



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107495953 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710771695.7

(22)申请日 2017.08.31

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 钱巍 吴化平 李敏

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 黄欢娣 邱启旺

(51)Int.Cl.

A61B 5/024(2006.01)

A61B 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器

(57)摘要

本发明提供了一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器,通过微纳加工和滴涂的方法制备了互锁微柱结构的压力传感器,并用于人体脉搏、颈动脉和心脏血管的收缩和舒张测试。该传感器具有制备简单,成本低廉,可重复性高的优点。此外,该传感器兼具柔性和高灵敏度,能很好地附着于人体皮肤,且无任何刺激,测出信息完整的脉搏、颈动脉和心脏搏动波形,对于将来应用于心血管疾病的诊断和临床监控具有重要意义。

1. 一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器,其特征在於,通过两片互锁的柔性微柱阵列石墨烯薄膜采集信号,柔性微柱阵列石墨烯薄膜表面具有微柱阵列,两片薄膜的微柱面相互嵌合形成互锁结构,所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜通过以下步骤制备得到:

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

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

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

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

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

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

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

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

4. 根据权利要求1所述的传感器,其特征在於,还包括用于采集所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜电信号的采集单元,以及用于给所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜提供 $0.1\sim 0.5\text{V}$ 弱电压信号的恒压单元。

5. 根据权利要求1所述的传感器,其特征在於,所述两片互锁的柔性微柱阵列石墨烯薄膜贴于手腕,颈部以及胸口,采集血管收缩和舒张信号,并以电信号的形式输出。血管的每次收缩和舒张对应着相应的波形,根据波形频率可以读出脉搏、颈动脉和心脏的振动频率,以及根据波形变化可以判断人体健康。

一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯传感器领域,尤其涉及一种可穿戴式健康检测柔性传感器。

背景技术

[0002] 如今随着生产力的进步,环境污染、激烈竞争等许多与现代文明结伴而来的忧患,使人们的生活和工作节奏不断加快,来自社会和各方面的压力不断增加,再加上不少人养成吸烟酗酒、高热量高脂肪饮食、缺乏体力劳动、生活不规律、夜生活过度等不良习惯,心血管疾病人群越来越多,也越来越年轻化。早期心血管疾病不易察觉,许多人错过了最佳的治愈期,等到心血管疾病爆发,也只能靠药物来维持生理平衡。因此,可穿戴式人体健康检测设备的出现掀起热潮。可穿戴健康检测设备具有高度的移动性,用户可在任何运动状态下随时使用;用户可以穿戴在身上,以人体环境为其物理支撑环境,使可穿戴医疗设备具有更紧密、更和谐的人机关系和更自然的携带方式;可持续性使用,反映了“人机合一,以人为本”理念;具有简单操作性,用户只需将其穿戴在身上,通过传感器便可随时随地自动采集人体的生理数据,并及时分析。可穿戴健康检测设备能实现动态监测,提供医疗诊断数据可穿戴医疗设备可以实现医疗动态监测,仅一次心电图检查难以捕捉到有效的医疗诊断依据,而动态心电图(DCG)可连续24小时记录心电活动的全过程,包括休息、活动、进餐、工作、学习和睡眠等不同情况下的心电图,能够发现常规一次心电图(ECG)检查不易发现的心律失常和心肌缺血等病理现象,给医疗诊断分析提供安全可靠的数据依据。可穿戴健康检测设备正处于发展的初级阶段,前景广阔,很可能是一项在根本上改变人类医疗健康的高新技术。一方面,我国人口老龄化造成医疗需求的急剧增长;另一方面,我国医疗资源供给严重短缺,尤其在偏远地区。供需缺口为移动医疗带来机遇,而移动互联和大数据的高速发展又为移动医疗的发展提供了必要条件。未来,冠心病、高血压、糖尿病等慢性疾病的患者将不仅接受药物治疗,还接受包括远程监测、远程治疗方案调整、生活方式管理、可穿戴式给药在内的整体疾病管理方案。现阶段的可穿戴健康检测主要是测试心率,对心血管疾病研究的意义不大,除非开发者能采集到心血管振动波形的细微变化判断人体健康。

发明内容

[0003] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器,通过两片互锁的柔性微柱阵列石墨烯薄膜采集信号,柔性微柱阵列石墨烯薄膜表面具有微柱阵列,两片薄膜的微柱面相互嵌合形成互锁结构,所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜通过以下步骤制备得到:

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

[0006] (2) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,用等离子体氧处理10-15min,随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDDA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30-60min,然

后用去离子水洗涤,再置于40℃烘箱中干燥。

[0007] (3)滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液,滴涂的量为200-467 μ l/cm²,40℃环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0008] 进一步地,所述微圆柱的间距与直径的比值为0.8~2.5。

[0009] 进一步地,所述具有微圆柱阵列的PDMS基底通过以下步骤获得:

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

[0011] (1.2)将硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0012] (1.3)按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次真空除气泡,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离,得到具有微圆柱阵列的PDMS基底。

