

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00363

(22) Data de depozit: 24/06/2021

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• AVRAM MARIUS ANDREI, STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• SIMIONESCU OCTAVIAN-GABRIEL,
STR.UNIRII, NR.111, VATRA DORNEI, SV,
RO;
• VULPE SILVIU, STR.APUSULUI, NR.8,
MĂGURELE, IF, RO;
• POPA RADU CRISTIAN, STR. DRUMUL
MURGULUI, NR.6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BUIU OCTAVIAN, STR. CETATEA DE
BALȚĂ NR.26, BL.P10, SC.E, ET.1, AP.72,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMBRĂVESCU NICULAE, STR.
AGATHA BÂRSESCU NR. 18, BL. V30B,
SC. 2, AP. 39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) SENZOR TENSIOMETERIC PIEZOREZISTIV FABRICAT
CU GRAFIT NANOCRISTALIN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui senzor tensiometric piezorezistiv fabricat din grafit nanocristalin pe substrat flexibil, senzorul fiind utilizat ca traductor electromecanic pentru măsurarea tensiunilor mecanice la care este supus un obiect în urma unei deformări mecanice. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) o folie de cupru policristalin, care servește drept substrat de sacrificiu pentru creșterea grafitului nanocristalin, este decapată în soluție de acid acetic timp de 10 minute, clătită în alcool izopropilic și depozitată în alcool izopropilic sau în vid pentru a preveni oxidarea,

2) se introduce folia de cupru într-un echipament RF - PCVD în cuplaj capacitiv și se rulează un proces de creștere a filmului de grafit nanocristalin compus din trei pași succesivi:

a) pasul de reducere în care folia este încălzită până la temperatura de creștere cuprinsă între 600...900°C în atmosferă de hidrogen și argon în raport volumic de 1: 20 la presiunea de 1 Torr,

b) pasul de depunere a filmului de grafit nanocristalin pe folia de cupru folosind ca gaz presursor o hidrocarbură în amestec cu hidrogen și un gaz inert, viteza de creștere fiind de 3 nm/min, și

c) pasul de relaxare în care folia de cupru este răcită de la temperatura de creștere la temperatura camerei, în vid sau la presiuni joase în gaz inert,

3) peste folia de grafit nanocristalin se întinde un adeziv precum rășina epoxidică sau ciano acrilat,
4) se transferă grafitul nanocristalin pe un substrat flexibil și elastic prin intermediul adezivului,
5) folia de cupru se corodează în soluție de acid azotic și
6) structura obținută se încapsulează într-un polimer flexibil pentru a preveni absorbția de vapori de apă și îmbătrânirea prematură a stratului piezorezistiv.

Revendicări: 4

Figuri: 3

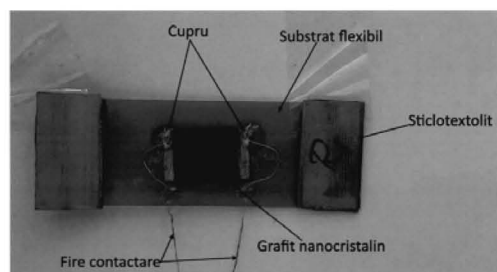


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU BREVETE ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 363
Data depozit	24-06-2021

SENZOR TENSIOMETRIC PIEZOREZISTIV FABRICAT CU GRAFIT NANOCRISTALIN

Inventatori: Marius Andrei AVRAM, Octavian-Gabriel SIMIONESCU, Silviu VULPE, Radu Cristian POPA, Octavian BUIU, Nicolae DUMBRĂVESCU

Descriere:

Invenția se referă la procedeul de realizare a senzorului tensiometric piezorezistiv fabricat pe substrat flexibil pentru care filmul piezorezistiv este obținut din grafit nanocristalin.

