quanto riguarda la prestazione del sensore su tempi più lunghi (2 giorni), i dati mostrano che le prestazioni del sensore di glucosio diminuiscono minimamente, mentre la risposta del sensore di lattato diminuisce di circa il 20%.

Questo dispositivo risulta essere un buon esempio di un sensore indossabile, a basso costo, utilizzabile per l'analisi in tempo reale di alcuni parametri fisiologici.

5.9. SENSORE DI IMPRONTA DIGITALE

Wan An et al., Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature [19].

In seguito viene riportato un dispositivo per il rilevamento dell'impronta digitale, nonché della temperatura e della pressione. Una grande varietà di meccanismi fisici è stata sfruttata per acquisire l'immagine di un'impronta digitale, questo dispositivo sfrutta la variazione di capacità indotta dalla deformazione causata dalla pressione del dito.

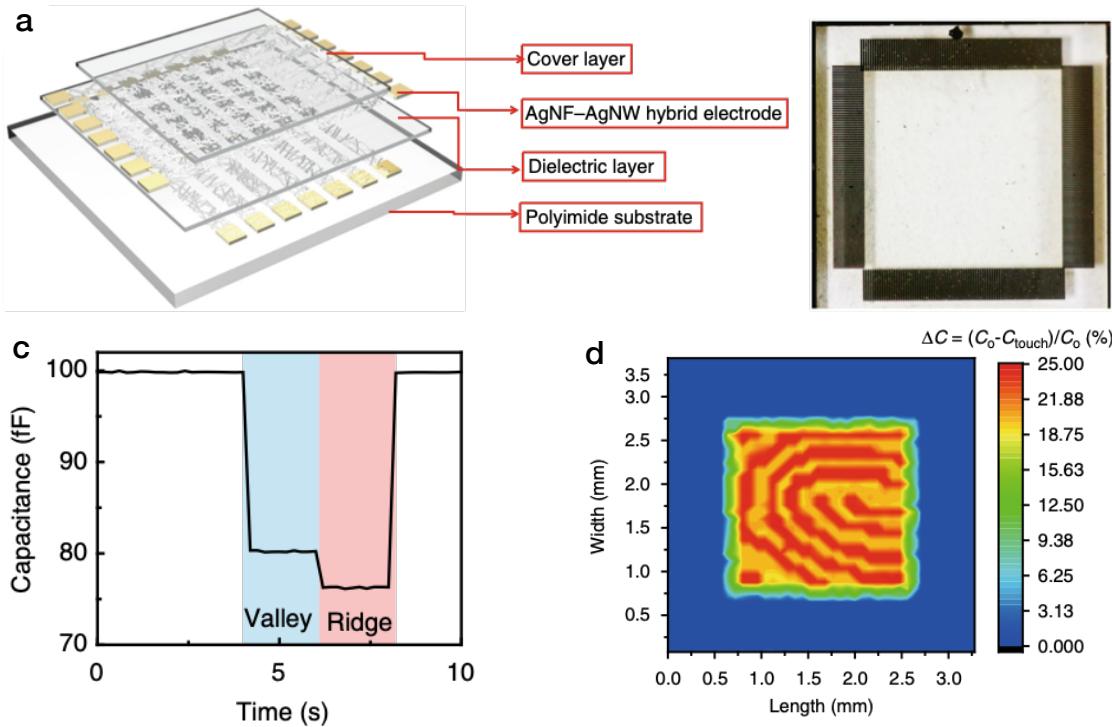


Fig. 27 (a) Illustrazione schematica del sensore di temperatura. (b) Fotografia del sensore trasparente per l'impronta digitale. (c) Variazione real-time della capacità di una singola cella in relazione al cambiamento di pressione scarico-avvallamento-crestascarico. (d) Pattern dell'impronta digitale 2 mm × 2 mm.

Il sensore di impronte digitali utilizza elettrodi ibridi in AgNF-AgNW presentando un'alta risoluzione (318 condensatori per pollice (CPI)) con una buona trasparenza (89,05%). Questa risoluzione soddisfa sufficientemente i criteri stabiliti dal Federal Bureau of Investigation (FBI) per l'estrazione dei modelli di impronte digitali (risoluzione > 250 CPI).

Al fine di prevenire la falsificazione utilizzando impronte digitali artificiali, la temperatura della pelle delle dita umane può essere rilevata utilizzando sensori di temperatura per distinguere le impronte digitali reali e contraffatte migliorando ulteriormente i livelli di sicurezza. Inoltre per sostituire il pulsante di attivazione presente in molti dispositivi sono stati utilizzati i transistor ad effetto di campo sensibili alla pressione.

La struttura del sensore dell'impronta digitale consiste in un array di sensori, che consiste in una rete elettrodi di pilotaggio e di rilevamento in AgNF-AgNW e uno strato dielettrico trasparente (inserito tra questi elettrodi) di SiO₂ spesso 2 μm. La superficie superiore di questo array di sensori può essere passivata con uno strato di copertura trasparente di vetro, polietilene tereftalato (PET) o un film di cellulosa. La capacità statica di una singola unità che compone la matrice risulta essere di circa 100 fF. Questo array di sensori trasparente è composto da 80 × 80 elettrodi o 6400 condensatori in un'area di 6,4 mm × 6,4 mm. Quando il sensore viene toccato si ha una riduzione della capacità, in particolare per quanto riguarda gli avvallamenti dall'impronta digitale la capacità è stata ridotta da $100 \pm 0,08$ a $80 \pm 0,12$ fF, per le creste invece la capacità è stata assunta un valore da $80 \pm 0,12$ a $76 \pm 0,09$ fF (fig. 27).

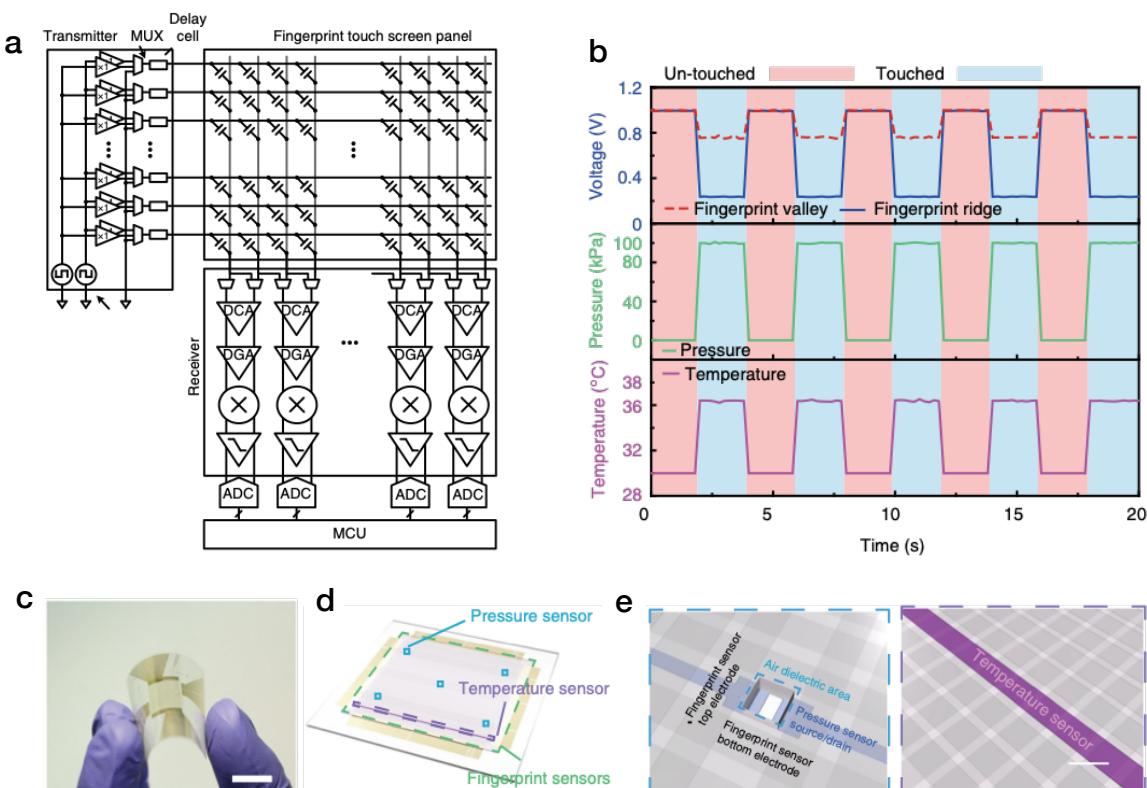


Fig. 28 (a) Diagramma circuitale del diagramma a blocchi. (b) Rilevamento real-time dell'impronta digitale, della pressione e della temperatura. (c) Immagine ottica del sensore per l'impronta digitale. (d) Illustrazione della struttura del dispositivo. (e) Dettaglio di un sensore di pressione e del sensore di temperatura.

