

DOI: 10.12086/oe.2022.210316

基于激光直写的柔性天线传感器研究

张嘉琪¹, 高阳^{1,2*}, 李淳¹, 鞠宽¹,
谈建平¹, 丁琰妍³, 轩福贞¹

¹华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237;

²武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;

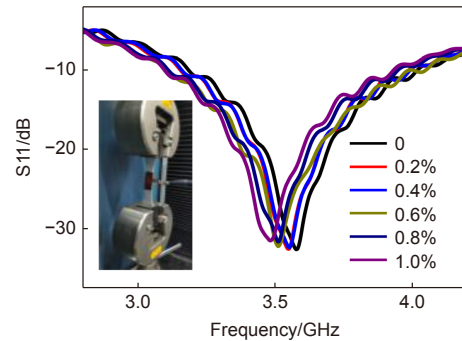
³香港科技大学土木与环境工程系, 中国 香港 999077

摘要: 激光直写是一种高效、可规模化制备柔性电子器件的技术。本文采用激光直写技术在具有良好介电性能的聚酰亚胺薄膜上制备了一种可用于应变传感和湿度传感的柔性环形天线传感器。利用激光碳化聚酰亚胺获得的材料表面呈现多孔及堆叠片层碳结构, 当施加于天线上的应变和环境湿度改变时, 天线的谐振频率会发生规律变化, 进而实现应变和湿度感知。制备的环形天线传感器的应变响应灵敏度为 $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$, 湿度响应灵敏度为 $-6.45 \text{ MHz}/\text{RH}\%$ 。采用激光直写技术制备的天线传感器可以广泛应用于结构健康监测等领域。

关键词: 激光直写; 天线传感器; 应变传感; 湿度传感

中图分类号: TN249; TP212

文献标志码: A



张嘉琪, 高阳, 李淳, 等. 基于激光直写的柔性天线传感器研究 [J]. 光电工程, 2022, 49(1): 210316

Zhang J Q, Gao Y, Li C, et al. Laser direct writing of flexible antenna sensor for strain and humidity sensing[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(1): 210316

Laser direct writing of flexible antenna sensor for strain and humidity sensing

Zhang Jiaqi¹, Gao Yang^{1,2*}, Li Chun¹, Ju Kuan¹, Tan Jianping¹, Ding Yanyan³, Xuan Fuzhen¹

¹School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

²Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

³Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong 999077, China

Abstract: Laser direct writing (LDW) is a highly efficient and scalable technology to fabricate flexible electronic devices. In this work, a type of flexible circle antenna sensor is developed by LDW on polyimide film with good dielectric property in response to strain and humidity. The carbonized polyimide has good conductivity and great adhesion to the substrate, which could be used as the active material for antenna. The carbonized polyimide

收稿日期: 2021-09-29; 收到修改稿日期: 2022-01-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFB2008500); 国家自然科学基金资助项目 (51705154, 51835003, 61804054); 武汉光电国家实验室开放项目 (2020WNLOK007)

*通信作者: 高阳, yanggao@ecust.edu.cn。

版权所有©2022 中国科学院光电技术研究所

presents porous stacked carbon structures and has the excellent electrical properties, which facilitate strain sensing and make the antenna have low loss, respectively. The resonance frequency of the LDW-generated antenna sensor changes with the variation of applied strain and environmental humidity. The sensitivities of LDW-generated antenna sensor response to applied strain and humidity are $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$ and $-6.45 \text{ MHz}/\text{RH}\%$, respectively. The flexible antenna sensor prepared by the LDW provides a new possibility for the application of structural health monitoring.

Keywords: laser direct writing; antenna sensors; strain sensing; humidity sensing

1 引言

激光直写利用高分子材料的可碳化性,以高分子材料为基底,将激光光束作为局部光热源对基底进行碳化,在基底表面原位生成碳材料。2014年,莱斯大学 James Tour 团队利用波长为 $10.64 \mu\text{m}$ 的 CO_2 激光辐照聚酰亚胺薄膜,得到了疏松多孔的石墨烯堆积结构,并用此技术制备了柔性超级电容器,从此拉开了激光直写技术制备碳材料以及柔性电子器件的序幕^[1]。激光直写聚酰亚胺薄膜得到图案化碳材料的技术具有操作简单、反应速度快等特点,所以此技术目前已经广泛应用于制备储能器件^[2-5]、应力/应变传感器^[6-9]、气体传感器^[10-12]等多个领域。

聚酰亚胺 (Polyimide, 简称 PI) 是以酰亚胺基团为特征结构的聚合物,其具有良好的介电性能和抗辐射性能^[13-15],常作为功能材料应用于集成电路^[16-17]、复合材料^[18-21]等多个领域。激光直写聚酰亚胺会在材料表面生成具有良好电学性能的碳材料,通过这种方法获得的碳基复合结构可避免导电材料与基体的粘接问题,可以简单、快捷地制备出以聚酰亚胺薄膜为基底的电子器件。碳化后的聚酰亚胺表面主要为疏松多孔的多层石墨烯结构,其电导率可以达到 $5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ~ $25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[1]。激光直写聚酰亚胺薄膜获得的复合结构,其表层为具有良好导电性的碳材料,底层为具有良好介电性能的聚酰亚胺薄膜,因此激光直写技术适用于制备电磁器件,但目前在制备电磁相关电子器件的应用较少。

天线是用于传输和发射电磁波的部件,其性能主要是由其结构和材料所决定。不同结构和材料的天线具有不同的谐振频率、反射系数等。当环境因素改变或者天线本身结构尺寸改变时,其特征参数也会随之改变,通过相关设备可以测得特征参数的改变,天线参数随其它因素呈现规律性变化的特点使得天线也可作为传感器使用。近年来,很多学者将天线传感器用