Senzorii tensiometrici piezorezistivi sunt traductoare electromecanice utilizate pentru măsurarea deformațiilor mecanice, respectiv a tensiunilor mecanice la care este supus un obiect aflat sub test sau monitorizare, pe baza modificării rezistenței electrice a unei structuri conductoare a cărei geometrie a fost afectată sub influența acestor stimuli mecanici. Varianta cea mai cunoscută a senzorului piezorezistiv este sub formă de mărci tensiometrice, acestea funcționând prin atașarea ferma pe baza de adeziv la suprafața obiectului sub test a unei folii (semi)flexibile și elastice, ansamblul fiind denumit și „marcă”. Aceasta folie-suport din material plastic are depus pe suprafață un traseu conductor piezorezistiv, care în mod uzual este un film metalic configurat sub diferite forme. Geometria tipică a gridului piezorezistiv constă dintr-un pattern în zigzag cu linii paralele (meandre), proiectată în acest fel pentru a maximiza detecția tensiunilor mecanice pe direcția acestor linii. Factorul de proporționalitate dintre variația relativă a rezistenței electrice ($\Delta R/R$) și cea a lungimii conductorului deformat ($\epsilon = \Delta l/l$) se numește factor de marcă (gauge factor) și reprezintă un parametru fundamental în procesul de proiectare și optimizare a senzorilor tensiometrici.

Grafitul nanocristalin este un material care poate fi crescut pe o varietate de substraturi izolatoare (ne catalitice) precum siliciu, oxid de siliciu, cuarț sau safir, și care prezintă conducție ohmică foarte bună, dar și proprietăți mecanice, chimice și optice care îl recomandă pentru utilizare în aplicații diverse: electronică, optoelectronică, electrozi transparenti, sisteme MEMS, senzori piezorezistivi. Din punct de vedere morfologic, grafitul nanocristalin reprezintă aparent o creștere



compacta de nano-cristalite carbonice având structura de rețea hexagonală cu hibridizare sp^2 : nano-domenii grafitice, grafenice - de dimensiuni (2-10 nm) și forme variate (planare, curbate, fibrilare, fragmente fulerenice) și orientări dezordonate, înconjurate de o matrice relativ ne semnificativă cantitativ de carbon amorf. Spectroscopia Raman și difractometria XRD confirmă estimările structurale și morfologice prin apariția benzilor specifice grafitului nanocristalin (D, G, umăr D', 2D), respectiv a maximelor de difracție C (0 0 2) și C (1 0 0). În ipoteza unui model morfologic care implică cristalite de grafit cu concentrație mare într-o matrice carbonică amorfă, contribuția dominantă la rezistența electrică în filmele de grafit nanocristalin vine de la rezistența inter-conexiunilor între aceste cristalite sp^2 , ceea ce le conferă un potențial semnificativ pentru senzorică piezorezistivă.

Invenția se referă la filme de grafit nanocristalin obținute prin utilizarea tehnologiei de depunere din fază de vapori asistată de plasmă în cuplaj capacitiv (RF-PECVD), utilizând ca precursori hidrocarburi cu sau fără conținut de gaz inert. Conductibilitățile tipice măsurate sunt de 7.000-10.000 S/m. La temperatura camerei, conducția este ohmică. Până în prezent au fost raportate puține studii în care grafitul nanocristalin este utilizat în senzorică bazată pe piezorezistivitate, dificultatea principală provenind de la necesitatea obținerii și structurării acestuia pe un substrat elastic și flexibil.

Procedeul de microfabricare a senzorului tensiometric pe bază de grafit nanocristalin, conform invenției, este prezentat schematic în figura 2.

(1) Procesul de fabricare începe cu o folie de cupru policristalin, care servește drept substrat de sacrificiu pentru creșterea grafitului nanocristalin. Înainte de procesare, folia de cupru este decapată în soluție de acid acetic timp de 10 minute și clătită în alcool izopropilic. După spălare folia se depozitează în alcool izopropilic sau în vid pentru a preveni oxidarea suprafeței în atmosferă.

(2) După decaparea foliei, aceasta se introduce într-un echipament de tip RF-PECVD în cuplaj capacitiv și se rulează un proces de creștere a filmului de grafit nanocristalin. Procesul de creștere este compus din trei pași succesivi, și anume: reducere; depunere; relaxare.