Il sistema di questo array di sensori consiste in un pannello touch screen (TSP), un'unità di pilotaggio e un'unità di ricezione. Il TSP è costituito dall'elettrodo di pilotaggio e dall'elettrodo di rilevamento e tra questi vengono realizzati i condensatori del sensore.

I trasmettitori inviano segnali di pilotaggio (onda quadra) agli elettrodi di pilotaggio del TSP.

Il ricevitore è composto da un MUX, un amplificatore di carica differenziale (DCA), un amplificatore di guadagno differenziale (DGA), un moltiplicatore, un filtro passa-basso (LPF), un convertitore analogico-digitale (ADC) e un microcontrollore (MCU) (fig. 28, a).

L'uscita di DCA è proporzionale alla differenza di valore di capacità dei condensatori adiacenti e un DGA amplifica il segnale in uscita. Un moltiplicatore e un LPF bloccano il rumore. Il risultato è una differenza della tensione misurata tra la posizione delle creste e delle valli dell'impronta digitale. L'ADC converte i segnali analogici in segnali digitali. In questo modo, è possibile ottenere un'immagine dell'impronta digitale elaborando i vari segnali in uscita dagli ADC.

Nel caso dei sensori di pressione, sono stati fabbricati FET sensibili alla pressione sfruttando delle intercedini d'aria locali come dielettrico tra il canale in IGZO e l'elettrodo di gate. Cinque sensori di pressione sono posizionati ai quattro angoli e al centro della matrice di sensori di impronte digitali. Quando questo FET sensibile alla pressione viene premuto da una forza normale meccanica lo spessore di questa intercedine sulla parte del canale si riduce con un aumento della capacità della struttura gate – aria – IGZO. Ciò si traduce in un aumento della corrente tra source e drain (I_D). Il valore di pressione massima rilevabile è di circa 1.6 MPa e ΔI_D si satura oltre questo valore di pressione, in cui la sensibilità è calcolata come circa $1,78 \times 10^{-3}$ kPa $^{-1}$ con pressione inferiori a 350 kPa e di circa $9,65 \times 10^{-5}$ kPa $^{-1}$ con pressioni superiori a 350 kPa. Questo sensore di pressione è in grado di rilevare un'ampia gamma di pressione, inoltre ha riportato un isteresi trascurabile (fig. 30, d, e).

Il sensore di temperatura è stato realizzato in PEDOT:PSS, dato che questo materiale è trasparente e sensibile alla temperatura. Il valore di resistenza iniziale (R_0) di questo sensore di temperatura è di 8.5 kΩ, inoltre la temperatura causa una variazione della resistenza normalizzata (R/R_0) linearmente nell'intervallo tra 30 °C e 45 °C. Il PEDOT:PSS mostra tipicamente un coefficiente di temperatura negativo (NTC) e il coefficiente di temperatura della resistenza (TCR) è di 0,03% per °C. Nella fase di test la temperatura era controllata da una piastra calda (30 – 45 °C) e il sensore ha dimostrato un comportamento NTC lineare in questo intervallo di temperatura e un livello di isteresi trascurabile (fig. 30, d, e).

Per misurare la flessibilità di questo campione trasparente con la matrice di sensori multifunzionali, è stato avvolto su vari supporti cilindrici con diverse curvature. Non si è verificato alcun cambiamento significativo durante la piegatura a raggi di curvatura di appena 3,1 mm.

6. APPLICAZIONI

La principale applicazione dei sensori flessibili riguarda quello che viene comunemente chiamato *Wearable Sensing*, quindi lo sviluppo di sistemi elettronici indossabili con lo scopo di misurare i parametri fisiologici umani. Quest'area di ricerca emergente si è evoluta in modo significativo negli ultimi anni, principalmente grazie alla sempre maggiore necessità di raccogliere in modo efficiente i parametri biomedici delle persone. In particolare, i sensori indossabili sono stati integrati negli indumenti di abbigliamento oppure applicati sulla pelle, consentendo di ottenere dati senza tecnologie invasive e quindi monitorare i pazienti nelle loro case, controllare le prestazioni atletiche durante l'allenamento, fino a monitorare i segni vitali dei soldati in combattimento. [9]

6.1. MONITORAGGIO DELLA SALUTE

Il monitoraggio dei dati della salute è sicuramente il principale campo d'applicazione dei sensori flessibili. Grazie ad essi è possibile ottenere dati riguardanti i parametri biomedici, senza la necessità di dover usare tecniche invasive o sensori ingombranti utilizzati in laboratorio.

L'obiettivo è quello di riuscire ad ottenere in modo continuo questi dati e trasmetterli wireless a sistemi per la loro elaborazione, in modo da rendere estremamente efficiente il controllo dei parametri biomedici delle persone.

Come conseguenza si compierebbe un grande passo in avanti per quanto riguarda l'efficacia del sistema sanitario, sia per il monitoraggio di pazienti con particolari patologie, sia per persone che richiedono un costante monitoraggio per gestire il dosaggio di farmaci oppure per il controllo di dati relativi all'intera popolazione.

I sensori impiegati in questo campo si possono dividere in sensori di deformazione, temperatura, elettropotenziali, ottici e chimici.

Questo genere di sensori vengono generalmente posizionati a contatto con la pelle. Diverse strategie sono state adottate per produrre questi sensori, ad esempio possono essere interamente flessibili in tutte le loro componenti, oppure essere costituiti da strutture a matrice [7].

Per superare la difficoltà di ottenere componenti elettronici flessibili, sono stati prodotti sensori dove alla componente sensoriale flessibile veniva abbinato un circuito per l'elaborazione e la trasmissione dei dati prodotto su FPCB.

Un esempio di sensore realizzato in questo modo consiste in un braccialetto flessibile e grazie a ciò si riesce ad ottenere un contatto uniforme con la pelle, inoltre può eseguire il condizionamento del segnale, l'elaborazione e la trasmissione wireless dei dati in loco. Il sistema flessibile misura simultaneamente e selettivamente gli elettroliti del sudore (ad esempio, Na⁺ e K⁺) e metaboliti (ad esempio, glucosio e lattato), nonché la temperatura della pelle per la calibrazione del segnale in

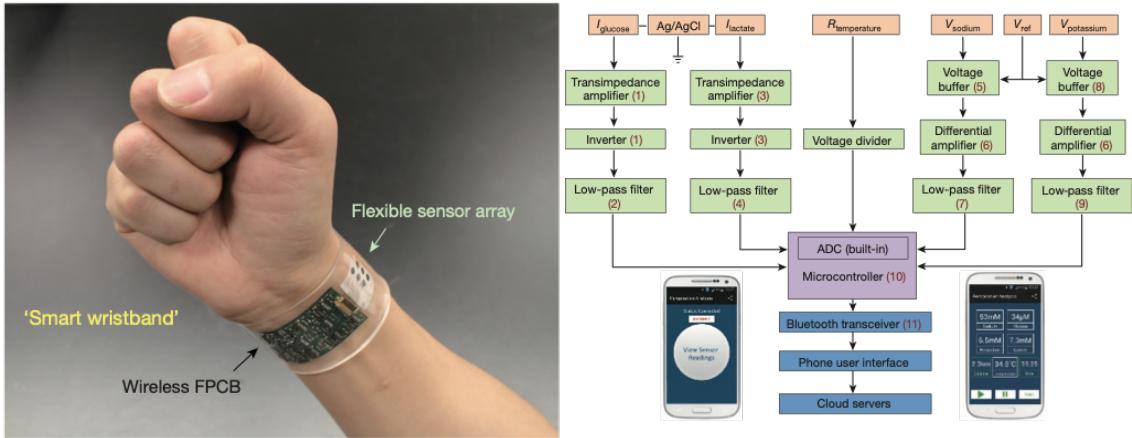


Fig. 29 Immagine del dispositivo sensoriale (sinistra). Diagramma a blocchi del sistema sensoriale, dall’acquisizione del segnale (arancio), condizionamento (verde), elaborazione (viola) e trasmissione (blu) (destra) [26].

tempo reale. Il sensore è composto da due parti: la prima consiste in un array di sensori, mentre la seconda consiste in un sistema elettronico prodotto su FPCB (fig. 29).