[0013] 进一步地,还包括用于采集所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜电信号的采集单元,以及用于给所述柔性微柱阵列石墨烯薄膜提供0.1-0.5V弱电压信号的恒压单元。

[0014] 进一步地,所述两片互锁的柔性微柱阵列石墨烯薄膜贴于手腕,颈部以及胸口,采集血管收缩和舒张信号,并以电信号的形式输出。血管的每次收缩和舒张对应着相应的波形,根据波形频率可以读出脉搏、颈动脉和心脏的振动频率,以及根据波形变化可以判断人体健康。

[0015] 本发明具有以下优点:脉搏、颈动脉和心脏搏动属于小压力范围,只有在小变形下具有高灵敏度的传感器才能采集到血管收缩与舒张的全部信息。本发明通过微圆柱阵列增大比表面积,同时通过折皱石墨烯片层形成微纳结构,增大石墨烯接触面的粗糙度来增加接触面积,提高了传感器的导电性和灵敏度。当滴涂石墨烯量过少时,折皱的石墨烯片层不易形成微纳结构,因此,阵列上石墨烯的粗糙度不够,在小压力变形下,石墨烯的接触面积变化不明显;当滴涂石墨烯量过多时,折皱的石墨烯过分堆叠,导致石墨烯片变得平整,折皱结构消失,影响了石墨烯微纳结构的形成,虽然传感器的导电性增加,但是在小压力变形下,石墨烯的接触面积变化小,灵敏度低。同时,PDMS具有柔性,作为电子皮肤的衬底,能适应人体弯曲应变的变化。该可穿戴式人体健康检测柔性传感器将新材料与柔性相结合,携带方便,设备简单,成本低廉,体积小,实时性好,而且利于产业化,具有很好的应用前景。同时,可以很好地解决易受噪声影响,干扰强等缺点。

附图说明

[0016] 图1为本发明柔性微柱阵列石墨烯薄膜的SEM;

[0017] 图2为本发明传感器检测静息状态的脉搏波形和频率;

[0018] 图3为本发明传感器检测静息状态下的颈动脉波形和频率;

[0019] 图4为本发明传感器检测静息状态的心尖搏动信号波形和频率;

[0020] 图5为本发明传感器检测运动状态下脉搏、颈动脉、心尖搏动波形和频率。

[0021] 图6为石墨烯和PDMS的拉曼光谱图;

[0022] 图7为不同石墨烯滴涂量的传感灵敏度。

[0023] 图8为不同微圆柱阵列间距的传感灵敏度。

具体实施方式

[0024] 一种柔性石墨烯/PDMS互锁结构为转换单元的人体健康检测柔性传感器,包括转换单元、电信号采集单元和恒压单元,转换单元由两片互锁的柔性微柱阵列石墨烯薄膜构成,柔性微柱阵列石墨烯薄膜表面具有微柱阵列,两片薄膜的微柱面相互嵌合形成互锁结构。所述恒压单元向转换单元输出0.1V的电压信号,电信号采集单元包括吉时利2400表,将柔性石墨烯/PDMS互锁结构薄膜两侧的铜引线 with 吉时利2400表的探针相接触,以采集转换单元的电流信号;转换单元用于采集人体脉搏、颈动脉和心脏的振动频率以及血管的收缩和舒张信息,并转换成电信号。另外还可以包括用于处理信号的单片机和用于输出结果的显示屏,单片机仅需要通过简单的训练,得到电信号-生理健康状况的数据库,并通过显示屏输出,单片机可选用的型号为MSP430。

[0025] 数据采集过程中,测试者需保持坐姿,放松身体,平稳呼吸,以获得具有诊断和监测意义的数据。通过医用胶带将无毒、无害、无刺激的柔性石墨烯/PDM互锁结构薄膜粘附于成人的手腕脉搏振动处、颈大动脉振动处以及左侧第4根和第5根肋骨的间隙靠近中线0.5-1cm处心尖撞击心前区胸壁。

[0026] 其中,柔性微柱阵列石墨烯薄膜通过以下方法制备得到:

[0027] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0028] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0029] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。

[0030] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理具有微阵列结构的PDMS10-15min,增强PDMS微圆柱阵列表面的亲水性;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDDA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30-60min,进一步提高PDMS微圆柱阵列表面的亲水性,然后用去离子水洗涤,再置于40℃烘箱中干燥。

[0031] (5) 滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液333-667μl,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40℃环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯薄膜。

[0032] 该柔性传感器对人体无毒,无害,无刺激,通过医用无痕胶就能很好的与人体皮肤接触,感受人体微弱的信号变化。

[0033] 图1为本发明制备一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器薄膜材料的SEM。其中,左侧两图均为PDMS微圆柱模板的SEM(a、c),可以看出PDMS微柱表面光滑,且无任何杂质;右