- În timpul pasului de reducere folia de cupru este încălzită de la temperatura camerei până la temperatura de creștere (600 °C – 900 °C) în atmosferă de hidrogen și argon în raport volumic 1 : 20 la presiunea de 1 Torr. În timpul acestui pas sunt reduse moleculele de oxigen prezente pe suprafața foliei.
- În timpul pasului de depunere, filmul de grafit nanocristalin este depus pe folia de cupru folosind ca gaz precursor o hidrocarbură. În plus față de gazul precursor, se adaugă în amestec hidrogen pentru reducerea conținutului de carbon amorf din filmul de grafit crescut, și un gaz inert cu rol de balast. Viteza tipică de creștere a filmului de grafit nanocristalin este de 3 nm/min.
- În timpul pasului de relaxare, folia de cupru pe care a fost depus filmul de grafit nanocristalin este răcită de la temperatura de creștere (600 – 900 °C) la temperatura camerei, în vid sau la presiuni joase în atmosferă de gaz inert.

(3) După depunerea filmului de grafit nanocristalin, peste acesta se întinde un adeziv specific, precum rășină epoxidică sau cianoacrilat.

(4) Grafitul nanocristalin se transferă pe un substrat flexibil și elastic prin intermediul adezivului.

(5) Folia de cupru se corodează în soluție de acid azotic.

După finalizarea transferului structura obținută se poate încapsula într-un polimer flexibil pentru a preveni absorbția de vapori de apă și îmbătrânirea prematură a stratului piezorezistiv.

În figura 2 este prezentată o imagine cu un senzor tensiometric piezorezistiv pe bază de grafit nanocristalin, fabricat utilizând fluxul tehnologic prezentat anterior.

Senzorul tensiometric piezorezistiv a fost caracterizat electric prin măsurarea variației rezistenței electrice în funcție de întinderea substratului flexibil. Deformarea maximă la care a fost supus senzorul a fost de 0,5 mm. Grafitul nanocristalin a fost supus unui set de 200 de cicluri de întindere-relaxare înainte de a fi evaluat, pentru un film de grafit nanocristalin cu grosimea de 1,25 μm



factorul de marcă fiind mai mare de 230. Factorul de marcă pentru senzorul tensiometric piezorezistiv pe bază de grafit nanocristalin variază în principal în funcție de grosimea filmului grafitic. În figura 3 este prezentată variația rezistenței electrice în funcție de întinderea mecanică.

Până în prezent, nu au fost identificate lucrări sau brevete care să raporteze direct obiectivele acestui brevet. Vom aduce în discuție câteva din brevetele studiate, pe aceeași temă.

Brevetul nr. US 8,044,472 B2 din 25 Oct 2011 prezintă o metodă de obținere a traductorilor sensibili la tensiuni mecanice externe folosind ca film piezorezistiv filme carbonice obținute din grafenă și nanotuburi de carbon. Invenția se referă la straturi cu grosimi mono sau multi atomice de grafenă și la filme de nanotuburi de carbon crescute direct pe substrat prin metode de depunere din fază de vapori. Senzorul descris poate funcționa la frecvențe și temperaturi înalte. În acest caz, substratul utilizat trebuie să reziste la temperaturile înalte necesare în timpul procesului de depunere (peste 500 °C în cazul nanotuburilor, și peste 900 °C în cazul grafenei).

Brevetul nr. US 8,852,985 B2 prezintă un senzor de presiune fabricat dintr-o membrană de grafenă cu grosimea mono sau multi atomică fabricată peste o cavitate obținută într-un substrat semiconductor. Grafena este crescută prin metoda CVD pe un metal catalizator și transferată pe substratul semiconductor cu cavități printr-un proces bine cunoscut de transfer chimic umed.

Brevetul US 10,139,294 B2 Prezintă senzori tensiometrici transparenti încorporați în dispozitive electronice pentru detectarea presiunii de apăsare asupra diferitelor zone ale dispozitivului. Atât elementele senzitive, cât și traseele conductoare ale senzorului sunt fabricate din materiale transparente. În cadrul invenției, elementele senzitive ale senzorilor tensiometrici sunt configurate sub formă de spirală și fabricate din GZO (oxid de zinc dopat cu galiu) sau AZO (oxid de zinc dopat cu aluminiu), în timp ce traseele conductoare sunt fabricate din ITO (oxid de staniu și indiu). În timpul procesului de fabricare a acestor senzori, factorul de instrument (GF, gauge factor) poate fi ajustat prin variația concentrației de oxigen din GZO, AZO sau ITO, în funcție de cerințele aplicației. Invenția poate fi



aplicată pentru fabricarea butoanelor încorporate în diverse aparate electronice, sau pentru funcționarea ecranelor senzitive de tip "touch-screen" prin măsurarea forței aplicate sau a modificării forței aplicate.