Questi sensori possono essere adesivi, integrati in tessuti, applicati con nastri adesivi oppure possono essere sotto forma di tatuaggi temporanei.

Grazie ai sensori flessibili è possibile monitorare parametri come il battito cardiaco, i movimenti muscolari, la respirazione, la temperatura corporea. Inoltre è possibile monitorare la pressione e l’ossigenazione sanguigna. Sono stati riportati sensori flessibili in grado di fornire ECG (elettrocardiogramma), EMG (elettromiografia) e EEG (elettroencefalogramma)[11].

Altri sensori misurano la concentrazione di sostanze come elettroliti, ad esempio Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , [18], NH_4^+ , Cl^- , pH [28], metaboliti come glucosio e lattato [16].

L’alimentazione di questi sensori ha sicuramente un ruolo critico per la loro applicazione. Sono stati prodotti sensori flessibili con batterie agli ioni di litio, celle solari in perovskite, nanogeneratori piroelettrici, triboelettrici e celle a biocombustibile. [1, 16]

Per quanto riguarda la trasmissione dei dati, le principali tecnologie utilizzate sono: via radio, bluetooth e NFC.

Altre caratteristiche necessarie per l’applicazione nel campo medico sono l’affidabilità sul lungo periodo e la biocompatibilità, soprattutto per sensori più invasivi che si trovano a diretto contatto con organi interni. L’affidabilità sul lungo periodo può essere compensata dalla facilità e dal basso costo di produzione del sensore e quindi alla possibilità di essere sostituito spesso.

Un esempio interessante di sensore per il rilevamento del segnale ECG è in grado di mostrare direttamente questo segnale in un dispositivo posto accanto al sensore. Koo et al. hanno proposto un sensore per l’elettrocardiogramma (ECG) basato su un elettrodo ultrasottile costituito da una sottile pellicola in oro a forma di serpentina e un amplificatore realizzato con p-MOS in CNT, abbinato con un diodo organico ultrasottile a emissione di luce che presenta il proprio colore dipendente dalla tensione (CTOLED).

Grazie all'analisi colorimetrica è possibile ricavare il segnale ECG. In questo dispositivo gli OLED mostrano un cambiamento di colore dipendenti dall'ECG che va dal rosso scuro al blu scuro passando per il rosso pallido, il bianco e l'azzurro (fig. 30).

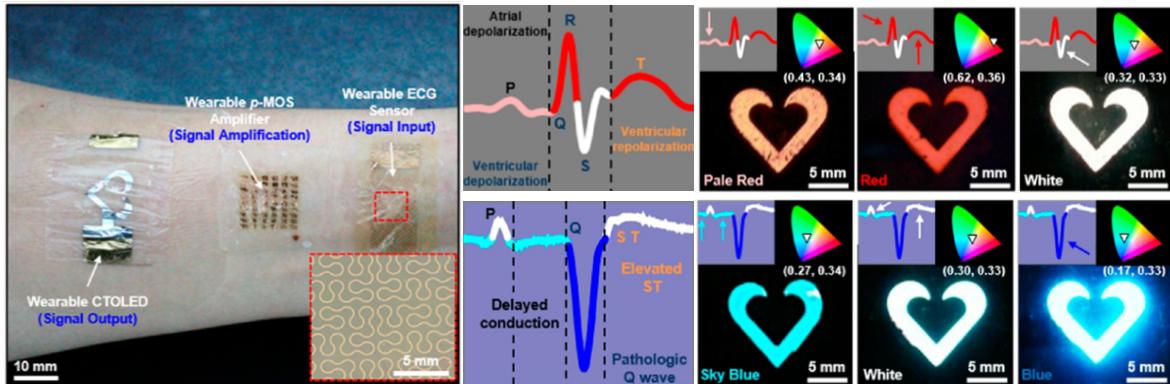


Fig. 30 Immagine del dispositivo per il rilevamento del segnale ECG (sinistra). Rappresentazione del segnale del battito cardiaco fisiologico (centro sopra) e patologico (centro sotto). Colorazione del CTOLED in base al segnale ECG (destra) [21].

Un tipico dispositivo sensoriale che si basa sull'analisi di fluidi corporei è composto da tre componenti principali: un elemento di bioriconoscimento, un trasduttore di segnale elettrochimico e un modulo di acquisizione ed elaborazione del segnale.

L'elemento di bioriconoscimento interagisce con l'analita target per scambiare o trasferire ioni ed elettroni in modo tale che la concentrazione dell'analita target possa essere quantificata.

Il trasduttore di segnale elettrochimico converte tale interazione in un segnale di corrente o potenziale elettrico.

Il sistema di acquisizione ed elaborazione del segnale consiste nel dispositivo che consente l'acquisizione, l'elaborazione, l'analisi, la trasmissione e la visualizzazione dei dati raccolti.

Attualmente la maggior parte delle informazioni riguardanti le funzioni fisiologiche vengono ottenute tramite l'analisi del sangue e del fluido cerebrospinale, i quali vengono ottenuti tramite prelievo venoso oppure tramite dispositivi impiantabili. Uno degli obiettivi principali dei sensori flessibili consiste nello sfruttare tecniche non invasive. Partendo dall'analisi di fluidi ai quali si ha un facile accesso, come sudore, saliva, fluidi intersiziali e liquido lacrimale.

Il liquido interstiziale può essere estratto invasivamente con microagghi oppure analizzato per via transdermica tramite spettroscopia ad infrarosso, ultrasuoni e ionoforesi inversa, offrendo quindi un obiettivo promettente per la valutazione non invasiva della salute.

Attualmente, il liquido interstiziale è più comunemente utilizzato nel monitoraggio continuo dei livelli di glucosio nel sangue per la sua correlazione del glucosio con le concentrazioni di glucosio nel sangue.

La saliva è un altro campione interessante poiché può essere raccolta in quantità maggiori e viene ampiamente utilizzata nella metabolomica. Ad esempio vi è una buona correlazione tra l'etanolo salivare e quello ematico. Il liquido lacrimale è un'altra alternativa e contiene un gran numero di

proteine, insieme a sali, metaboliti e immunoglobine. A causa delle sue ricche composizioni chimiche, l'analisi lacrimale non invasiva è un'altra interessante area di ricerca, ma al momento non è così ben sviluppata a causa dei suoi requisiti sofisticati sull'elettronica per la sua indossabilità [16].

Infine, il sudore è il biofluido più emergente per quanto riguarda la ricerca, è ottenibile in modo non invasivo, in quanto è facilmente accessibile grazie all'esercizio fisico, al riscaldamento della pelle e all'induzione chimica chiamata ionoforesi.

Il sudore è composto da ioni, metaboliti, aminoacidi, proteine principalmente sotto forma di tracce. La sua facilità di accesso favorisce lo sviluppo della bioelettronica indossabile per il rilevamento del sudore a un ritmo veloce negli ultimi anni [16].

Il processo di ionoforesi prevede l'uso di una piccola corrente elettrica per fornire agonisti stimolanti, ad esempio Pilocarpina, alle ghiandole sudoripare. Un esempio di sensore che sfrutta questo principio è stato proposto per la diagnosi di una malattia polmonare (fibrosi cistica). L'efficacia del sensore è stata dimostrata con successo attraverso la comparazione tra pazienti sani e malati dei livelli di Na^+ e Cl^- nel sudore [7].