侧两图为滴涂石墨烯之后的SEM(b、d),可以看出石墨烯是折皱的片层结构,并均匀附着在具有微柱阵列的PDMS表面。

[0034] 图2为本发明制备一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器检测静息状态的脉搏波形和频率。利用该健康检测传感器测量了脉搏振动时的机械信号转化为电信号的过程,能精确地反映正常成年人脉搏振动的信号变化。一次脉搏振动分三个阶段P1,P2,P3,分别对应着冲击波,潮波和舒张波。这些波峰强度与桡动脉增强指数息息相关,而桡动脉增强指数能反映出早期心血管疾病,促使早期心血管疾病患者及时治疗。

[0035] 图3为本发明制备一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器检测静息状态的颈动脉波形和频率。利用该健康检测传感器测量了颈动脉振动时的机械信号转化为电信号的过程,能精确地反映正常成年人颈动脉振动的信号变化。颈动脉振动波形提供了更多有价值的诊断信息,A对应着心房收缩,C对应着右心室收缩,V对应着心房静脉充盈,X对应着心房舒张,Y对应着三尖瓣开口。

[0036] 图4为本发明制备一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器检测静息状态的心尖搏动信号波形和频率。利用该健康检测传感器测量了心尖搏动时的机械信号转化为电信号的过程,能精确地反映正常成年男性心尖搏动的信号变化。其中,A-C段对应着心电图中QRS复合波的开始到心电图收缩波的开始;O-E-ESS代表着心脏收缩,O-E段是预喷射区,E点对应着最大的心脏收缩峰,E-ESS段是喷射区,ESS对应着收缩末期肩峰;ESS-O-F代表着心脏舒张,ESS-O段为等距舒张期,O点对应着快速充盈波的顶点,O-F段是快速充盈波段。综上所述,一次完整的心尖搏动波就形成了。

[0037] 图5为本发明制备的一种可穿戴式人体健康检测柔性传感器检测运动状态下的脉搏、颈动脉和心尖搏动信号波形和频率。可以看出,运动状态下心血管的射血行为加快,导致振动频率增加,但相比静息状态下脉搏振动波形的第二阶段减弱或消失,颈动脉振动波形中心室收缩和心房舒张消失,心尖搏动波形测试中所有的波形变化都存在。

[0038] 下面结合实施例对发明作进一步说明。

[0039] 实施例1

[0040] (1)用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0041] (2)将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0042] (3)按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。

[0043] 然后分别按照以下方法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:

[0044] 方法1

[0045] 采用浸没法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:将微柱阵列PDMS薄膜浸没在0.3mg/ml石墨烯溶液中,40℃干燥,直至水分蒸发完;

[0046] 方法2

[0047] 采用普通滴涂法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:在微柱阵列PDMS薄膜上直接滴涂0.3mg/ml石墨烯溶液500 μ l,40℃干燥;

[0048] 方法3

[0049] 采用本发明方法制备柔性微柱阵列石墨烯薄膜:将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理具有微阵列结构的PDMS15min,增强PDMS微圆柱阵列表面的亲水性;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30-60min,进一步提高PDMS微圆柱阵列表面的亲水性,然后用去离子水洗涤,再置于40℃烘箱中干燥。然后滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液,滴涂的量为500 μ l,40℃环境下干燥,得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0050] 通过共聚焦激光显微镜和吉时利2400表对上述三种方法获得的产物进行表征,结果表明,通过浸没法制备的微柱石墨烯薄膜成膜不均匀,表面存在大量的裂纹,微柱侧面未被石墨烯片完全包裹,导电性差,且吸附到PDMS面的石墨烯的量无法控制,无法进行定量分析;通过普通滴涂法制备柔性微柱石墨烯薄膜成膜也不均匀,PDMS表面的石墨烯易发生堆叠,导致部分微柱被石墨烯完全覆盖,甚至将微柱结构覆盖,但部分PDMS微柱暴露,影响了薄膜的导电性;通过本发明方法制备的柔性微柱阵列石墨烯薄膜成膜均匀,微柱的侧面也能完全被石墨烯片吸附,这是因为PDMS表面经等离子体氧刻蚀改性,增强了PDMS表面的亲水性,增大接触角,有利于水分的铺展,然后又将PDMS浸泡在PDPA溶液中,使得PDMS表面修饰上带正电的铵基,滴涂石墨烯后来吸引带负电的石墨烯,从而使得石墨烯成膜均匀,且石墨烯又经范德华力牢牢吸附在PDMS表面,从而石墨烯薄膜不易从PDMS上剥离脱落。图6为方法3获得的柔性薄膜的拉曼光谱图。其中,PDMS的拉曼特征峰为1259 cm^{-1} 和1410 cm^{-1} ,滴涂石墨烯溶液后测得的拉曼特征峰为1340 cm^{-1} 和1580 cm^{-1} ,属于石墨烯的拉曼特征峰。图1为方法3获得的柔性薄膜的SEM图。其中,左侧两图均为PDMS微圆柱模板的SEM,可以看出PDMS微柱表面光滑,且无任何杂质;右侧两图为滴涂石墨烯之后的SEM,可以看出石墨烯是折皱的片层结构,并均匀附着在具有微柱阵列的PDMS表面。

