

DOI: <https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.2.229964>

УДК 621.3

В.А. Лапшуда, В.М. Коваль*
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна
*corresponding author: v.m.koval@kpi.ua

ГНУЧКА ТА БІОРОЗКЛАДНА СЕНСОРИКА: МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ПРИЛАДИ НА ЇЇ ОСНОВІ

Проблематика. Для виготовлення приладів гнучкої електроніки, зокрема сенсорів, використовують багато матеріалів і технологій, тому актуальним є огляд матеріалів і технологій виготовлення гнучких сенсорів, які б за величиною чутливості не поступалися їх твердотілим аналогам. До того ж у більшості сучасних технологій гнучкої електроніки використовують синтетичні полімери, виробництво яких забруднює довкілля та які потребують утилізації наприкінці терміну служби. Тому існує проблема пошуку екологічно дружнього матеріалу, альтернативного синтетичним полімерам.

Мета дослідження. Визначити конструктивно-технологічні особливості виготовлення та застосування гнучких і біорозкладних електронних сенсорів.

Методика реалізації. Аналіз, класифікація та порівняння матеріалів і технологій виготовлення гнучких сенсорів, які б за величиною чутливості не поступалися їх твердотілим аналогам. Зіставлення технологій та основних характеристик гнучких сенсорів, виготовлених на основі синтетичних і біорозкладних матеріалів.

Результати дослідження. Визначено конструктивно-технологічні особливості виготовлення та застосування гнучких електронних сенсорів у порівнянні з їх твердотілими аналогами. Встановлено три групи матеріалів підкладок, які можна використовувати для синтезу гнучких сенсорів; проаналізовано їхні робочі характеристики. Зіставлено технології виготовлення гнучких електронних сенсорів з погляду екологічності, економічності та технологічності.

Висновки. Найбільш перспективним біорозкладним матеріалом, на основі якого можна створити гнучкий сенсор, є nanoцелюлоза. Перспективними є різні типи друку як технології виготовлення такого пристрою, оскільки вони недорогі та можуть забезпечити високу продуктивність виробництва. На основі одержаних результатів можна вдосконалювати наявні та розробляти нові методи створення приладів гнучкої електроніки, що не потребують утилізації.

Ключові слова: гнучка сенсорика; біорозкладна електроніка; nanoцелюлоза.

Вступ

Протягом останніх десятиліть у суспільстві зростає інтерес до гнучких електронних пристроїв, які мають унікальні механічні властивості, а саме: здатність до деформації, скручування, повного згинання чи навіть розтягнення, чого традиційна твердотіла електроніка забезпечити не може. Завдяки таким властивостям пристрої гнучкої електроніки можуть набувати різних форм, повторюючи форму поверхні, на яку їх монтують, або ж заповнюючи вільний простір у тісному корпусі, даючи змогу виготовляти корпуси з мінімально можливими розмірами. Перспективною сферою застосування пристроїв гнучкої електроніки є портативні пристрої моніторингу здоров'я людини, системи віддаленого спостереження за пацієнтом і віддаленої діагностики захворювань.

Особливістю пристроїв гнучкої електроніки є використання в них полімерних матеріалів, для яких (окрім ультратонкого кремнію) немож-

ливі стандартні високотемпературні технологічні процеси традиційної електроніки. Тож поява нових типів матеріалів, які можна використовувати для низькотемпературних технологічних процесів, сприяє розвитку гнучкої електроніки.

Важливим напрямом досліджень у галузі гнучкої електроніки є вивчення природних біорозкладних полімерних матеріалів для виготовлення елементів гнучкої електроніки. **Біорозкладний (biodegradable)** матеріал – це матеріал, який здатний розкладатися внаслідок дії мікроорганізмів без забруднення довкілля. Використання таких матеріалів для виготовлення електронних приладів може значно спростити процес їх утилізації, а також скоротити токсичні відходи, що не розкладаються в природних умовах самостійно (різні види пластику, синтетичні полімери, арсенід галію тощо). Однак недоліком біорозкладних матеріалів є недовговічність у порівнянні з синтетичними полімерами, а також нестійкість до води.