Un altro campo nel quale i sensori basati sull'analisi del sudore trovano impiego consiste nell'analisi dei farmaci e droghe, che risulta essere di notevole interesse per quanto riguarda il controllo antidoping, l'abuso di droghe e il monitoraggio dell'assunzione di medicinali per patologie croniche.

Ad esempio è stata sviluppata una fascia per il sudore indossabile al polso per il monitoraggio non invasivo e in tempo reale dei livelli di composti chimici (fig. 31).

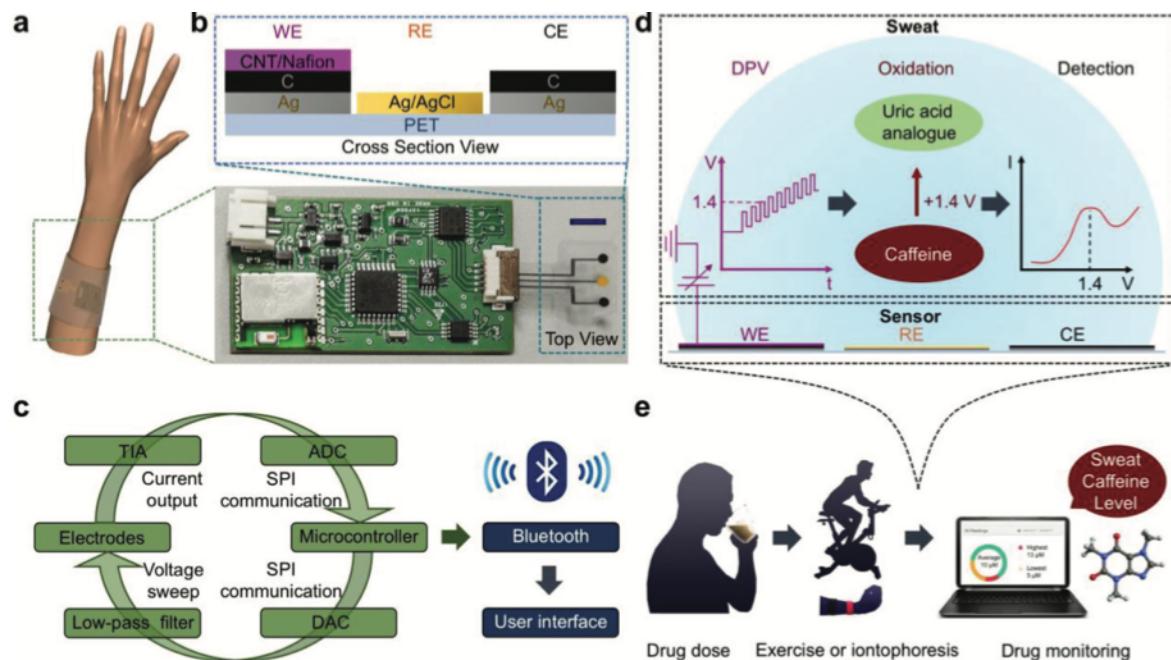


Fig. 31 Illustrazione del dispositivo (a). Fotografia del dispositivo e sezione trasversale del sensore (b). Diagramma a blocchi del sistema (c). Rilevamento della caffeaина attraverso DVP (d). Monitoraggio real-time della quantità di caffeaина assunta (e) [117].

In questo caso si è scelto di misurare la concentrazione di caffèina. La sua rilevazione è stata ottenuta misurando l'ossidazione della caffèina attraverso la voltammetria ad impulsi differenziali (DPV)[117].

Le applicazioni mediche dove è necessario ottenere immagini delle cavità interne richiedono che le sonde si adattino e si conformino alle superfici irregolari. In alternativa all'ecografia sono stati realizzati trasduttori ultrasonici senza la necessità di utilizzare gel di accoppiamento [23, 33]. Quindi questi sensori, collocati su onde ecografiche, endoscopiche, intravascolari e i cateteri, sono in grado di fornire immagini ad alta risoluzione [23].

6.2. PELLE ELETTRONICA (ELECTRONIC SKIN)

Negli ultimi anni sono stati compiuti grandi progressi per quanto riguarda lo sviluppo della pelle elettronica flessibile (comunemente denominata "e-skin") che ha come caratteristiche principali l'elevata trasparenza, leggerezza, basso costo, elevata flessibilità ed elasticità. I principali ambiti dove la e-skin trova le sue applicazioni sono: la sanità [23], la robotica [121] e "Internet of Things (IoT)" [7]. Il concetto di e-skin include non solamente il rilevamento fisico e chimico, ma anche l'interazione con dispositivi elettronici, in particolare sistemi basati sull'analisi in tempo reale dei dati di rilevamento. Le e-skin flessibili sono generalmente costituite da array di sensori di pressione e/o sensori di temperatura, i quali sono stati ampiamente studiati e prodotti utilizzando sia materiali organici che inorganici [7, 121].

Possono essere utilizzati due tipi di backplane del dispositivo, quello a matrice attiva oppure matrice passiva, che vengono utilizzati principalmente a seconda delle applicazioni e dei requisiti del sistema. Il backplane a matrice attiva viene integrato con transistor di commutazione per selezionare un pixel, questo permette di ottenere una risoluzione migliore rispetto a quello passivo. Ciò avviene perché il cross-talk degli altri sensori può essere soppresso drasticamente.

Per quanto riguarda la matrice passiva, il vantaggio consiste nella semplicità della struttura del dispositivo.

Per ottenere processi a basso costo per il sistema a matrice attiva, vengono spesso utilizzati transistor a base organica. Tuttavia, come detto in precedenza, la mobilità dei transistor organici deve ancora essere migliorata per realizzare il funzionamento a bassa potenza. Al contrario, sono stati proposti processi di stampa e trasferimento su macro scala di nanomateriali inorganici per realizzare transistor ad alta mobilità e stabili. I transistor a base inorganica possono essere meccanicamente flessibili grazie alle dimensioni nanometriche. Infatti, grazie all'utilizzo di nanofili e nanotubi sono stati sviluppati backplane per l'e-skin a matrice attiva [7].

Una delle caratteristiche fondamentali di una e-skin è l'estensibilità meccanica, grazie alla quale è possibile ricoprire oggetti tridimensionali con superfici non piane e oggetti con una geometria variabile.

Più strategie possono essere utilizzate per realizzare una e-skin. Un primo approccio consiste nel rendere estensibili tutti i componenti utilizzati nei sensori. Un'altra strategia consiste nell'ottenere l'elasticità solo per il substrato, mentre i materiali che costituiscono i sensori sono privi di deformazione, costruendo una matrice di sensori [118, 122]. Un altro approccio consiste nel disporre le strutture di film sensibili o i substrati come origami, kirigami [1] o a nido d'ape [120], in modo da coprire superfici irregolari senza o minimizzando la deformazione dei materiali sensibili (fig. 32) [7].

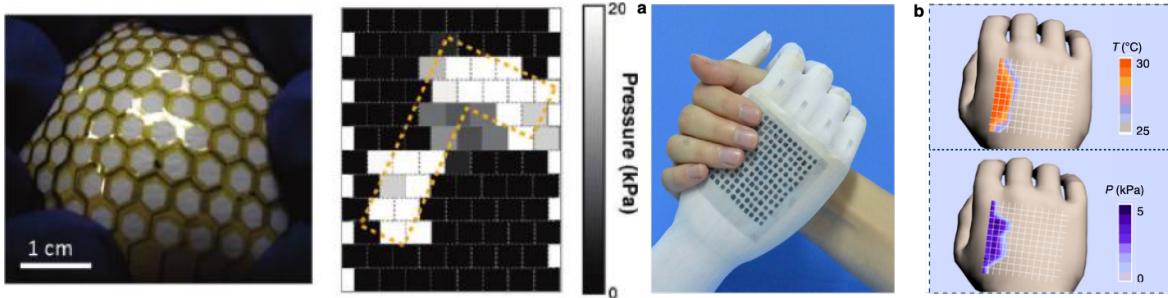


Fig. 32 Esempio di una e-skin con struttura a nido d'ape per il rilevamento della pressione [120] e a matrice di sensori per il rilevamento di pressione e temperatura [122].