于监测湿度^[22-24]、温度^[22,24-25]、应变^[26-29]、裂纹^[30-31]等参数。北卡罗来纳州立大学的 Song 等人利用丝网印刷技术制备了一种基于纳米银线的可拉伸天线应变传感器^[27],其应变灵敏度约为 $0.8667 \text{ kHz}/\mu\epsilon$,可测量应变范围为 $0\sim 15\%$ 。虽然其应变测量范围较大,但是灵敏度不高。此外,利用丝网印刷技术制备器件的过程较为复杂,且使用纳米银线作为导电材料增加了经济成本。除了将天线用作应变感知,蒙纳士大学的 Amin 等人利用天线作为湿度传感器^[32],他们将聚乙烯醇 (PVA, polyvinyl-alcohol) 覆于天线表面,当环境湿度增加时,聚乙烯醇吸水导致介电常数改变,从而影响天线的性能,以此达到湿度传感的目的。这一器件的相对湿度测量范围为 $55\sim 75\%$,在相对湿度为 $55\sim 65\%$ 和 $65\sim 75\%$ 时,其灵敏度分别为 $7.9 \text{ MHz}/\text{RH}\%$ (relative humidity, 相对湿度)和 $12.6 \text{ MHz}/\text{RH}\%$,这种天线湿度传感器具有结构简单、测量范围大等优点,但是其线性度较差。此外,将 PVA 薄膜置于空气中易脱水,天线传感器性能会因此受到影响。在气体传感方面,首尔大学的 Jun 等人将功能化的纳米粒子覆于 RFID 天线表面,当环境中氨气浓度不同时,天线的性能会随之变化从而达到氨气传感的目的^[33]。这种方法得到的气体天线传感器,可以通过使用不同的功能化材料达到监测不同气体的目的,但此方法制备工艺较为复杂。

基于激光直写技术操作简单、速度快、结构易调控等特点,本研究制备了一种环形天线传感器,用于应变和湿度感知。激光碳化后的聚酰亚胺表面呈现堆叠片层以及多孔结构,具有良好的电学性能。当环境湿度和施加于天线的应变改变时,天线的性能会随之呈现规律性变化,通过测量天线谐振频率的改变量可以达到应变传感和湿度传感的目的。本文提出的天线传感器的应变传感灵敏度为 $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$,湿度传感灵敏度为 $-6.45 \text{ MHz}/\text{RH}\%$ 。该天线传感器在结构健康监测、环境监测等方面具有良好的应用潜力。

2 样品制备与表征

2.1 样品的制备

本实验中使用厚度为 0.125 mm 的聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 薄膜作为基底, 使用激光雕刻机 (雪谷 XG-1690A 7W) 在 PI 薄膜上面进行激光直写, 制备出环形天线, 如图 1 所示。其中, 激光能量为 6650 mW, 速度为 4000 mm/s, 关于激光能量和激光速度的选择见 3.1 小节。

2.2 样品的制备

本实验采用数字式四探针测试仪 (ST2253) 测量碳化聚酰亚胺薄膜的电阻率。通过分析其电阻率确定最优激光加工参数。

采用美国 HORIBA 公司型号为 HR800 的拉曼光谱仪对材料的碳化结构进行分析, 拉曼光谱仪激发波长为 633 nm。

采用 Tescan 公司型号为 Tescan Mira 3 的高分辨率场发射扫描电子显微镜对材料的表面微观形貌以及断面微观形貌进行观察分析。进行断面微观形貌观察时, 将样品置于液氮中, 使样品产生脆断, 观察聚酰亚胺薄膜和碳化部分界面情况。

采用日本电子的 JEM-2100 高分辨透射电镜对材料的尺寸、形貌等进行观察分析。表征时, 将少量样品加入到无水乙醇中超声分散, 取少量样品均匀分散液到 325 目铜网上, 干燥后进行表征。

2.3 天线的传感性能测试

应变传感性能的测量: 将天线两端固定在拉伸设备 (ZHIQU, ZQ-990B) 上, 利用矢量网络分析仪 (Anristu, MS46322B) 测量天线在不同应变下的天线性能参数, 通过分析天线性能参数变化从而达到应变测量的目的。

湿度传感性能的测量: 为了较好地控制环境湿度, 在实验过程中, 将天线置于由亚克力透明罩子构成的密闭环境中, 在罩子内放置一台加湿器, 通过加湿器改变环境的湿度, 利用湿度计测量环境湿度。通过测量不同湿度下天线的性能参数, 从而分析天线对于湿度的传感性能。

抗温度干扰性能的测量: 由于天线信号易受到环境干扰, 故在密闭环境中放置暖风机, 通过改变暖风机的档位改变环境的温度, 利用温度计测量环境温度, 测量在不同温度下天线的性能曲线, 从而分析出天线在不同温度下的性能。

3 结果与讨论

3.1 激光直写柔性天线

图 1 为激光直写聚酰亚胺薄膜制备天线传感器的流程以及天线测量示意图。聚酰亚胺是以酰亚胺基团为特征结构的一种聚合物, 其具有良好的介电性能和抗辐射性能, 适合作为柔性电子器件的基底材料。本文采用波长为 445 nm 的蓝光对聚酰亚胺薄膜进行碳化, 如图 1(a) 所示, 当激光照射到聚酰亚胺薄膜表面时, 聚酰亚胺吸收激光的能量被碳化, 由此可以在聚酰亚胺薄膜表面原位制备环形天线。如图 1(b) 所示, 本文利用矢量网络分析仪对天线的性能参数进行测量, 其中天线与矢量网络分析仪通过同轴线与 SMA 接口进行连接。

为确定激光碳化的最佳功率及速度, 通过改变激光功率和设备运行速度制备尺寸为 10 mm×10 mm 的方形样品, 通过测量样品的电阻率选择最优的激光加工参数。本文的激光功率设置范围为 3000 mW~7000 mW, 激光速度为 2000 mm/s~7000 mm/s。如图 2(a) 所示, 在一定范围内样品的电阻率与激光功率呈反比, 与激

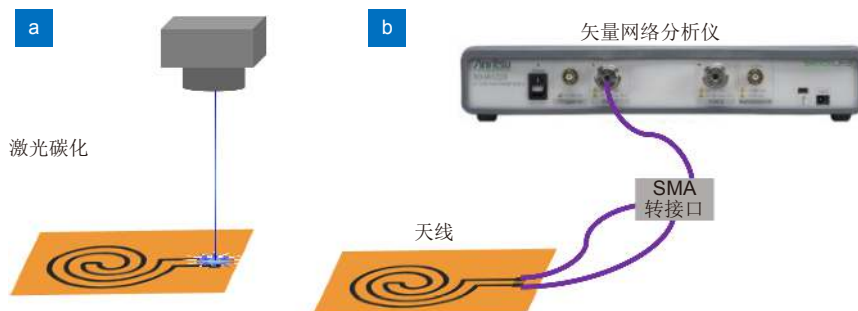


图 1 (a) 激光制备器件示意图; (b) 天线测量示意图

Fig. 1 (a) The fabrication process of laser direct writing; (b) The schematic diagram of antenna measurement