Brevetul US 10,527,507 B2 Prezintă un senzor tensiometric și de presiune dezvoltat pentru detectarea deformării și contactului fizic (atingere), în special pentru aplicații în robotică și îmbrăcăminte inteligentă. Senzorul este format din microcanale fluidice configurate sub formă de serpentină, spirală și combinații ale acestora, în care este introdus un fluid conductor, de exemplu Galiu-Indiu eutectic, care joacă rol de material activ în măsurarea deformării senzorului. Această invenție este destinată senzorilor flexibili pentru robotică și dispozitive ortopedice unde este necesară determinarea mișcării și poziției încheieturilor sau componentelor asamblate mobile. Senzorul tensiometric este elastic fabricat din trei straturi conductoare cu geometrii definite suprapuse pentru detecția deplasării pe cele trei direcții carteziane. Pentru direcția X și Y straturile conductoare sunt fabricate sub formă de meandre paralele, în timp ce pentru direcția Z stratul conductor este configurat sub formă de spirală.

Brevetul nr US 10,984,962 B2 din 20 aprilie 2021 prezintă un senzor tensiometric tridimensional fabricat dintr-o matrice poroasă de polypropyrol, încastrată într-un film elastic de polydimethylsiloxan sensibil la forțe mecanice longitudinale.

Brevetul nr US 2015/0248159 A1 din 3 septembrie 2015 prezintă un senzor piezorezistiv flexibil fabricat din filme carbonice hibride, inclusiv nanotuburi de carbon, grafit discoidal și o combinație din cele două.

Brevetul nr US 2016/0062517 A1 din 3 martie 2016 prezintă un senzor tensiometric transparent utilizat ca element senzitiv în ecrane tactile.

Brevetul nr US 2020/0333254 A1 din 22 octombrie 2020 prezintă un senzor multimodal bazat pe grafenă. Senzorul descris poate reacționa la stimuli mecanici multipli, având factor de marcă 700.

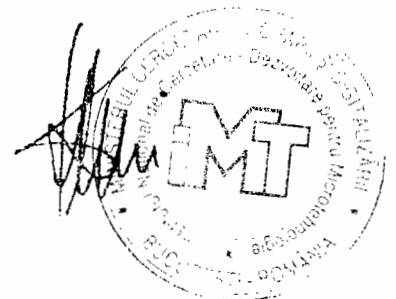


SENZOR TENSIOMETRIC PIEZOREZISTIV FABRICAT CU GRAFIT NANOCRISTALIN

Inventatori: Marius Andrei AVRAM, Octavian-Gabriel SIMIONESCU, Silviu VULPE, Radu Cristian POPA, Octavian BUIU, Nicolae DUMBRĂVESCU

Bibliografie:

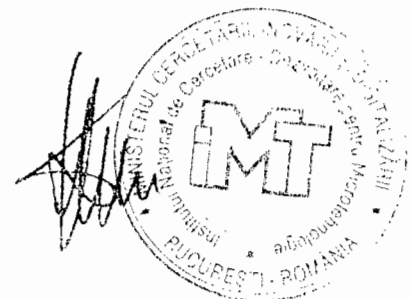
1. US 8,044,472 B2 din 25 Octombrie 2011
2. US 8,852,985 B2 din 7 Octombrie 2014
3. US 10,139,294 B2 din 27 Noiembrie 2018
4. US 10,527,507 B2 din 7 Ianuarie 2020
5. US 10,984,962 B2 din 20 Aprilie 2021
6. US 2015/0248159 A1 din 3 Septembrie 2015
7. US 2016/0062517 A1 din 3 Martie 2016
8. US 2020/0333254 A1 din 22 Octombrie 2020