Una e-skin è stata prodotta con sensori di deformazione e temperatura stampati, la quale era in grado di rilevare simultaneamente la pressione, la forza di attrito e la distribuzione della temperatura in un unico sistema. Per realizzare questa e-skin sono state fabbricate strutture multistrato, quindi sono stati disposti in successione un foglio con un array di sensori di pressione, un foglio con le strutture tridimensionali per il rilevamento della forza d'attrito e infine un foglio con una matrice di sensori di temperatura.

Complessivamente ogni pixel ha quattro sensori di deformazione, uno o due sensori di temperatura e una struttura per il rilevamento della forza tangenziale.

Registrando la differenza di deformazione grazie ai sensori sul primo strato, è possibile stimare la pressione e la forza di attrito. Inoltre, monitorando l'ampiezza della deformazione, è possibile ricavare anche l'ampiezza della forza (fig. 33). Questo prototipo di e-skin è stato realizzato con un array 3×3 [119].

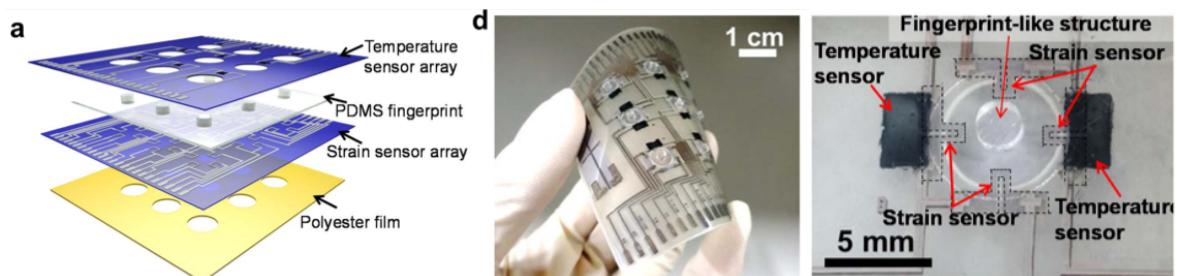


Fig. 33 Rappresentazione dei diversi strati che compongono il sensore (sinistra). Fotografia del sensore soggetto a flessione (centro). Immagine ingrandita della struttura che compone i pixel sensoriali del dispositivo (destra) [119].

Un altro esempio di applicazione delle e-skin riguarda il rilevamento chimico. Negli ultimi tre anni, sono stati compiuti grandi progressi per quanto riguarda il monitoraggio in tempo reale e continuo di un ampio spettro di metaboliti di analiti come ad esempio glucosio, lattato, creatinina; elettroliti come Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , pH, Ca^{2+} ; metalli pesanti come Cu, Zn, Pb, Hg, Cd e altre sostanze ad esempio, alcool e caffea [7].

I principali approcci di rilevamento si basano sul rilevamento elettrochimico o sul rilevamento colorimetrico, mentre altri approcci comprendono sensori di bioaffinità, i quali possono essere utilizzati per rilevare un'ampia gamma di proteine, peptidi e ormoni.

Al momento lo sviluppo dell'e-skin è condotto principalmente dal mondo accademico, per ottenere una maggiore applicabilità dell'e-skin riguardo la robotica, l'assistenza sanitaria e l'industria, è necessario migliorare la stabilità e l'affidabilità a lungo termine, inclusa l'uniformità della fabbricazione insieme a metodi produttivi a basso costo.

7. CONCLUSIONI

Negli ultimi anni, il rapido sviluppo dell'elettronica indossabile ha attirato molta attenzione, sono stati proposti numerosi esempi interessanti e si sono ottenuti buoni risultati nello sviluppo di componenti elettronici indossabili con elevata sensibilità, flessibilità e stabilità. In questa tesi sono stati presentati i recenti progressi per quanto riguarda i sensori flessibili. Sono stati riportati sensori caratterizzati da un'elevata sensibilità, un basso costo di produzione, un'ottima indossabilità una buona stabilità a lungo termine. I recenti sviluppi nelle tecnologie TFT flessibili hanno consentito l'implementazione di circuiti attivi, come amplificatori front-end, in sistemi di sensori flessibili. Ciò ha consentito lo sviluppo di sistemi più complessi e sofisticati con un SNR più elevato grazie all'incorporazione di acquisizione del segnale, amplificazione, multiplexing e trasmissione su un singolo substrato, oltre a rendere il dispositivo indipendente da elettronica rigida esterna. Questi fattori indicano il grande sviluppo raggiunto negli ultimi anni in questa tecnologia, rendendola particolarmente attraente per applicazioni nel campo biomedico come il monitoraggio della salute e l'assistenza medica. Inoltre è stato presentato il recente sviluppo di dispositivi innovativi per il rilevamento elettrochimico per analizzare i biomarcatori di interesse (che vanno da metaboliti, elettroliti, metalli pesanti, farmaci, neurotrasmettitori, proteine e ormoni) presenti in fluidi corporei tra cui sangue, ISF, saliva, liquido cerebrospinale, lacrime e sudore. È stato dimostrato che le celle a biocarburante indossabili rappresentano un approccio promettente per alimentare i futuri dispositivi bioelettronici in modo adeguato.

Sono stati introdotte le potenziali applicazioni chiave delle e-skin come il campo della robotica della sanità. Grazie alla sua scalabilità, il basso costo, la multifunzionalità e la caratteristica intrinseca di essere flessibile o estensibile, queste e-skin risultano essere molto interessanti per il campo del IoT (Internet of Things) per quanto riguarda la raccolta di dati, la loro elaborazione la trasmissione ad altri dispositivi. Al momento gli sviluppi di e-skin sono stati condotti principalmente nel mondo accademico. Per ottenere dei dispositivi in grado di poter essere applicati al mondo della robotica, dell'assistenza sanitaria e dell'industria, è necessario migliorare la stabilità e l'affidabilità a lungo termine, l'uniformità e il basso costo della fabbricazione, integrare più funzionalità, sviluppare generatori di energia in grado di rendere il dispositivo indipendente dall'alimentazione esterna e progettare sistemi di circuiti su substrati flessibili ed estensibili.

Per concludere, in seguito verranno presentate le principali sfide per le applicazioni pratiche nella vita reale degli dell'attuale tecnologia riguardo i sensori indossabili.

- **Stabilità a lungo termine:** i dispositivi flessibili soffrono particolarmente di deterioramento per applicazioni a lungo termine causato principalmente da stress chimico e meccanico. Ciò è particolarmente osservato per i materiali organici.

- **Alimentazione:** Al momento la maggior parte delle batterie non è flessibile e generatori di energia flessibili in grado di alimentare in modo affidabile i dispositivi non sono ancora facilmente realizzabili.
- **Consumo energetico:** Per rendere completamente flessibile il dispositivo è necessario sviluppare circuiti analogici e digitali flessibili. Al momento le tecniche che si basano su TFT presentano un consumo di potenza maggiore rispetto alle tecniche convenzionali.
- **Isteresi ed effetto di deformazione:** La maggior parte dei dispositivi completamente flessibili sono influenzati dall'effetto di isteresi e dall'effetto della deformazione sul sensore stesso e sul circuito flessibile. Quindi risultano essere necessari ulteriori sviluppi per rendere i dispositivi insensibili alla deformazione.
- **Biocompatibilità:** Nonostante siano stati proposti molti esempi interessanti, per molti sensori risulta ancora essere critico ciò che riguarda la biocompatibilità, soprattutto per sensori impiantabili.
- **Produzione:** La produzione su larga scala e a basso costo ha sicuramente un ruolo fondamentale nel rendere questa tecnologia effettivamente utilizzabile. Quindi è necessaria la progettazione di sistemi in grado di produrre ad un'alta velocità, mantenendo alta la definizione, ad esempio integrando diverse tecniche produttive in uno stesso processo.
- **Numero limitato di biomarcatori:** la maggior parte dei biosensori flessibili indossabili e impiantabili esistenti si concentra sulla rilevazione di un numero molto limitato di biomarcatori (metaboliti ed elettroliti comuni) nei fluidi corporei. I fluidi corporei contengono abbondanti biomarcatori (ad esempio proteine, ormoni, peptidi) in tracce che hanno strette relazioni con varie condizioni di salute, per questo sarebbero necessari ulteriori studi in questa direzione.
- **Limi****t****ti dispositivi bioelettronici:** Gli attuali dispositivi bioelettronici flessibili hanno importanti lacune tecnologiche legate alla loro selettività elettrochimica, sensibilità, stabilità, ripetibilità, affidabilità meccanica e robustezza del sistema quando vengono utilizzati continuamente nei fluidi corporei. Fattori come il pH, il volume e la portata del fluido potrebbero potenzialmente influenzare l'accuratezza del monitoraggio in situ ed è necessario introdurre meccanismi di calibrazione adeguati per ottenere una migliore accuratezza. Inoltre sono necessari ulteriori studi per correlare la concentrazione di determinate sostanze in fluidi diversi, ad esempio sudore e sangue.