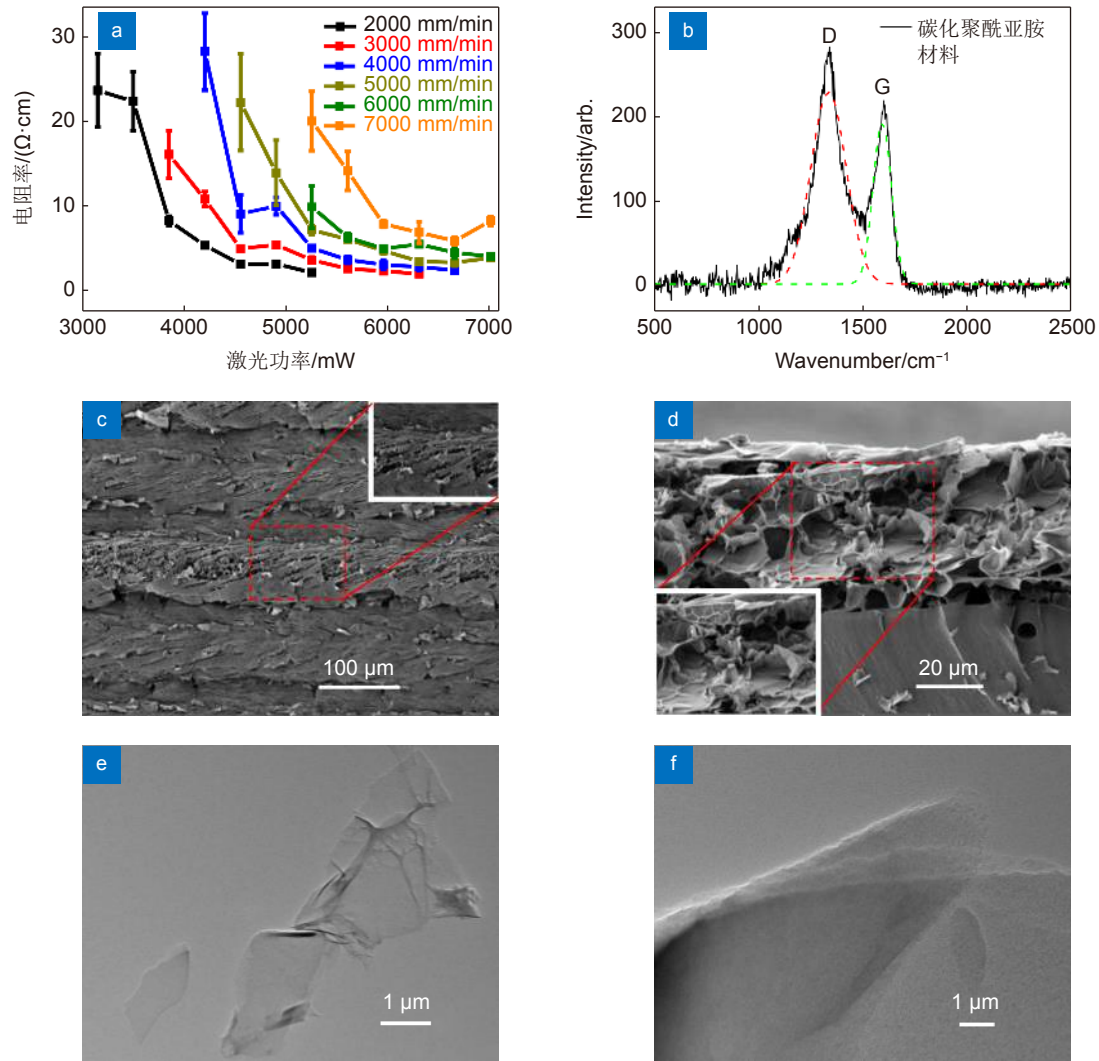


图 2 (a) 激光功率和速率的优化; (b) 拉曼图; (c), (d) 碳化聚酰亚胺薄膜表面及断面的 SEM 照片及其放大图; (e), (f) TEM 照片

Fig. 2 (a) The electrical property of polyimide after carbonization under different laser power and laser speed; (b) The Raman curve; (c), (d) The SEM and (e), (f) the TEM of carbonized polyimide film

光速度呈正比。以激光速度为 7000 m/s 为例, 当激光速度保持不变时, 随着激光功率的增加, 材料的电阻率呈先减小再增加的趋势; 以激光能量为 5250 mW 为例, 当激光功率保持不变时, 随着激光速度的增加, 材料的电阻率增加。上述实验现象说明在一定范围内, 增加激光功率和减小激光速度可以使聚酰亚胺碳化材料的电阻率降低, 但过大的激光功率和过慢的扫描速度会导致聚酰亚胺薄膜出现过度碳化现象^[2], 进而导致材料电阻率变大, 对器件产生负面影响。此外, 上述实验现象与 Jung 等人的实验结果^[3]一致, 激光速度的减小会导致单位时间内产生的激光能量增多, 减小激光速度使碳化材料的电阻率降低与激光能量改变电阻率的原理一致^[7]。从微观结构角度看, 当激光能

量增加时, 激光束强度在其直径上的非均匀分布会导致碳化材料的过度碳化, 使微观结构不平整, 从而使材料的导电性能降低; 从材料元素变化角度看, 增大激光功率会使碳化聚酰亚胺的碳元素含量增加, 氧/氮元素含量降低, 碳化后的聚酰亚胺薄膜石墨化程度更好, 从而降低电阻率^[1]。综上所述, 适当降低激光扫描速度和增加激光功率两种方式增加碳化后的聚酰亚胺薄膜的导电性。如图 2(a) 所示, 碳化聚酰亚胺的最小电阻率约为 $2.4 \Omega \cdot \text{cm}$, 有多个实验条件可使材料电阻率达到较小数值, 当选择激光功率较高的实验条件时, 可缩短制样时间。综合以上因素考虑, 最终确定实验激光功率为 6650 mW, 激光速度为 4000 mm/s。