Постановка задачі

Визначити конструктивно-технологічні особливості виготовлення та застосування гнучких і біорозкладних електронних сенсорів у порівнянні з їхніми твердотілими аналогами.

Матеріали для виготовлення гнучких сенсорів

Останнім часом з'являється багато розробок у галузі гнучкої електроніки та гнучкої сенсорики зокрема. Як видно з рис. 1, відбулося десятикратне зростання кількості публікацій за останні 20 років (за запитом “гнучкі сенсорі” (“flexible sensors”) в одній із найбільших онлайн баз даних наукової періодици “ScienceDirect” [1]). Збільшення публікацій викликано не лише перспективами застосування пристроїв гнучкої електроніки, а й бурхливим розвитком нових типів матеріалів, які можна використовувати для виготовлення цих пристроїв. Це не лише матеріали, призначені для виготовлення підкладок

пристроїв гнучкої електроніки, а й матеріали функціональних шарів.

Матеріали для виготовлення підкладок гнучких сенсорів. Їх можна розділити на три групи: неорганічні матеріали, органічні синтетичні полімери та органічні природні полімери.

До неорганічних гнучких підкладок належить ультратонкий кремній – монокристалічний кремній із товщиною менш як 100 мкм. За такої товщини кремнієва пластина може згинатися без ризику зламу. Мінімальна товщина кремнієвої пластини, яку вдалося отримати, становить 20 мкм і 35 мкм [2, 3]. Перевагою такого матеріалу є його сумісність зі стандартною інтегральною технологією виготовлення електроніки. Так, було створено інтегральні мікросхеми (ІМС) на основі ультратонкого кремнію завтовшки 20 мкм. Також ультратонкий кремній можна розміщувати на поверхні полімерних плівок [4], що дає змогу одержати гнучку друковану плату зі змонтованими сенсорами та кремнієвими ІМС, які обробляють дані з цих сенсорів.