1

Referințe

1. US 8,044,472 B2 din 25 Octombrie 2011
2. US 8,852,985 B2 din 7 Octombrie 2014
3. US 10,139,294 B2 din 27 Noiembrie 2018
4. US 10,527,507 B2 din 7 Ianuarie 2020
5. US 10,984,962 B2 din 20 Aprilie 2021
6. US 2015/0248159 A1 din 3 Septembrie 2015
7. US 2016/0062517 A1 din 3 Martie 2016
8. US 2020/0333254 A1 din 22 Octombrie 2020



SENZOR TENSIOMETRIC PIEZOREZISTIV FABRICAT CU GRAFIT NANOCRISTALIN

Inventatori: Marius Andrei AVRAM, Octavian-Gabriel SIMIONESCU, Silviu VULPE, Radu Cristian POPA, Octavian BUIU, Nicolae DUMBRĂVESCU

Revendicări:

Invenția are ca obiect un senzor tensiometric piezorezistiv realizat pe substrat flexibil, în care filmul senzitiv este fabricat din grafit nanocristalin obținut prin depunere din fază de vapori asistată de plasmă (RF-PECVD) pe substrat metalic și transferat pe un substrat elastic și flexibil printr-o metodă chimică umedă. Factorul de marcă măsurat al senzorului tensiometric piezorezistiv este 236.

[1] Filmul piezoelectric al senzorului este caracterizat prin aceea că este fabricat din grafit nanocristalin depus pe o folie metalică de sacrificiu;

[2] Factorul de marcă al senzorului este caracterizat prin aceea că poate fi modulat în funcție de grosimea filmului de grafit nanocristalin;

[3] Senzorul tensiometric piezorezistiv este caracterizat prin aceea că este obținut prin transferul chimic umed al grafitului nanocristalin de pe substratul metalic pe un substrat elastic și flexibil;

[4] Folia metalică de sacrificiu este caracterizată prin aceea că joacă rol de suport mecanic pentru filmul de grafit nanocristalin până la momentul transferului pe substratul elastic și flexibil, apoi joacă rol de contactare electrică a grafitului nanocristalin.



SENZOR TENSIOMETRIC PIEZOREZISTIV FABRICAT CU GRAFIT NANOCRISTALIN

Inventatori: Marius Andrei AVRAM, Octavian-Gabriel SIMIONESCU, Silviu VULPE,
Radu Cristian POPA, Octavian BUIU, Nicolae DUMBRĂVESCU