图 2(b) 为碳化聚酰亚胺材料的拉曼光谱图。在拉

曼光谱图中可以看到碳材料的典型特征峰: D 峰和 G 峰, 分别在 1300 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近。其中 D 峰表示的是碳原子晶格的缺陷、无序排列以及低对称碳结构, 而 G 峰表示的是碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。而碳材料结构的有序度决定了 D 峰与 G 峰的峰面积比值^[34]。通过拟合图 2(b) 中的数据, D 峰面积与 G 峰面积的比值为 1.7, 说明本文制备的碳化材料存在一些缺陷, 石墨化程度相对较低。石墨烯的存在, 使得碳化聚酰亚胺材料具有良好的电学性能^[35]、力学性能^[36] 以及较大的比表面积^[37]。良好的电学性能使其可用于制备天线传感器。器件受力之后产生的石墨烯片相对滑移使之能对外界机械刺激产生响应, 而较大的比表面积可以吸附空气的水分, 实现对环境湿度的测量。图 2(c) 和 2(d) 分别为聚酰亚胺碳化后的表面形貌和截面形貌。通过图 2(c) 看到碳化后的聚酰亚胺表面呈堆叠的片状结构, 右上角的高倍数局部放大图显示材料表面呈现凸起的、尺寸不同的、堆叠的片层结构, 这是由于激光照射时, 聚酰亚胺薄膜的热解和

碳化会产生二氧化碳等气体。如图 2(d) 所示, 采用液氮脆断形成样品整洁断面, 通过断面 SEM 照片可以看到碳化层厚度约为 $40\text{ }\mu\text{m}$, 聚酰亚胺薄膜厚度约为 $125\text{ }\mu\text{m}$, 碳化部分呈多层堆叠片层和多孔结构。图 2(e), 2(f) 为碳化材料的 TEM 图, 通过 TEM 图也可以看出材料的多层结构, 同时也说明石墨烯的存在。如图 2(e) 所示, 石墨烯片层尺寸从 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $6\text{ }\mu\text{m}$ 不等, 片层结构尺寸呈现多样化。如图 2(f) 所示, 存在多层石墨烯堆叠结构。上述微观结构特点均说明碳化后的聚酰亚胺易吸附空气中的水分子, 使材料电学性能改变, 进而影响天线的性能参数。此外, 多孔化的海绵结构和片层堆叠的结构使材料承受应力时, 电学性能易随之改变, 进而影响天线的性能。综上, 激光碳化聚酰亚胺薄膜的方法适合制备用于传感的天线传感器。

3.2 天线应变传感性能分析

如图 3 所示, 为了验证环形天线的应变传感能力, 对环形天线在不同应变下的天线性能进行了模拟和实

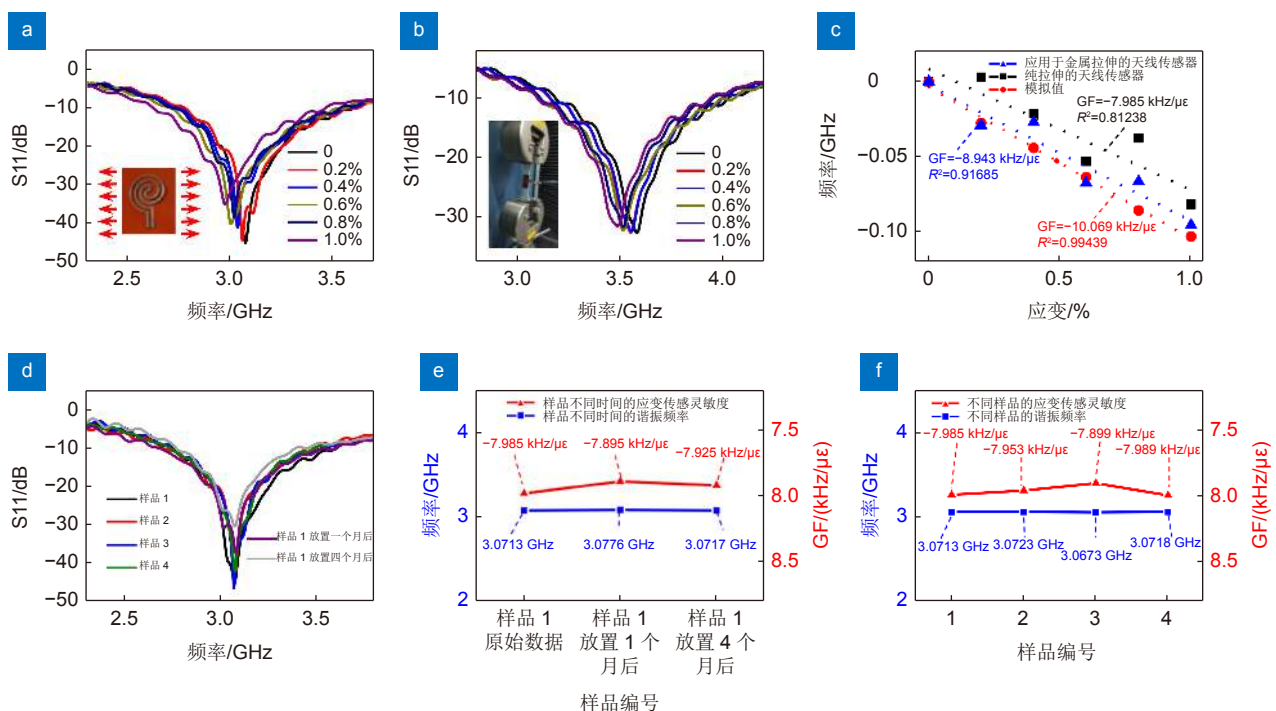


图 3 (a) 在不同应变下环形天线的性能曲线; (b) 应用于测量金属拉伸应变时天线传感器的性能曲线; (c) 天线传感器实验及模拟数据拟合曲线; (d) 环形天线的重复性及稳定性实验结果; (e) 同一样品不同时间的天线谐振频率及灵敏度; (f) 不同样品的天线谐振频率及灵敏度

Fig. 3 (a) The curves of the reflection coefficient (S11) for the circle antenna sensor at different applied strain; (b) The schematic diagram of antenna sensor for measuring the strain of metal sample and the curves of the reflection coefficient (S11); (c) The fitting curves of circle antenna sensor by experiments and simulation; (d) The curves of the reflection coefficient (S11) for different circle antenna sensors; (e) The resonance frequencies and sensitivities of the antenna sensor at different times; (f) The resonance frequencies and sensitivities of different samples