[0051] 实施例2

[0052] 本实施例旨在研究不同等离子体氧刻蚀时间对于薄膜性能的影响。

[0053] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0054] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0055] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μm ,高度20 μm ,间距30 μm 。

[0056] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理3-21min,如表1所示;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中30min。

[0057] (5) 滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液333 μ l,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40℃环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0058] 不同等离子体氧刻蚀时间下得到的产物如表1所示。

[0059] 表1:不同等离子体氧刻蚀时间

[0060]

刻 蚀	3min	5min	8min	10min	12min	15min	18min	21min
-----	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------

[0061]

时间								
成 膜	差	差	较差	好	好	好	较差	差
性	团聚;裂 纹	团聚;裂 纹	团聚;裂 纹	较均匀	均 匀 铺 展	均 匀 铺 展	微 柱 塌 陷	微 柱 塌 陷

[0062] 从表1可以看出,用等离子体氧刻蚀具有微柱阵列的PDMS表面时,当刻蚀时间少于10min时,PDMS表面亲水性差,后期滴涂石墨烯溶液时无法均匀铺展,干燥后石墨烯会发生团聚并产生裂纹;当刻蚀时间高于18min时,PDMS表面的微柱阵列由于长时间刻蚀会发生坍塌,从而不利于微柱薄膜的形成,易产生裂纹,影响石墨烯薄膜的性能;只有当刻蚀时间为10-15min时,PDMS表面不但具有亲水性,而且石墨烯能均匀铺展在具有微柱的PDMS表面及侧面,得到导电性能和压阻性能均较好的石墨烯薄膜。

[0063] 实施例3

[0064] 本实施例旨在研究不同石墨烯滴涂量对于薄膜性能的影响。

[0065] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0066] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0067] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μ m,高度20 μ m,间距30 μ m。

[0068] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理15min;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中60min。

[0069] (5) 滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液,如表2所示,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40℃环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0070] 不同滴涂量下得到的产物如表2所示。

[0071] 表2:不同石墨烯滴涂量

[0072]	滴涂量	100 μl	150 μl	300 μl	333 μl	500 μl	667 μl	700 μl
	成膜性	差 未全部 覆盖	差 未全部 覆盖	较差 基本覆 盖,均匀	好 全部覆 盖,均匀	好 全部覆 盖,均匀	好 全部覆 盖,均匀	好 均匀, 膜厚

[0073] 从表2可以看出,当0.3mg/ml石墨烯的滴涂量小于333 μl 时,由于石墨烯的量少,无法完全覆盖PDMS表面,表面裂纹多,导电性差;当石墨烯的滴涂量高于333 μl 时,石墨烯片能在微柱PDMS表面均匀成膜,但随着石墨烯量的增加,石墨烯片自身的折皱将会铺平,石墨烯膜变厚,影响微柱本身的高度,从而减弱石墨烯的压阻性能。

[0074] 进一步地,滴涂量为333 μl ,500 μl ,667 μl 获得的微柱阵列在不同压力下的压阻行为如图7所示,可以看出滴涂的量为200–467 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 条件下,灵敏度较好。且石墨烯滴涂量为500 μl 具有较高的灵敏度。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例旨在研究不同微柱阵列间距对于薄膜性能的影响。

[0077] (1) 用硫酸和双氧水按体积比3:1在90℃水浴条件下处理具有微圆柱阵列的硅模板(1.5cm*1cm)1h,之后用去离子水清洗并干燥。

[0078] (2) 将清洗干净的硅模板置于93wt%正庚烷、2wt%十八烷基三甲氧基硅烷和5wt%乙酸乙酯混合溶液中浸泡1h,并用封口膜密封隔绝空气中的水分,防止十八烷基三甲氧基硅烷长链水解成二氧化硅,堵塞微圆柱模板,之后用正庚烷对硅模板进行涮洗,去除水解在微圆柱阵列中的微量二氧化硅,最后将硅模板置于100℃~120℃的烘箱中干燥1h。

[0079] (3) 按照质量比为10:1的量称取二甲基硅氧烷与交联剂置于烧杯中,搅拌20min,真空除气泡,将其倒置于具有微阵列的模板上,再次在真空条件下除气泡,并让液态PDMS快速注入到微圆柱阵列中,随后置于80℃鼓风干燥箱中90min固化PDMS,之后将PDMS从硅模板上剥离。微圆柱尺寸:直径16 μm ,高度20 μm 。

[0080] (4) 将具有微阵列的PDMS置于等离子体刻蚀仪中,先调节屏极125,调节阳极70,调节加速160,然后调节阴极到束流表恰有示数,再经屏极调到250,调节阴极到13.5,使得束流示数约为26,待其稳定后移开挡板,用等离子体氧处理15min;随后将PDMS浸泡于质量浓度为5wt%的PDPA溶液(聚二烯二甲基氯化铵溶液)中60min。