DESENE

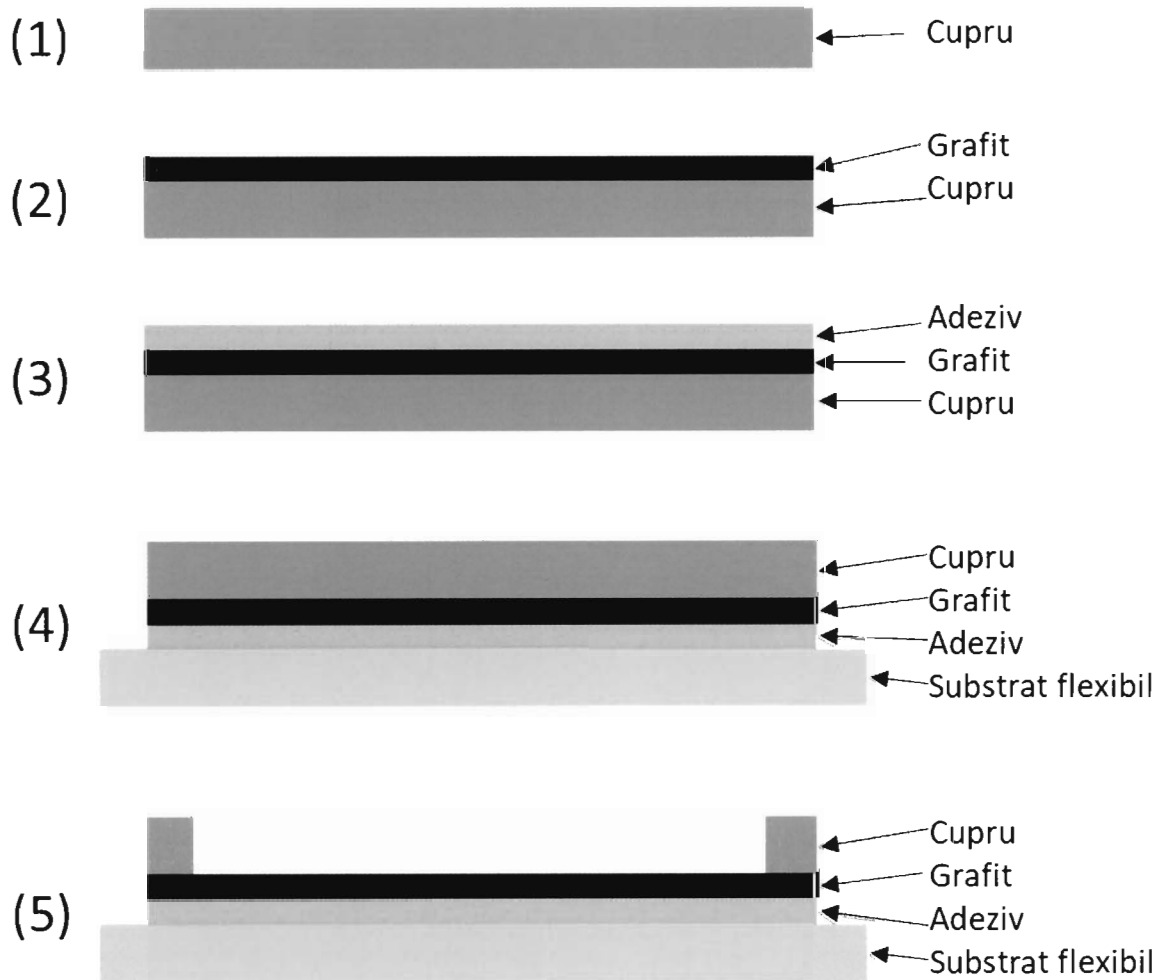


Figura 1. Prezentarea schematică a fluxul tehnologic pentru fabricarea senzorului tensometric piezorezistiv: (1) Folie de cupru folosită ca substrat de sacrificiu pentru creșterea grafitului nanocrystalin; (2) Depunerea grafitului nanocrystalin prin metoda RF-PECVD; (3) Adeziv pentru transferul grafitului nanocrystalin pe substrat flexibi și elastic; (4) Lipirea foliei cu grafit nanocrystalin pe substrat flexibil și elastic; (5)

Corodarea foliei de cupru.