验。其中, 图 3(a), 3(b) 中纵坐标 S11 是天线的回波损耗, 该参数表示天线的发射效率, S11 的值越大, 表示其本身反射回来的能量越大, 此时天线的效率越差。首先, 利用 Comsol 对环形天线进行了模拟, 说明环形天线具有应变传感的能力。不同应变下天线谐振频率变量的模拟值如图 3(c) 所示, 模拟结果说明在应变增加时, 天线的谐振频率随之减小。通过线性拟合模拟数据可以得到, 环形天线灵敏度的模拟值为 $-10.069 \text{ kHz}/\mu\epsilon$ 。如图 3(a) 左下角插图所示, 为环形天线实物图, 在激光制备的天线传感器两端施加力, 使天线产生应变, 在不同应变下天线的性能曲线如图 3(a) 所示, 随着应变的增加, 天线的谐振频率减小。当施加在环形天线两侧的应变 ϵ 从 $0 \sim 1.0\%$ 时, 天线的谐振频率呈现减小的趋势。其中, 应变 ϵ 的计算公式为

$$\epsilon = \frac{L_{\text{strain}} - L_0}{L_0}, \quad (1)$$

式中: L_{strain} 为拉伸后样品长度, L_0 为样品原始长度。环形天线的谐振频率 f_{circle} 计算公式为

$$f_{\text{circle}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \quad (2)$$

式中: C 为天线等效寄生电容值, L 为天线等效电感值。通过公式可以得到, 环形天线的谐振频率取决于等效寄生电容值和等效电感值, 等效寄生电容值与天线系数和介电常数相关, 而这两个参数均为定值, 等效寄生电容值不会随着天线的形变而改变, 因此环形天线的谐振频率主要取决于环形天线的等效电感值。关于天线等效电感值的计算公式为

$$L = 2 \times l_1 \times \left[\ln\left(\frac{l_1}{D_1} - K\right) \right] \times N^{1.8}, \quad (3)$$

式中: l_1 为一圈天线导线环的长度, D_1 为线圈导线宽度, K 表示天线系数(定值), N 为线圈匝数。根据环形天线计算公式可以得到, 环形天线导线环长度增加时, 天线等效电感值变大, 从而使天线谐振频率变小。通过图 3(a)~3(c), 可以得到本文实验结果与理论一致。为了进一步分析天线谐振频率随着应变的变化规律, 如图 3(c) 所示, 将不同应变下天线的谐振频率改变量与应变之间的实验数据进行线性拟合, 通过下列公式计算应变传感灵敏度:

$$GF_{\text{freq}} = \frac{f_{\text{strain}} - f_0}{\epsilon}, \quad (4)$$

式中: GF_{freq} 表示应变传感的灵敏度, f_{strain} 为拉伸后

天线的谐振频率, f_0 为天线初始频率, ϵ 为应变, 单位为 $\mu\epsilon$ ($1 \mu\epsilon$ 等于样品原长的 $1/10^6$)。通过数据处理可以得到, 环形天线在直接承受应变时, 其灵敏度为 $-7.985 \text{ kHz}/\mu\epsilon$ 。

为了验证天线传感器的实用性, 将本文制备的环形天线传感器贴于金属试样表面, 对金属试样进行拉伸, 图 3(b) 左侧插图为环形天线贴于金属试样的实物图。为了使金属试样拉伸产生的应变可以较好地传递到环形天线上, 使用弹性模量大的强力胶将环形天线贴于金属试样表面。金属试样拉伸时, 环形天线的性能曲线如图 3(b) 所示, 可以看到应变增加时, 天线谐振频率随之减小, 与前述实验结果一致。但值得关注的是, 当环形天线置于金属试样表面, 应变为 0(即未拉伸状态)且环境湿度保持一致时, 环形天线的谐振频率由原来的 3.0728 GHz 变为 3.5783 GHz , 这是由于当天线置于金属试样表面时, 相当于将环形天线底部增加了一个接地板, 从而改变天线结构, 使天线谐振频率发生偏移, 但环形天线的谐振频率随应变的改变仍呈规律性变化。为了进一步分析实验数据, 如图 3(c) 所示, 将环形天线谐振频率与施加应变的实验数据进行线性拟合, 得到灵敏度为 $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$, 与前述实验数据和模拟数据相差较小, 说明其具有实际应用意义。相关实验表明, 当将传感器贴于金属试样表面时, 存在剪切滞后效应^[31], 这是图 3(a) 与图 3(b) 实验数据存在差异的重要原因。实验数据与模拟数据未能完全一致, 主要在于模拟时, 相关参数均为理想材料和理想边界, 而实验过程中存在外界环境干扰等, 但是模拟数据和实验数据总体变化趋势呈现一致性。通过图 3(a), 3(b) 可以看到, 当应变增加时, S11 呈增大趋势, 这说明当应变增加时, 会导致碳化聚酰亚胺薄膜产生裂纹^[38], 电学性能变差, 导致天线的损耗变大, 其回波损耗随之变大。图 3(c) 中, 纯拉伸与应用于金属拉伸的天线传感器实验结果线性度较差, 相关系数 R^2 分别为 0.91685 和 0.81238 , 与模拟值的相关系数 0.99439 相差较大, 除了由于前述的剪切滞后效应以及模拟与实际实验条件存在差距, 还可能是由于实验测量误差。本文通过 SMA 转接口将同轴线与天线相连, SMA 与天线连接时产生附加电容^[28], 从而对实验结果造成影响。上述因素均会对天线传感器的测试结果造成影响, 导致传感器的线性度较差以及灵敏度不一致。针对这些影响因素, 应在后续的研究工作中, 进行系统的改进实验以及模拟条件优化, 从而

减小实验误差。

为了验证天线传感器的稳定性及可重复性, 以最优的激光直写参数制备了如下样品: 1) 4 组天线传感器 (编号为样品 1~4); 2) 以样品 1 为研究对象, 对比了其在无封装条件下 1 个月以及 4 个月后的性能参数。由图 3(d) 和 3(e) 可以看出样品 1 的谐振频率和应变灵敏度在 1 个月后和 4 个月后变化较小, 证明了器件的良好稳定性。由图 3(d) 和 3(f) 可以看出样品 1~4 的谐振频率以及应变灵敏度变化较小, 证明了器件的良好重复性。