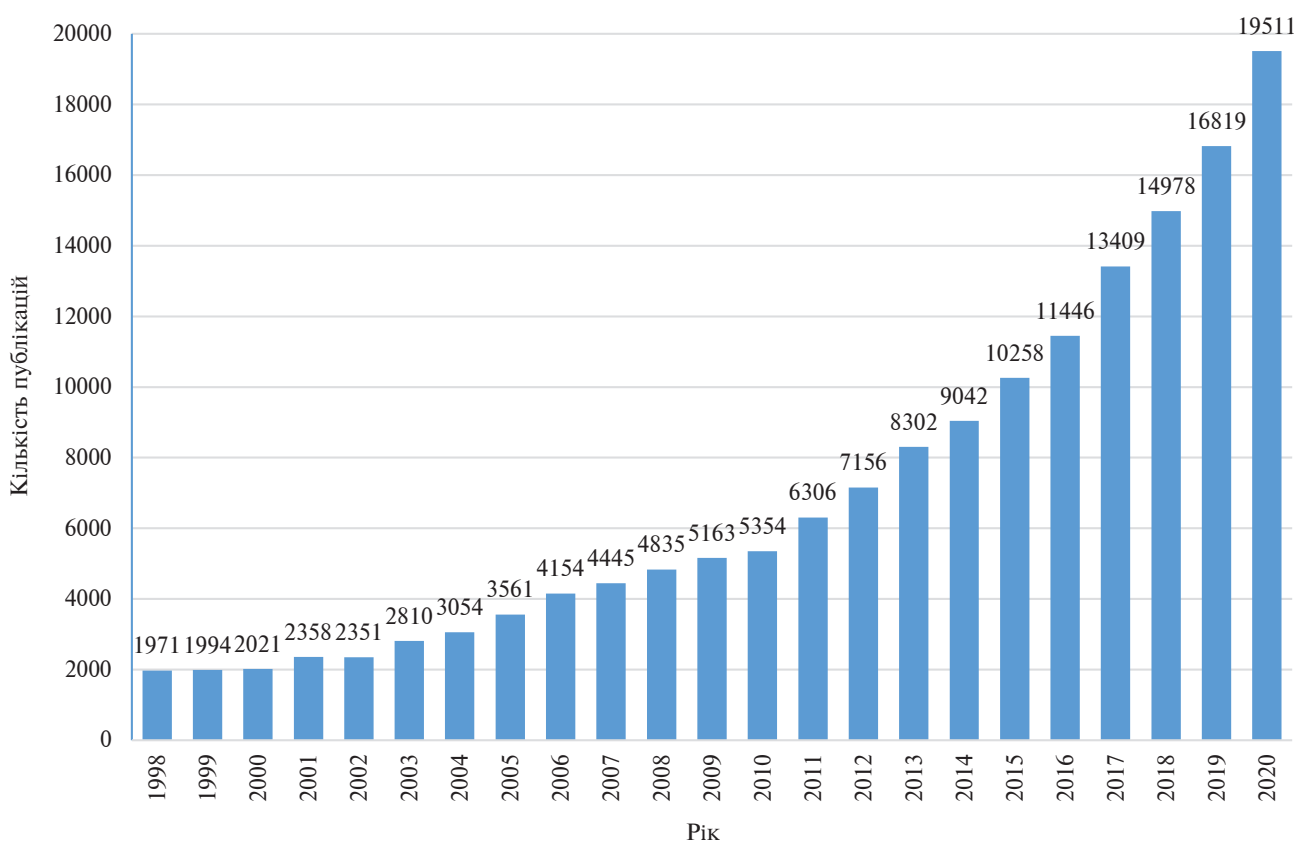


Рис. 1. Статистика публікацій щодо гнучких сенсорів (згідно з базою даних “ScienceDirect” [1])

Синтетичні полімерні плівки, що є найпоширенішим матеріалом для виготовлення гнучкої підкладки, також використовують як підкладки для гнучких сенсорів. Існує багато різновидів синтетичних полімерів, що відрізняються механічними, тепловими чи електричними властивостями, що важливо для різних застосунків. До них належать PI (поліілід), PA (поліамід), PET (поліетилентерефталат), PEN (поліетилен нафталат), PDMS (полідиметилсилоксан) [4–8] тощо. Перевагами цих матеріалів є їхня стійкість до впливів довкілля та відносно низька вартість. Деякі зі вказаних матеріалів, наприклад PDMS, можуть розтягуватися.

Перспективним є використання полімерних плівок для створення зручних систем моніторингу та віддаленої діагностики здоров'я людини [9]. Однак стійкість синтетичних полімерів може призводити до забруднення довкілля, оскільки в природних умовах вони не розкладаються, а отже, нагромаджуються як сміття.

Особливістю природних полімерних матеріалів є здатність розкладатися за природних умов і не спричиняти забруднення довкілля. До цих матеріалів належать: папір [10, 11], CNF (волоконна нанощелюлоза), CNC (кристалічна нанощелюлоза) [12] та BNC (бактеріальна нанощелюлоза) [13].

Матеріали для виготовлення функціональних шарів гнучких сенсорів. Залежно від типу сенсора для побудови функціональних шарів застосовують провідникові, напівпровідникові чи металеві матеріали.

Для виготовлення провідних функціональних шарів можна використовувати:

- чисті металеві товсті чи тонкі плівки (Al, Cu, Ti, Ag, Au, Pt) [9, 14, 15];
- металеву фольгу, яку клеять на гнучку поверхню [5];
- провідні оксиди металів (AZO (оксид цинку, легований алюмінієм), GZO (оксид цинку, легований галієм), IZO (оксид цинку, легований індієм), ITO (оксид індія-олова), TiO_2 тощо) [8, 9];
- провідні полімери (суміш полімерів PEDOT:PSS [8, 9, 17–21], композити: полімер-напорошки чи полімер-нанодропи [8, 22–26]).

У гнучкій електроніці також широко використовують провідні чорнила та пасти на основі:

- металевих наночастинок і нанодропи [7, 8];
- вуглецевих нанотрубок [7, 8];
- графену [8, 9].