[0081] (5) 滴涂0.3mg/ml的石墨烯溶液500 μl ,使其均匀铺展在具有微圆柱阵列的PDMS表面,40℃环境下干燥,最后得到柔性微柱阵列石墨烯基薄膜。

[0082] 不同滴涂量下得到的产物如表3所示。

[0083] 表3:不同微圆柱间距

[0084]

圆柱间距	10 μm	12.8 μm	20 μm	30 μm	40 μm
成膜性	石墨烯无法铺展	均匀铺展	均匀铺展	均匀铺展	均匀铺展

导电性	差	良	良	优	良
-----	---	---	---	---	---

[0085] 从表3可以看出微柱阵列间距为10 μm 时,滴涂石墨烯溶液时无法铺展,导致石墨烯无法吸附到PDMS微柱阵列表面;间距为12.8 μm ,20 μm ,30 μm 或40 μm 的微柱阵列能使得石墨烯均匀铺展,但20 μm 和40 μm 间距薄膜的压阻灵敏度不及微柱间距为30 μm 的。间距为20 μm ,30 μm ,40 μm 的微柱阵列在检测不同压力下的压阻行为如图8所示,微柱间距为30 μm 的薄膜具有较高的灵敏度。

[0086] 上述实例用来解释说明本发明,然而并非限定本发明。在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