3.3 天线湿度传感性能及抗温度干扰性能分析

图 4 为相对湿度在 65%~95% 时天线的性能曲线, 通过实验结果可知环形天线对于湿度有良好的响应。其中, 图 4(a) 为不同湿度下环形天线的性能曲线, 通过实验结果可以得到, 随着湿度的增加, 环形天线的谐振频率减小, 这是由于激光直写获得的表面呈现多孔结构, 当湿度增加时, 碳化后的聚酰亚胺会吸收环境中的水分, 因此会影响其电学性能, 从而改变天线的性能。其中, 单层石墨烯结构可以有效地吸收水分子, 从而导致其电学性能的改变^[39]。此外, 吉林大学的 Guo 等人的实验结果也表明, 多层石墨烯结构对于水分子的吸附能力较强, 在吸附水分子后, 材料的电学性能会发生改变^[40]。为了进一步分析湿度与天线谐振频率改变量的关系, 如图 4(b) 所示, 对实验结果进行了线性拟合, 湿度传感的灵敏度计算公式如下:

$$GF_{\text{humidity}} = \frac{f_{\text{humidity}} - f_0}{\Delta RH}, \quad (5)$$

式中: GF_{humidity} 表示湿度传感的灵敏度, f_{humidity} 为湿度

改变后天线的谐振频率, f_0 为天线初始频率, ΔRH (relative humidity) 为湿度改变量。经过计算, 环形天线作为湿度传感器, 其灵敏度为 $-6.45 \text{ MHz/RH}\%$ 。本文的天线传感器是由激光直写的方法制备, 利用碳化后的聚酰亚胺表面呈多孔结构和堆叠多层石墨烯, 这种微观结构使其易吸收空气中的水分, 从而改变天线材料的电学性能, 进而使天线性能改变。

由于传感器在实际应用中, 可能会受到环境温度的影响, 因此本文还探究了温度对天线性能的影响, 实验结果如图 5 所示。其中, 图 5(a), 5(b) 为环形天线在不同温度下的性能曲线, 可以图 5(a) 看到, 温度从 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 天线谐振频率几乎没有变化。为了进一步分析实验数据, 将环形天线在不同温度下的谐振频率进行整合得到图 5(b), 通过图 5(b) 可知, 在温度变化时, 天线的谐振频率几乎没有变化。天线的温度稳定性主要是由于激光直写聚酰亚胺获得的碳化材料主要为石墨烯以及其它碳结构, 而实验和模拟结果表明石墨烯及类石墨烯材料在温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, 其电阻率改变较小^[41], 这说明本文制备的环形天线具有良好的抗温度干扰性能。

4 结 论

本文使用激光直写技术成功制备了可用于应变传感和湿度传感的环形天线传感器。激光碳化后的聚酰亚胺表面呈现蓬松多孔以及多层碳结构, 这使得天线在承受拉伸和环境湿度改变时, 电学性能也随之改变, 且天线谐振频率随着应变和湿度的变化呈现一定规律。环形天线应变传感灵敏度为 $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$, 其湿度传感灵敏度为 $-6.45 \text{ MHz/RH}\%$ 。本文制备的天线的传感

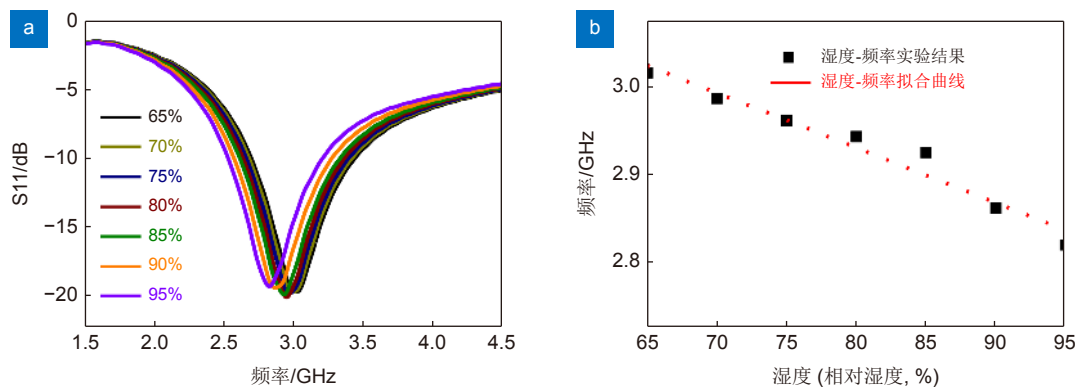


图 4 湿度传感测试结果 (a) 环形天线在不同湿度下天线性能曲线; (b) 天线湿度传感数据拟合

Fig. 4 (a) The curves of the reflection coefficient (S11) for the circle antenna sensor at different humidity;

(b) The resonance frequency shift of the circle antenna at different humidity.

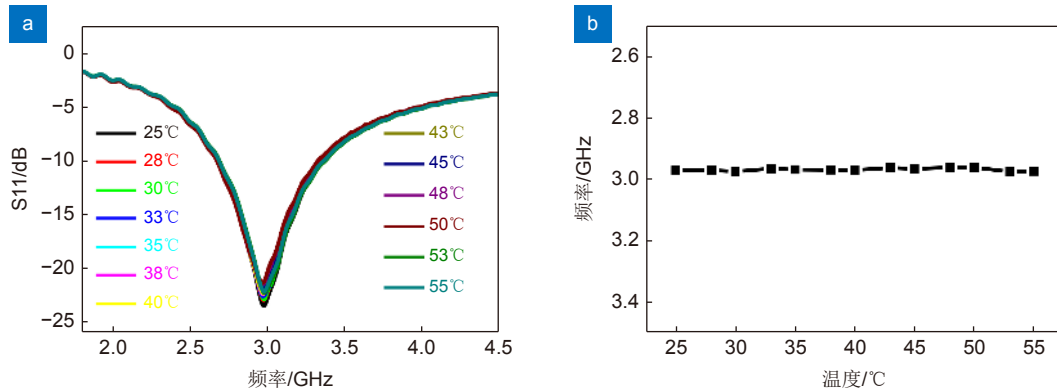


图 5 抗温度干扰测试结果。(a) 环形天线在不同温度下天线性能曲线; (b) 天线温度传感数据拟合
Fig. 5 (a) The curves of the reflection coefficient (S11) for the circle antenna sensor at different temperature;
(b) The resonance frequency shift of the circle antenna at different temperature