La risoluzione di queste problematiche porterà sicuramente ad una maggiore applicabilità di questa tecnologia che nei prossimi anni potrà diventare comunemente impiegata nella vita di tutti i giorni.

8. BIBLIOGRAFIA

In grassetto vengono riportati i numeri delle fonti dirette, mentre le restanti sono citazioni riportate dai documenti letti.

- [1] Yasuga, Hiroki, et al. "An Origami-Structured Flexible Electronic Substrate with Faces Parallel to Target-of-Attachment Surfaces." 2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). IEEE, 2020.
- [2] Gu, Yiding, et al. "Mini review on flexible and wearable electronics for monitoring human health information." *Nanoscale research letters* 14.1 (2019): 1-15.
- [3] Nag, Anindya, Subhas Chandra Mukhopadhyay, and Jürgen Kosel. "Wearable flexible sensors: A review." *IEEE Sensors Journal* 17.13 (2017): 3949-3960.
- [4] Khan, Saleem, Leandro Lorenzelli, and Ravinder S. Dahiya. "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review." *IEEE Sensors Journal* 15.6 (2014): 3164-3185.
- [5] Khan, Yasser, et al. "A new frontier of printed electronics: flexible hybrid electronics." *Advanced Materials* 32.15 (2020): 1905279.
- [6] Ke, Sheng-Hai, et al. "Printing the Ultra-Long Ag Nanowires Inks onto the Flexible Textile Substrate for Stretchable Electronics." *Nanomaterials* 9.5 (2019): 686.
- [7] Takei, Kuniharu, et al. "Physical and chemical sensing with electronic skin." *Proceedings of the IEEE* 107.10 (2019): 2155-2167.
- [8] Kim, Taeyeong, et al. "Soft and deformable sensors based on liquid metals." *Sensors* 19.19 (2019): 4250.
- [9] Al-Halhouri, Alaaldeen, et al. "Inkjet printing for the fabrication of flexible/stretchable wearable electronic devices and sensors." *Sensor Review* (2018).
- [10] Liu, Fengyuan. Layer by layer printing of nanomaterials for large-area, flexible electronics. Diss. University of Glasgow, 2020.
- [11] Liu, Jihong, et al. "Recent Progress in Flexible Wearable Sensors for Vital Sign Monitoring." *Sensors* 20.14 (2020): 4009.
- [12] Fekiri, Chaima, et al. "Improved resistance stability for tactile sensor fabrication and investigation of the dispensing parameters of a nanocomposite material." *Journal of Mechanical Science and Technology* 33.12 (2019): 5631-5636.
- [13] Rodríguez, Beatriz Medina. Inkjet and screen printing for electronic applications. Diss. Universitat de Barcelona, 2016.
- [14] Wang, Chengjun, et al. "Programmable and scalable transfer printing with high reliability and efficiency for flexible inorganic electronics." *Science advances* 6.25 (2020): eabb2393.
- [15] Linghu, Changhong, et al. "Transfer printing techniques for flexible and stretchable inorganic electronics." *npj Flexible Electronics* 2.1 (2018): 1-14.
- [16] Yu, You, et al. "Flexible electrochemical bioelectronics: the rise of in situ bioanalysis." *Advanced Materials* 32.15 (2020): 1902083.

- [17] Cao, Ke, et al. "In situ mechanical characterization of silver nanowire/graphene hybrids films for flexible electronics." *International Journal of Smart and Nano Materials* 11.3 (2020): 265-276.
- [18] Ling, Wei, et al. "Flexible Electronics and Materials for Synchronized Stimulation and Monitoring in Multi-Encephalic Regions." *Advanced Functional Materials* 30.32 (2020): 2002644.
- [19] An, Byeong Wan, et al. "Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature." *Nature communications* 9.1 (2018): 1-10.
- [20] Peng, Qiongyao, et al. "Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics." *InfoMat*.
- [21] Koo, Ja Hoon, et al. "Wearable electrocardiogram monitor using carbon nanotube electronics and color-tunable organic light-emitting diodes." *ACS nano* 11.10 (2017): 10032-10041.
- [22] Park, Jeong Woo, Byung Ha Kang, and Hyun Jae Kim. "A Review of Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxide Thin-Film Transistors for Flexible Electronics." *Advanced Functional Materials* 30.20 (2020): 1904632.
- [23] Costa, Júlio C., et al. "Flexible sensors—from materials to applications." *Technologies* 7.2 (2019): 35.
- [24] Huang, Tsung-Ching, Jiun-Lang Huang, and Kwang-Ting Cheng. "Robust circuit design for flexible electronics." *IEEE Design & Test of Computers* 28.6 (2011): 8-15.
- [25] Kahn, Bruce E. "Patterning processes for flexible electronics." *Proceedings of the IEEE* 103.4 (2015): 497-517.
- [26] Gao, Wei, et al. "Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis." *Nature* 529.7587 (2016): 509-514.
- [27] Sakuma, Katsuyuki, et al. "CMOS-Compatible Wearable Sensors Fabricated Using Controlled Spalling." *IEEE Sensors Journal* 19.18 (2019): 7868-7874.
- [28] Søpstad, Sindre, Kristin Imenes, and Erik A. Johannessen. "Chloride and pH Determination on a Wireless, Flexible Electrochemical Sensor Platform." *IEEE Sensors Journal* 20.2 (2019): 599-609.
- [29] Su, Lijuan, et al. "A Flexible Microwave Sensor Based on Complementary Spiral Resonator for Material Dielectric Characterization." *IEEE Sensors Journal* 20.4 (2019): 1893-1903.
- [30] Angeli, Martina A. Costa, et al. "Strain Mapping Inkjet-Printed Resistive Sensors Array." *IEEE Sensors Journal* 20.8 (2019): 4087-4095.
- [31] Elsobky, Mourad, et al. "Characterization of On-Foil Sensors and Ultra-Thin Chips for HySiF Integration." *IEEE Sensors Journal* (2020).
- [32] Zhong, Gaokuo, and Jiangyu Li. "Muscovite mica as a universal platform for flexible electronics." *Journal of Materomics* (2019).
- [33] Hu, Hongjie, et al. "Stretchable ultrasonic transducer arrays for three-dimensional imaging on complex surfaces." *Science advances* 4.3 (2018): eaar3979.