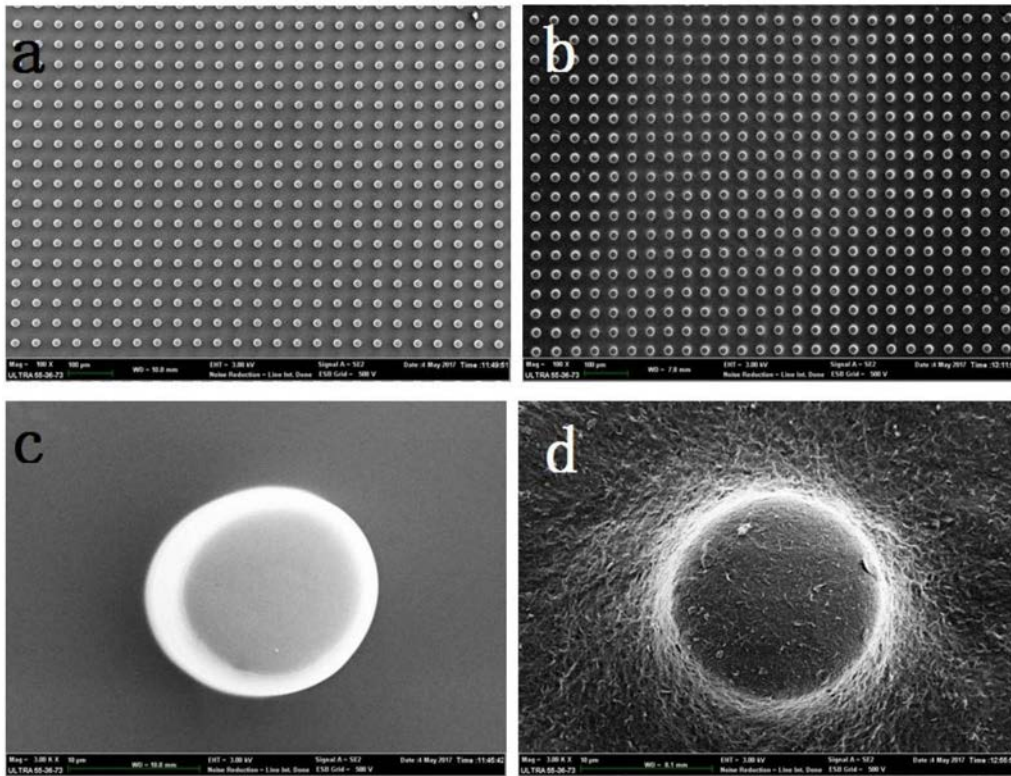


图1

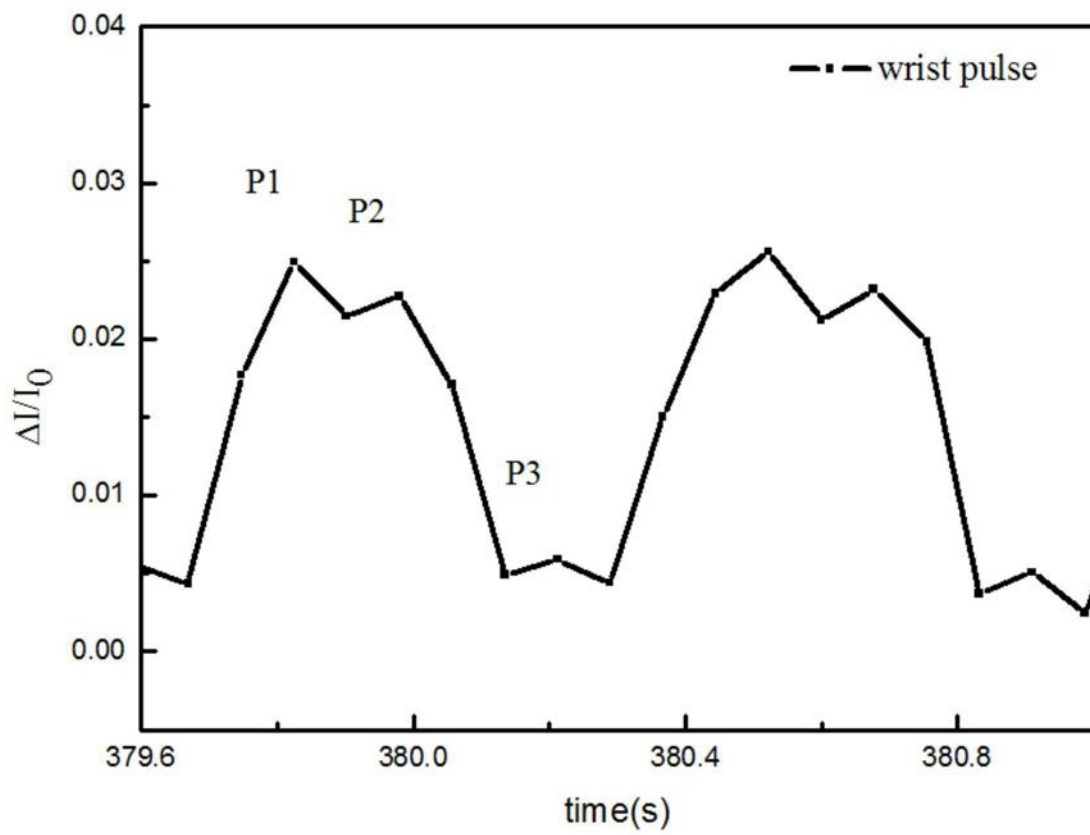


图2

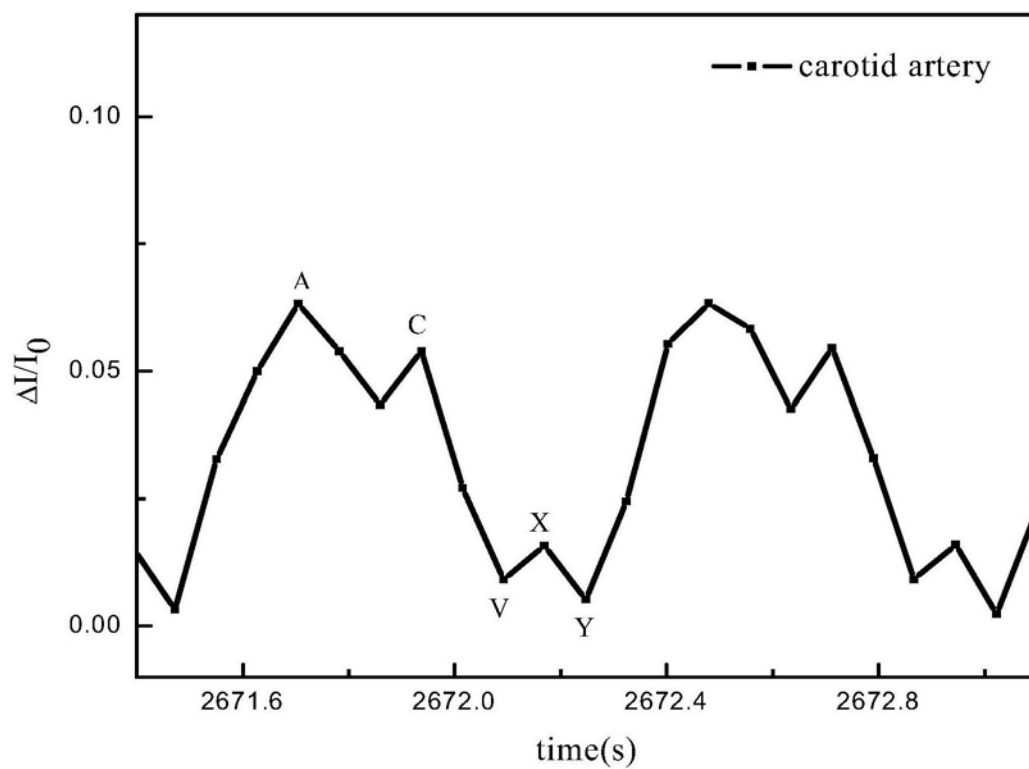