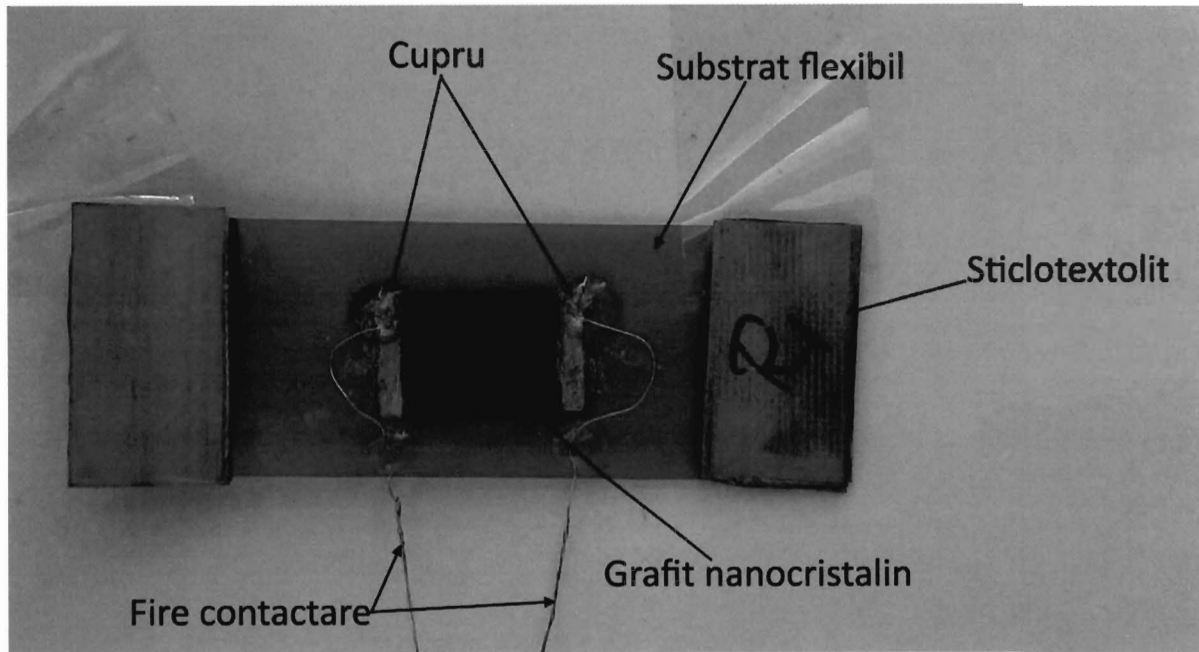


Figura 2. Imagine cu un senzor tensometric piezorezistiv realizat. Pentru măsurarea rezistenței electrice în timpul deformării mecanice au fost lipite fire conductoare, în timp ce sticlotextolitul este folosit ca suport rigid pentru fixarea senzorului în timpul măsurărilor mecano-electrice.

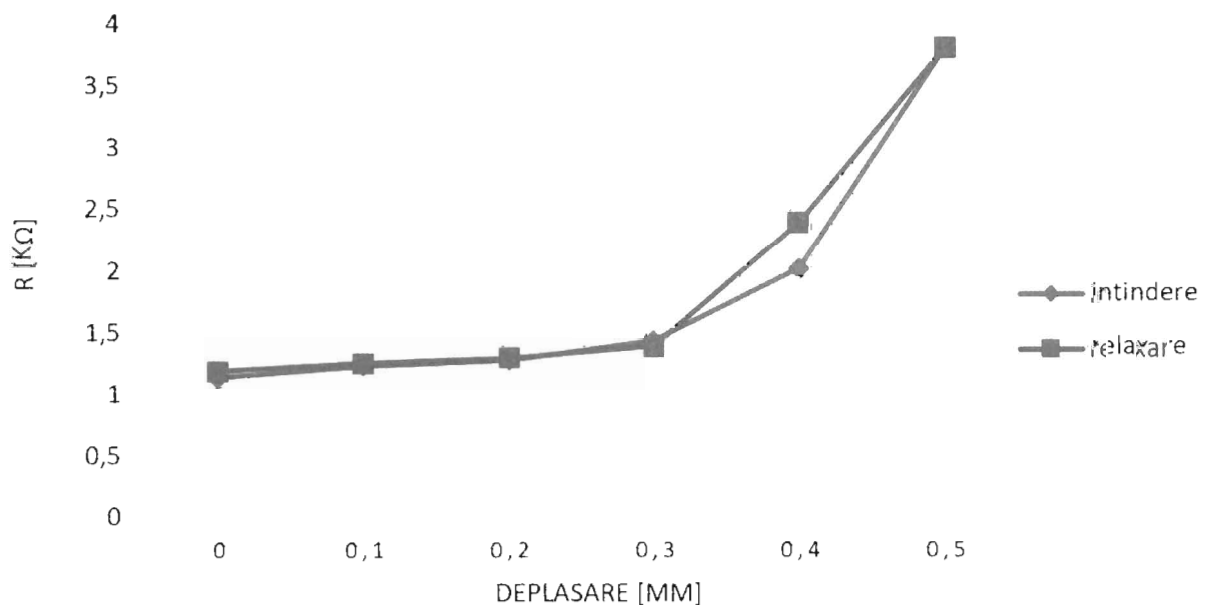


Figura 3. Variația rezistenței electrice a senzorului tensometric piezorezistiv în funcție de deplasarea la întindere după efectuarea a 200 de cicluri de întindere-relaxare.