- [34] Roberts, Peter, et al. "Soft-matter capacitive sensor for measuring shear and pressure deformation." *2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation*. IEEE, 2013.
- [35] Nathan, Arokia, et al. "Flexible electronics: the next ubiquitous platform." *Proceedings of the IEEE* 100.Special Centennial Issue (2012): 1486-1517.
- [36] Chang, Joseph S., and Tong Ge. "A Fully Additive Low-Temperature All-Air Low-Variation Printed/Flexible Electronics With Self-Compensation for Bending: Codesign From Materials, Design, Fabrication, and Applications." *Proceedings of the IEEE* 107.10 (2019): 2106-2117.
- [37] Lu, Yang, et al. "Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors." *Biosensors and bioelectronics* 123 (2019): 167-177.
- [38] Park, Yong-Lae, Bor-Rong Chen, and Robert J. Wood. "Design and fabrication of soft artificial skin using embedded microchannels and liquid conductors." *IEEE Sensors journal* 12.8 (2012): 2711-2718.
- [39] Kim, Seokbeom, Jungchul Lee, and Bumkyoo Choi. "Stretching and twisting sensing with liquid-metal strain gauges printed on silicone elastomers." *IEEE Sensors Journal* 15.11 (2015): 6077-6078.
- [40] Amjadi, Morteza, et al. "Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire–elastomer nanocomposite." *ACS nano* 8.5 (2014): 5154-5163.
- [41] Mattmann, Corinne, et al. "Recognizing upper body postures using textile strain sensors." *2007 11th IEEE international symposium on wearable computers*. IEEE, 2007.
- [42] Shintake, Jun, et al. "Ultrastretchable strain sensors using carbon black-filled elastomer composites and comparison of capacitive versus resistive sensors." *Advanced Materials Technologies* 3.3 (2018): 1700284.
- [43] Nie, Meng, Yun-han Xia, and Heng-shan Yang. "A flexible and highly sensitive graphene-based strain sensor for structural health monitoring." *Cluster Computing* 22.4 (2019): 8217-8224.
- [44] Lin, Yong, et al. "A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene–elastomer composites with a novel double-interconnected network." *Journal of Materials Chemistry C* 4.26 (2016): 6345-6352.
- [45] Wang, Yan, et al. "Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring." *Advanced Functional Materials* 24.29 (2014): 4666-4670.
- [46] Bae, Sang-Hoon, et al. "Graphene-based transparent strain sensor." *Carbon* 51 (2013): 236-242.
- [47] Boland, Conor S., et al. "Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene–rubber composites." *ACS nano* 8.9 (2014): 8819-8830.
- [48] Zhou, Jian, et al. "Ultrasensitive, stretchable strain sensors based on fragmented carbon nanotube papers." *ACS applied materials & interfaces* 9.5 (2017): 4835-4842.
- [49] Choi, Dong Yun, et al. "Highly stretchable, hysteresis-free ionic liquid-based strain sensor for precise human motion monitoring." *ACS applied materials & interfaces* 9.2 (2017): 1770-1780.

- [50] Cai, Guofa, et al. "Extremely stretchable strain sensors based on conductive self-healing dynamic cross-links hydrogels for human-motion detection." *Advanced Science* 4.2 (2017): 1600190.
- [51] Kim, Seung-Rok, Jin-Hoon Kim, and Jin-Woo Park. "Wearable and transparent capacitive strain sensor with high sensitivity based on patterned Ag nanowire networks." *ACS applied materials & interfaces* 9.31 (2017): 26407-26416.
- [52] Park, Heun, et al. "Stretchable array of highly sensitive pressure sensors consisting of polyaniline nanofibers and Au-coated polydimethylsiloxane micropillars." *ACS nano* 9.10 (2015): 9974-9985.
- [53] Luo, Cheng, et al. "A new approach for ultrahigh-performance piezoresistive sensor based on wrinkled PPy film with electrospun PVA nanowires as spacer." *Nano Energy* 41 (2017): 527-534.
- [54] Yin, Bing, et al. "Bioinspired and bristled microparticles for ultrasensitive pressure and strain sensors." *Nature communications* 9.1 (2018): 1-8.
- [55] Hoang, Phi Tien, et al. "A highly flexible, stretchable and ultra-thin piezoresistive tactile sensor array using PAM/PEDOT: PSS hydrogel." *2017 14th International Conference on Ubiquitous Robots and Ambient Intelligence (URAI)*. IEEE, 2017.
- [56] Lee, Bo-Yeon, et al. "Low-cost flexible pressure sensor based on dielectric elastomer film with micro-pores." *Sensors and Actuators A: Physical* 240 (2016): 103-109.
- [57] Liu, Ziyang, et al. "Polyelectrolyte Dielectrics for Flexible Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors in Highly Sensitive Pressure Sensing." *Advanced Functional Materials* 29.1 (2019): 1806092.
- [58] Cheng, Wen, et al. "Fast-response and low-hysteresis flexible pressure sensor based on silicon nanowires." *IEEE Electron Device Letters* 39.7 (2018): 1069-1072.
- [59] Mattana, Giorgio, et al. "Woven temperature and humidity sensors on flexible plastic substrates for e-textile applications." *IEEE Sensors Journal* 13.10 (2013): 3901-3909.
- [60] Dankoco, M. D., et al. "Temperature sensor realized by inkjet printing process on flexible substrate." *Materials Science and Engineering: B* 205 (2016): 1-5.
- [61] An, Byeong Wan, et al. "Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature." *Nature communications* 9.1 (2018): 1-10.
- [62] Huang, Ying, et al. "High-resolution flexible temperature sensor based graphite-filled polyethylene oxide and polyvinylidene fluoride composites for body temperature monitoring." *Sensors and Actuators A: Physical* 278 (2018): 1-10.
- [63] Yang, Ya, et al. "Single micro/nanowire pyroelectric nanogenerators as self-powered temperature sensors." *ACS nano* 6.9 (2012): 8456-8461.
- [64] Cao, Zhuo, et al. "Flexible screen printed thermoelectric generator with enhanced processes and materials." *Sensors and Actuators A: Physical* 238 (2016): 196-206.

- [65] Jung, Minhyun, et al. "Based bimodal sensor for electronic skin applications." *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.32 (2017): 26974-26982.
- [66] Zhu, Chenxin, et al. "Stretchable temperature-sensing circuits with strain suppression based on carbon nanotube transistors." *Nature Electronics* 1.3 (2018): 183-190.
- [67] Melzer, Michael, et al. "Stretchable magnetoelectronics." *Nano letters* 11.6 (2011): 2522-2526.
- [68] Wang, Zhiguang, et al. "Highly sensitive flexible magnetic sensor based on anisotropic magnetoresistance effect." *Advanced Materials* 28.42 (2016): 9370-9377.
- [69] Melzer, Michael, et al. "Wearable magnetic field sensors for flexible electronics." *Advanced Materials* 27.7 (2015): 1274-1280.
- [70] Melzer, Michael, et al. "Stretchable spin valves on elastomer membranes by predetermined periodic fracture and random wrinkling." *Advanced Materials* 24.48 (2012): 6468-6472.
- [71] Chen, Jun-Yang, et al. "High performance MgO-barrier magnetic tunnel junctions for flexible and wearable spintronic applications." *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-7.
- [72] Li, Bodong, Mincho N. Kavaldzhiev, and Jürgen Kosel. "Flexible magnetoimpedance sensor." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378 (2015): 499-505.
- [73] Li, Ludong, et al. "ZnO quantum dot decorated Zn₂SnO₄ nanowire heterojunction photodetectors with drastic performance enhancement and flexible ultraviolet image sensors." *ACS nano* 11.4 (2017): 4067-4076.
- [74] Cramer, Tobias, et al. "Passive radiofrequency x-ray dosimeter tag based on flexible radiation-sensitive oxide field-effect transistor." *Science Advances* 4.6 (2018): eaat1825.
- [75] Wang, Zhe, et al. "A flexible ultrasound transducer array with micro-machined bulk PZT." *Sensors* 15.2 (2015): 2538-2547.
- [76] Kinkeldei, Thomas, et al. "6.2. 4 Influence of Flexible Substrate Materials on the Performance of Polymer Composite Gas Sensors." *Tagungsband* (2012): 537-540.
- [77] Al-Hartomy, Omar A., et al. "Highly conductive polyaniline/graphene nano-platelet composite sensor towards detection of toluene and benzene gases." *Applied Physics A* 125.1 (2019): 12.
- [78] Jang, Yoonjung, et al. "Point-of-use detection of amphetamine-type stimulants with host-molecule-functionalized organic transistors." *Chem* 3.4 (2017): 641-651.
- [79] Mak, Chun Hin, et al. "Highly-sensitive epinephrine sensors based on organic electrochemical transistors with carbon nanomaterial modified gate electrodes." *Journal of materials chemistry C* 3.25 (2015): 6532-6538.
- [80] Lee, Hyunjae, et al. "A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy." *Nature nanotechnology* 11.6 (2016): 566-572.
- [81] Melzer, Michael, et al. "Stretchable spin valves on elastomer membranes by predetermined periodic fracture and random wrinkling." *Advanced Materials* 24.48 (2012): 6468-6472.
- [82] Wu, Jianwei, et al. "Inkjet-printed microelectrodes on PDMS as biosensors for functionalized microfluidic systems." *Lab on a Chip* 15.3 (2015): 690-695.