Чорнила складаються з наповнювача та розчинника, необхідного для перенесення матеріалу

наповнювача на поверхню підкладки. Як розчинник найчастіше використовують воду та етиловий спирт.

Матеріалами для виготовлення напівпровідникових шарів є:

- монокристалічні напівпровідникові ультратонкі пластини (Si, SiC, GaAS, GaN, Ge тощо) з готовими функціональними вузлами на поверхні гнучкої підкладки [3, 4];
- органічні напівпровідники [7, 8, 27],
- напівпровідникові оксиди металів (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3) [9].

Діелектрики в гнучких сенсорах використовують для ізоляції функціональних шарів між собою чи для пасивації готового пристрою. Як діелектричні матеріали можна використовувати:

- оксиди металів (Al_2O_3) [6];
- полімерні плівки (приміром, парилен) [11].

Технології виготовлення функціональних шарів для гнучких сенсорів

Технології виготовлення функціональних шарів на поверхні гнучких підкладок можна розділити на дві групи: стандартні технології осадження із газової та рідкої фази (високочастотне магнетронне розпилення [2, 14, 22], атомно-шарове осадження [6], вакуумне покриття полімерами [11], золь-гель технологія, гальванізація [29], гідротермальне вирощування [28, 30]) та технології друку функціонального шару на поверхні підкладки.

Перевагою технологій друку, порівняно з традиційними технологіями твердотілої електроніки, є менша кількість технологічних операцій, необхідних для створення функціонального шару. Там, де за технологіями твердотілої електроніки необхідно створювати матеріал функціонального шару осадженням, епітаксією, дифузією тощо з подальшою фотолітографією, можна відразу надрукувати функціональний шар необхідної топології на поверхні підкладки [8, 9].

Однак технології друку мають особливі вимоги до матеріалів підкладки та матеріалів чорнил, їхніх реологічних, механічних і міжфазних параметрів. Ці вимоги залежать від обраної технології друку [8, 9].

Нині існують такі види друку, доступні для виготовлення гнучкої електроніки: безконтактні (струменевий, аерозольний і електрогідродинамічний струменевий друк) і контактні (трафаретний, глибокий, флексографічний і рулонний друк). Також за використання рідких матеріалів виготовлення функціональних шарів для нане-

сення матеріалу можна застосовувати, окрім друку, й покриття центрифугуванням і зануренням [10].

Безконтактний друк – це технологія, у якій непотрібно попередньо готувати трафарети, що прилягають до поверхні підкладки, для створення на ній малюнка (топології) функціонального шару. У цій технології друкувальна голівка переміщається над полем для друку та за допомогою комп'ютерного керування наносить чорнило лише в необхідних місцях для формування топології функціонального шару. Ця технологія, залежно від матеріалу, яким виконують друк, поділяється на три види [8, 9].

Найбільш поширеним видом безконтактного друку є струменевий, який використовують у всіх струменевих принтерах. Друкувальна голівка містить камеру, в яку подають чорнила, з одного боку, та сопло з іншого. Елементом, який витісняє чорнила, є нагрівач або п'єзоелемент. У момент, коли сопло знаходиться над місцем, де має бути нанесена фарба на нагрівальний елемент або п'єзоелемент, подається сигнал, унаслідок чого нагрівальний елемент розігріває фарбу та формує парову бульбашку, що виштовхує краплю фарби через сопло. Якщо п'єзоелемент є активатором, то через зворотний п'єзоэффект його об'єм збільшується, і він виштовхує мікроскопічну краплю чорнил через сопло [8, 9, 32].

Ще одним видом безконтактного друку є аерозольний струменевий. Його відмінність від струменевого друку полягає в тому, що замість мікроскопічних крапель використовують спрямований аерозольний струмінь із фарби. Під час друку із сопла вилітають краплі фарби розміром 1–5 мкм. Перевагою цього методу друку, порівняно зі струменевим, є більша роздільна здатність (до 5 мкм) [8, 9].