图3

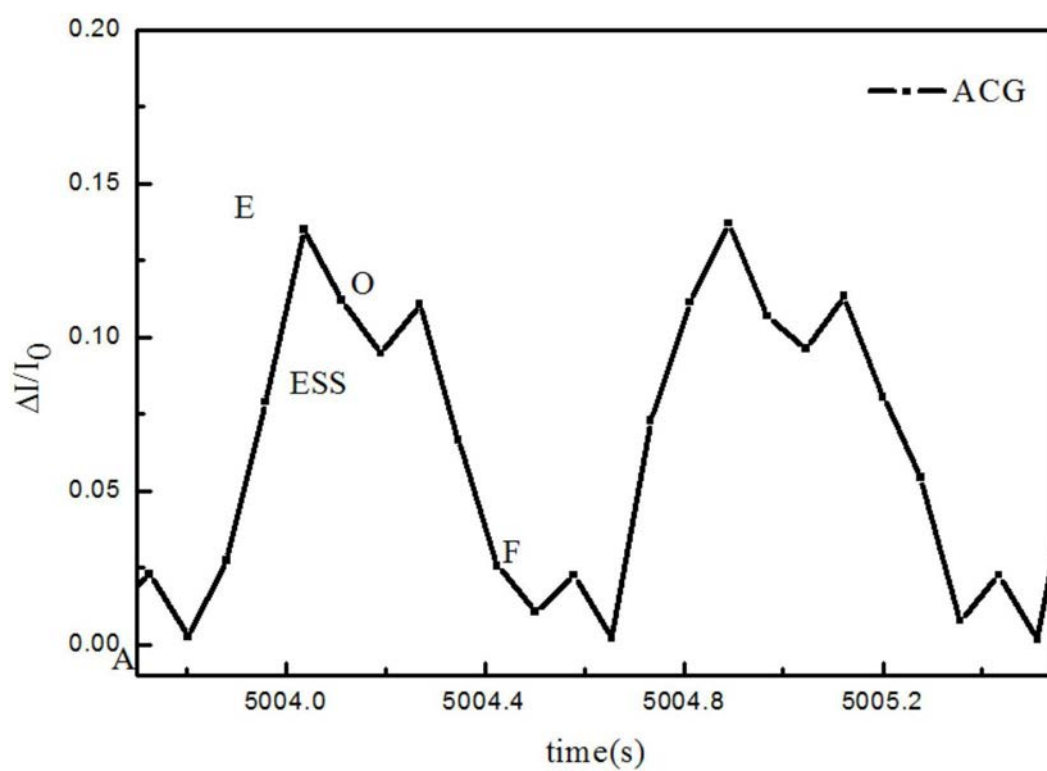


图4

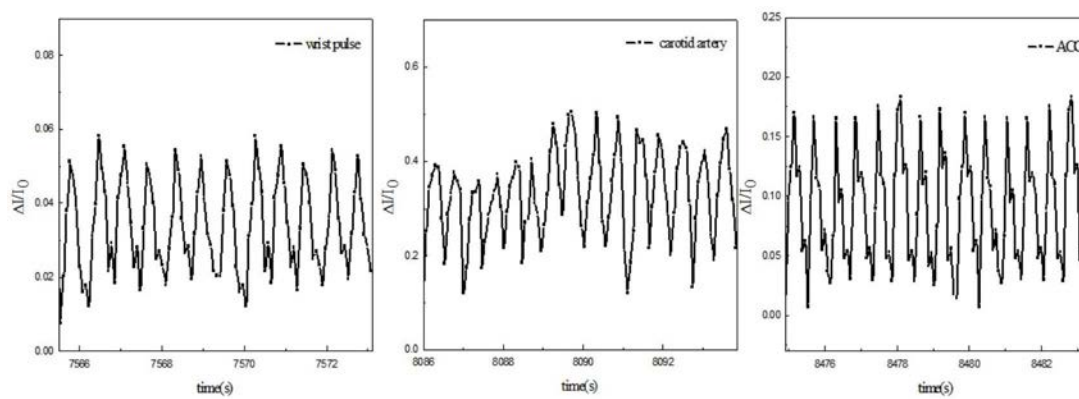


图5