- [83] Cha, Kyoung Je, et al. "Simple and cost-effective fabrication of solid biodegradable polymer microneedle arrays with adjustable aspect ratio for transdermal drug delivery using acupuncture microneedles." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 24.11 (2014): 115015.
- [84] Yin, ZhouPing, et al. "Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments." *Chinese Science Bulletin* 55.30 (2010): 3383-3407.
- [85] Castrejon-Pita, J. Rafael, et al. "Future, opportunities and challenges of inkjet technologies." *Atomization and sprays* 23.6 (2013).
- [86] Cummins, Gerard, and Marc PY Desmulliez. "Inkjet printing of conductive materials: a review." *Circuit world* (2012).
- [87] Gao, Meng, Lihong Li, and Yanlin Song. "Inkjet printing wearable electronic devices." *Journal of Materials Chemistry C* 5.12 (2017): 2971-2993.
- [88] El-Molla, Sara, et al. "Integration of a thin film PDMS-based capacitive sensor for tactile sensing in an electronic skin." *Journal of Sensors* 2016 (2016).
- [89] Turunen, Robert, et al. "Screen printing process for high density flexible electronics." *Proc. IPC Printed Circuit Expo/APEX*. 2008.
- [90] Moonen, Pieter F., Iryna Yakimets, and Jurriaan Huskens. "Fabrication of transistors on flexible substrates: from mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies." *Advanced materials* 24.41 (2012): 5526-5541.
- [91] Lin, Chi-Feng, et al. "On the pinning of downstream meniscus for slot die coating." *Advances in Polymer Technology* 32.S1 (2013): E249-E257.
- [92] Clark, Donna Ariel. "Major trends in gravure printed electronics." (2010).
- [93] Yang, Junliang, et al. "Organic photovoltaic modules fabricated by an industrial gravure printing proofer." *Solar energy materials and solar cells* 109 (2013): 47-55.
- [94] Pudas, Marko, Juha Hagberg, and Seppo Leppävuori. "Gravure offset printing of polymer inks for conductors." *Progress in organic coatings* 49.4 (2004): 324-335.
- [95] Noh, Jinsoo, et al. "Fully gravure-printed flexible full adder using SWNT-based TFTs." *IEEE electron device letters* 33.11 (2012): 1574-1576.
- [96] Søndergaard, Roar R., Markus Hösel, and Frederik C. Krebs. "Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51.1 (2013): 16-34.
- [97] Deganello, Davide, et al. "Impact of metered ink volume on reel-to-reel flexographic printed conductive networks for enhanced thin film conductivity." *Thin Solid Films* 520.6 (2012): 2233-2237.
- [98] Kaufmann, Tobias, and Bart Jan Ravoo. "Stamps, inks and substrates: polymers in microcontact printing." *Polymer chemistry* 1.4 (2010): 371-387.
- [99] Ruiz, Sami Alom, and Christopher S. Chen. "Microcontact printing: A tool to pattern." *Soft Matter* 3.2 (2007): 168-177.

- [100] Guo, L. Jay. "Nanoimprint lithography: methods and material requirements." *Advanced materials* 19.4 (2007): 495-513.
- [101] Jiang, Lin, and Lifeng Chi. Strategies for High Resolution Patterning of Conducting Polymers. INTECH Open Access Publisher, 2010.
- [102] Kim-Lee, H-J., et al. "Interface mechanics of adhesiveless microtransfer printing processes." *Journal of Applied Physics* 115.14 (2014): 143513.
- [103] Carlson, Andrew, et al. "Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice fabrication." *Advanced Materials* 24.39 (2012): 5284-5318.
- [104] Huang, Tsung-Ching, et al. "Pseudo-CMOS: A design style for low-cost and robust flexible electronics." *IEEE Transactions on Electron Devices* 58.1 (2010): 141-150.
- [105] Moy, Tiffany, et al. "An EEG acquisition and biomarker-extraction system using low-noise-amplifier and compressive-sensing circuits based on flexible, thin-film electronics." *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 52.1 (2016): 309-321.
- [106] Kaiser, Alan B., and Viera Skakalova. "Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene." *Chemical Society Reviews* 40.7 (2011): 3786-3801.
- [107] Petti, Luisa, et al. "Gain-tunable complementary common-source amplifier based on a flexible hybrid thin-film transistor technology." *IEEE Electron Device Letters* 38.11 (2017): 1536-1539.
- [108] Gross, Andrew J., et al. "A high power buckypaper biofuel cell: exploiting 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione with FAD-dependent dehydrogenase for catalytically-powerful glucose oxidation." *Acs Catalysis* 7.7 (2017): 4408-4416.
- [109] Shitanda, Isao, et al. "High-power lactate/O₂ enzymatic biofuel cell based on carbon cloth electrodes modified with MgO-templated carbon." *Journal of Power Sources* 436 (2019): 226844.
- [110] Zhai, Qingfeng, et al. "Recent advances in flexible/stretchable batteries and integrated devices." *Energy Storage Materials* 33 (2020): 116-138.
- [111] Polastre, Joseph, Robert Szewczyk, and David Culler. "Telos: enabling ultra-low power wireless research." *IPSN 2005. Fourth International Symposium on Information Processing in Sensor Networks, 2005..* IEEE, 2005.
- [112] Park, Chulsung, et al. "An ultra-wearable, wireless, low power ECG monitoring system." *2006 IEEE biomedical circuits and systems conference*. IEEE, 2006.
- [113] Maurer, Uwe, et al. "eWatch: a wearable sensor and notification platform." International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks (BSN'06). IEEE, 2006.
- [114] Jovanov, Emil, and Aleksandar Milenkovic. "Body area networks for ubiquitous healthcare applications: opportunities and challenges." *Journal of medical systems* 35.5 (2011): 1245-1254.
- [115] Wang, Sihong, et al. "Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array." *Nature* 555.7694 (2018): 83-88.
- [116] Jiang, Yuan, et al. "A flexible, gigahertz, and free-standing thin film piezoelectric MEMS resonator with high figure of merit." *Applied Physics Letters* 111.2 (2017): 023505.

- [117] Tai, Li-Chia, et al. "Methylxanthine drug monitoring with wearable sweat sensors." *Advanced Materials* 30.23 (2018): 1707442.
- [118] Tsao, L-C., et al. "Flexible Temperature Sensor Array Using Electro-Resistive Polymer Forhumanoid Artificial Skin." *TRANSDUCERS 2007-2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. IEEE, 2007.
- [119] Harada, Shingo, et al. "Fully printed flexible fingerprint-like three-axis tactile and slip force and temperature sensors for artificial skin." *ACS nano* 8.12 (2014): 12851-12857.
- [120] Takahashi, Toshitake, et al. "Carbon nanotube active-matrix backplanes for conformal electronics and sensors." *Nano letters* 11.12 (2011): 5408-5413.
- [121] Núñez, Carlos García, Libu Manjakkal, and Ravinder Dahiya. "Energy autonomous electronic skin." *npj Flexible Electronics* 3.1 (2019): 1-24.
- [122] Zhang, Fengjiao, et al. "Flexible and self-powered temperature-pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials." *Nature communications* 6.1 (2015): 1-10.
- [123] Bandodkar, Amay J., et al. "Battery-free, skin-interfaced microfluidic/electronic systems for simultaneous electrochemical, colorimetric, and volumetric analysis of sweat." *Science advances* 5.1 (2019): eaav3294.