原理是利用天线承受应变和环境湿度变化时, 分别会引起天线尺寸及材料电学性能的变化, 从而引起天线谐振频率的变化。通过测量天线谐振频率的改变量可以推测承受应变和环境湿度的改变量。此外, 本文通过实验说明制备的环形天线传感器具有稳定性及重复性。但本文在区分应变与湿度方面的研究还需要进一步深入, 在后面的研究中拟将功能材料与天线结合、利用多频天线特性等方法避免实验干扰, 实现应变与湿度同时监测, 同时也计划通过软件模拟计算应变传递误差、利用探针测量天线性能参数等方法减少实验误差。本文利用激光直写制备的环形天线传感器具有制备方法简单、灵敏度高、结构简单等优点, 为结构健康监测的传感器部分提供了一种新的可能性。

参考文献

- [1] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**: 5714.
- [2] Cai J G, Lv C, Watanabe A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(5): 1671–1679.
- [3] In J B, Hsia B, Yoo J H, et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide[J]. *Carbon*, 2015, **83**: 144–151.
- [4] Li L, Zhang J, Peng Z, et al. High-Performance Pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-Induced graphene[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(5): 838–845.
- [5] Peng Z W, Lin J, Ye R Q, et al. Flexible and stackable laser-Induced graphene supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(5): 3414–3419.
- [6] Gao Y, Li Q, Wu R Y, et al. Laser direct writing of ultrahigh sensitive SiC-based strain sensor arrays on elastomer toward electronic skins[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(2): 1806786.
- [7] Luo S D, Hoang P T, Liu T. Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays[J]. *Carbon*, 2016, **96**: 522–531.
- [8] Rahimi R, Ochoa M, Yu W Y, et al. Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(8): 4463–4470.
- [9] Watanabe A, Cai J G. On demand process based on laser direct writing and the sensor application[J]. *J Photopol Sci Technol*, 2017, **30**(3): 341–343.
- [10] Cai Z X, Li X Y, Zeng X Y. Direct fabrication of SnO₂-based thick film gas sensor using Micropen direct writing and laser microcladding[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2009, **137**(1): 340–344.
- [11] Guan Y Z, Li C H, Cheng X Y, et al. Highly sensitive mixed-potential-type NO₂ sensor with YSZ processed using femtosecond laser direct writing technology[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2014, **198**: 110–113.
- [12] Wu D Z, Peng Q Q, Wu S, et al. A simple graphene NH₃ gas sensor via laser direct writing[J]. *Sensors*, 2018, **18**(12): 4405.
- [13] Faraj M G, Pakhuruddin M Z, Taboada P. Structural and optical properties of cadmium sulfide thin films on flexible polymer substrates by chemical spray pyrolysis technique[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, **28**(9): 6628–6634.
- [14] Tiwari A, Gupta M K, Pandey K N, et al. Encapsulation of air-filled poly(dimethylsiloxane) microballoons in polyimide as a polymeric low dielectric[J]. *Polym Int*, 2004, **53**(11): 1744–1751.
- [15] Vygodskii Y S, Sakharova A A, Matieva A M. Polymers based on fluoro (meth) acrylates and a fluorinated polyimide[J]. *Vysokomol Soedin Ser Ser B*, 2000, **42**(3): 538–541.
- [16] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2012, **37**(7): 907–974.
- [17] Smith G. New materials improve P. C. board windings design for planar transformers[J]. *PCIM Power Electron Syst*, 2001, **27**(2): 54–56.
- [18] Kim B S, Bae S H, Park Y H, et al. Polyimide/Carbon nanotubes composite films: A potential for FPCB[C]//*International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, 2006.
- [19] Li J. The effect of surface modification with nitric acid on the mechanical and tribological properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composite[J]. *Surf Interface Anal*, 2009, **41**(9): 759–763.
- [20] Singh P, Pramanik D, Singh R V. Finite element analysis of Pilot's

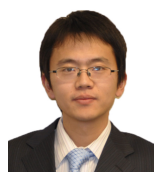
- helmet design using composite materials for military aircraft[J]. *J Aerosp Technol Manage*, 2016, **8**(1): 33–39.
- [21] Xia X, Yin J H, Li G Y, et al. Study on the corona resistant property of polyimide/TiO₂@SiO₂ films[C]//2013 8th International Forum on Strategic Technology (IFOST), 2013: 101–104.
- [22] Manzari S, Musa T, Randazzo M, et al. A passive temperature radio-sensor for concrete maturation monitoring[C]//2014 IEEE RFID Technology and Applications Conference (RFID-TA), 2014: 121–126.
- [23] Borgese M, Dicandia F A, Costa F, et al. An inkjet printed chipless RFID sensor for wireless humidity monitoring[J]. *IEEE Sens J*, 2017, **17**(15): 4699–4707.
- [24] Pursula P, Marttila I, Nummilla K, et al. High frequency and ultrahigh frequency radio frequency identification passive sensor transponders for humidity and temperature measurement within building structures[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2013, **62**(9): 2559–2566.
- [25] Potyrailo R A, Surman C. A passive radio-frequency identification (RFID) gas sensor with self-correction against fluctuations of ambient temperature[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2013, **185**: 587–593.
- [26] Occhiuzzi C, Paggi C, Marrocco G. Passive RFID strain-sensor based on meander-line antennas[J]. *IEEE Trans Antennas Propag*, 2011, **59**(12): 4836–4840.
- [27] Song L N, Myers A C, Adams J J, et al. Stretchable and reversibly deformable radio frequency antennas based on silver nanowires[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(6): 4248–4253.
- [28] Tata U, Huang H, Carter R L, et al. Exploiting a patch antenna for strain measurements[J]. *Meas Sci Technol*, 2008, **20**(1): 015201.
- [29] Zhang Y F, Huo Z H, Wang X D, et al. High precision epidermal radio frequency antenna via nanofiber network for wireless stretchable multifunction electronics[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 5629.
- [30] Wang C, Wang C, Wan G C, et al. RFID antenna sensor for quantitatively monitoring surface crack growth[C]//2019 IEEE International Conference on Computational Electromagnetics (ICCEM), 2019: 1–3.
- [31] Yi X H, Wu T, Wang Y, et al. Sensitivity modeling of an RFID-Based strain-sensing antenna with dielectric constant change[J]. *IEEE Sens J*, 2015, **15**(11): 6147–6155.
- [32] Amin E M, Bhuiyan S, Karmakar N, et al. A novel EM barcode for humidity sensing[C]//2013 IEEE International Conference on RFID (RFID), 2013: 82–87.
- [33] Jun J, Oh J, Shin D H, et al. Wireless, Room temperature volatile organic compound sensor based on polypyrrole nanoparticle immobilized ultrahigh frequency radio frequency identification Tag[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(48): 33139–33147.
- [34] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. *Carbon*, 2005, **43**(8): 1731–1742.
- [35] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, et al. Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(23): 2430–2435.
- [36] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
- [37] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, **427**(6974): 523–527.
- [38] You R, Liu Y Q, Hao Y L, et al. Laser fabrication of graphene-based flexible electronics[J]. *Adv Mater*, 2020, **32**(15): 1901981.
- [39] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(9): 652–655.
- [40] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, et al. Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device[J]. *Carbon*, 2012, **50**(4): 1667–1673.
- [41] Muley S V, Ravindra N M. Thermoelectric properties of pristine and doped graphene nanosheets and graphene nanoribbons: Part I[J]. *JOM*, 2016, **68**(6): 1653–1659.