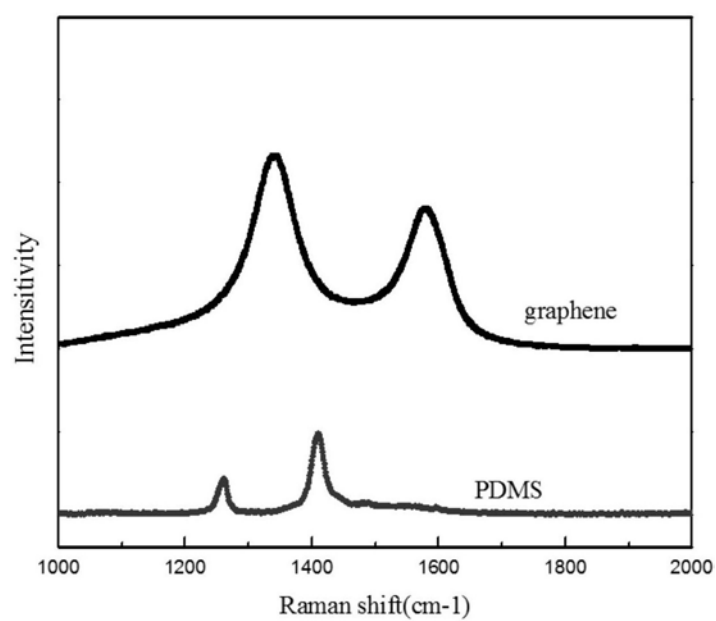


图6

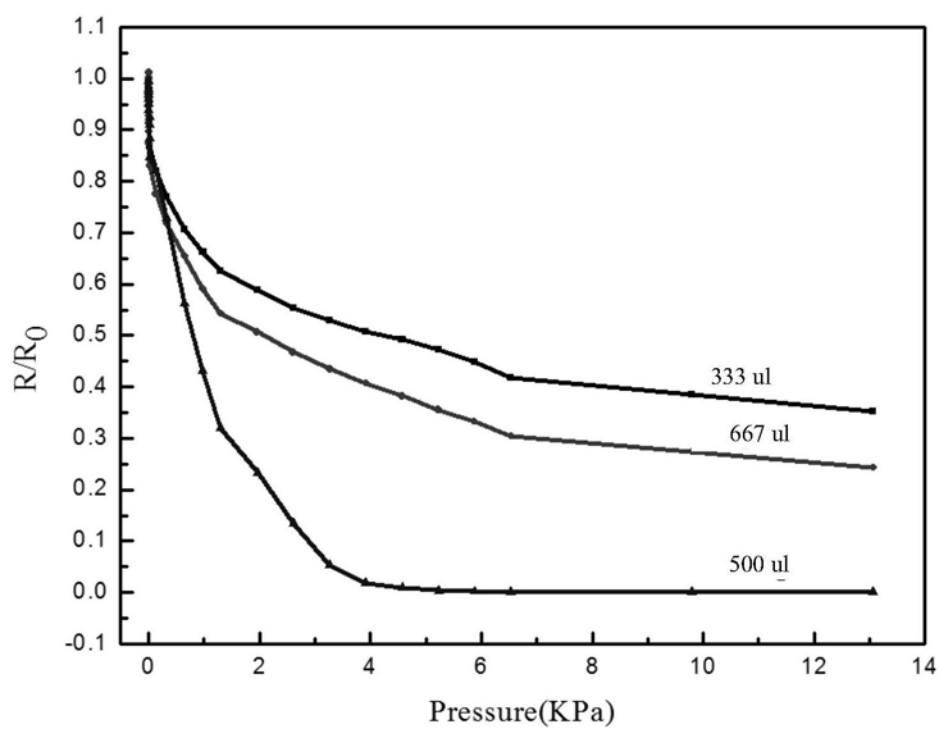


图7

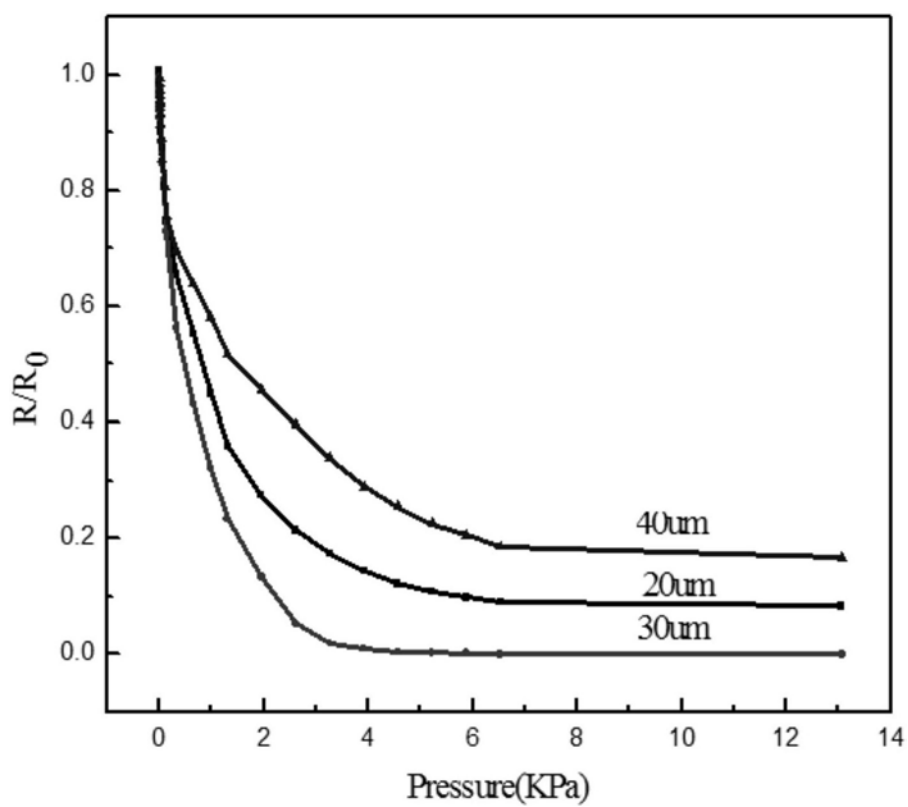


图8