作者简介



张嘉琪 (1995-), 女, 博士研究生, 主要从事智能传感器的研究。

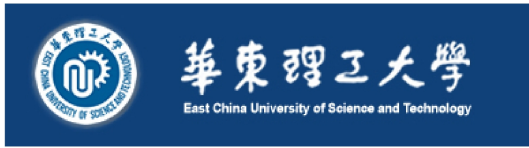
E-mail: jqzhang1995@163.com



【通信作者】高阳 (1983-), 男, 博士, 教授, 主要从事激光微纳制造及传感器的研究。

E-mail: yanggao@ecust.edu.cn

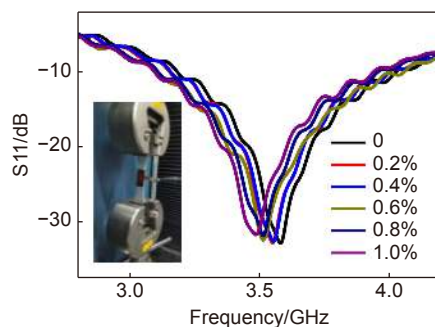
团队介绍



作者所在团队为华东理工大学承压系统与安全教育部重点实验室。实验室依据多学科交叉的特点和学校的化工特色与优势，瞄准承压装备及系统安全科学与技术的前沿，以现代过程工艺装备及其处理的物质为对象，研究故障萌生、演化并最终导致灾难性事故的规律，提出承压装备设计、制造及运行安全保障的科学方法，把承压装备材料—结构一体化安全理论与技术、承压装备的安全设计与制造、承压装备与系统健康诊断和安全控制作为主攻方向，体现了国家中长期科技发展战略的要求，对于促进我国国民经济与社会可持续发展、保障安全生产和社会安全以及和谐社会建设具有十分重要的意义。相关研究成果获得多项国家级、省部级奖励。

Laser direct writing of flexible antenna sensor for strain and humidity sensing

Zhang Jiaqi¹, Gao Yang^{1,2*}, Li Chun¹, Ju Kuan¹,
Tan Jianping¹, Ding Yanyan³, Xuan Fuzhen¹



The response of antenna sensor for measuring the strain of metal sample.

Overview: Laser direct writing (LDW) is a highly efficient and scalable method to prepare flexible electronic devices. The LDW can obtain the electronics devices by simple operation processes, which has been applied on energy storage devices, stress/strain sensors, gas sensors etc. During the LDW process, the laser works as a heat source to directly generate porous carbon on flexible substrates. In this study, LDW is developed to fabricate flexible antenna-based sensors on polyimide (PI) film. PI is a type of polymer with imide groups as its characteristic structure, which possesses excellent dielectric properties and is applied as the functional materials in many fields. The carbonized PI has good conductivity and great adhesion to the substrate, which could be used as the active material for antenna. Antenna is the component used to transmit and emit electromagnetic waves, and its performance is mainly determined by its structure and material. The variation of environmental conditions such as humidity and temperature as well as the applied strain will lead to the changes of the resonant frequency, reflection coefficient and other electromagnetic parameters of antenna. Currently, antenna-based sensors are typically fabricated by lithography or printing technology, which is either complicated or time-consuming. The resonance frequency of the LDW-generated antenna sensor changes upon the variation of applied strain and environmental humidity. The carbonized polyimide presents porous and stacked carbon structures. In addition, the electrical properties of carbonized PI are excellent with the resistivity of about $2.4 \Omega \cdot \text{cm}$. The carbonized PI is a good candidate for antenna sensor because of the structures and the electrical properties, which facilitate strain sensing and make the antenna have low loss, respectively. The sensitivities of the devices in response to applied strain and humidity are $-8.943 \text{ kHz}/\mu\epsilon$ and $-6.45 \text{ MHz}/\text{RH}\%$, respectively. In addition, the proposed antenna sensor can resist the temperature interference, and the performance of the antenna sensor hardly changes under different room temperatures from $25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Furthermore, in order to demonstrate the stability of the LDW-generated antenna sensor, we measured the performance of antenna sensor after 1 month and 4 months. The sensitivity and the resonance frequency of antenna sensor have almost no change. As for the repeatability of LDW-generated antenna, we repeated the fabrication processes under the same laser power and laser speed, the experiment results show that the antenna sensors have the excellent repeatability because the sensitivity and the resonance frequency of antenna sensors are almost identical. Overall, the flexible antenna sensor prepared by the LDW provides a new possibility for the application of structural health monitoring.

Zhang J Q, Gao Y, Li C, et al. Laser direct writing of flexible antenna sensor for strain and humidity sensing[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(1): 210316; DOI: [10.12086/oe.2022.210316](https://doi.org/10.12086/oe.2022.210316)

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (2020YFB2008500), National Natural Science Foundation of China (51705154, 51835003, 61804054), and the Open Project Program of Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (2020WNL0KF007)

¹School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; ²Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China; ³Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong 999077, China

* E-mail: yanggao@ecust.edu.cn