Третім видом безконтактного друку є електрогідродинамічний струменевий, у якому за допомогою електричного поля створюється потік чорнила від сопла до поверхні підкладки. Значною перевагою цієї технології є більша роздільна здатність, порівняно з попередніми методами. Проблема полягає в тому, що чим меншим є діаметр сопла, тим складніше продавлювати через нього фарбу. У принтерах, які працюють на цій технології, поверхневий натяг фарби долають за допомогою електричного поля, що й дає йому змогу продавлювати фарбу через сопла діаметром 240–300 нм, забезпечуючи надвисоку роздільну здатність [8, 9].

Іншою великою групою технологій друку є реплікаційний (ударний) друк. На відміну від струменевих видів друку, які керуються комп'юте-

ром та можуть друкувати будь-які зображення за допомогою програм, ці методи потребують спеціальних трафаретів, за допомогою яких зображення функціонального шару переносять на підкладку [8, 9].

Принцип трафаретного друку полягає в нанесенні зображення функціонального шару на жорсткі та гнучкі підкладки. Фарбу наносять за допомогою ракельного преса через трафарет, виготовлений із нейлонової чи металеві сітки. Фарби для цієї технології друку є густими та подібними до пасти. Ця технологія має низьку вартість, а пасти для друку можуть містити мікрочастинки різних матеріалів [8, 9].

За технології глибокого друку фарба наноситься за допомогою валика. Зображення відбитка вигравіювано на поверхні валика. Для виконання друку валик занурюється у фарбу та переносить її на підкладку [8, 9].

Флексографічний друк відрізняється від глибокого друку тим, що в ньому використовується м'який валик. Тому такий друк можливий як на твердих, так і на гнучких і м'яких поверхнях [8, 9].

Технологія рулонного друку полягає в тому, що зображення функціонального шару розміщують на поверхні друкувального ролика. Функціональний шар формується перенесенням фарби з рулону на підкладку. Усі описані вище методи реплікаційного друку можна реалізувати на основі рулонного друку. Він є найпопулярнішим кандидатом для масового виготовлення гнучкої електроніки в майбутньому через свою дешевизну та високу продуктивність [8, 9].

Типи гнучких сенсорів

Гнучка сенсорика є частиною гнучкої електроніки, що використовує такі ж функціональні елементи для побудови електричних схем, що й традиційна твердотіла електроніка. Тому для створення елементів гнучкої сенсорики можна використовувати стандартні елементи: тонкоплівкові резистори, тонкоплівкові конденсатори, зокрема зі зустрічно-штиревою гребінкою (ЗШГ), тонкоплівкові транзистори та діоди тощо. Також можна застосовувати різні генератори напруги, наприклад, сонячні елементи, п'єзоелектричні та трибоелектричні генератори. Поряд із традиційною електронікою можливе використання електродів або зондів, які занурюють у досліджувану речовину.

Оскільки для виготовлення пристроїв гнучкої електроніки використовують такі ж елементи,

що й для пристроїв традиційної електроніки, вони матимуть подібну конструкцію. Однак через різні механічні параметри гнучкої та твердотілої електроніки існують сенсори, які можливо виготовити тільки як гнучкі, або ж тільки як жорсткі конструкції. Можна говорити про створення таких типів гнучких сенсорів: вологи, температури, механічних напружень, освітленості та хемосенсорів.

Гнучкі сенсори вологи. За принципом роботи такі сенсори можуть бути як ємнісними [11, 31, 32] так і резистивними [22, 28]. Найчастіше такі сенсори виготовляють як ЗШГ, розміщену на гнучкій підкладці (папір [11], PET [22], PI [28, 31] тощо), і покрити вологочутливу плівку (CAB [11], Pt/PTs/RGO [22], GO (оксид графену) [31], TiO₂ [28], CNC [32], CNC-GO [32] тощо). Принцип роботи таких сенсорів полягає в зміні електрофізичних параметрів чутливого шару під дією вологи довкілля: чутливий матеріал адсорбує вологу з повітря (якщо вологість повітря зростає) чи десорбує вологу в повітря (за зменшення вологості повітря). Водночас змінюються параметри ЗШГ, на яку нанесено вологочутливий шар. Вимірювальна схема обраховує ємність або імпеданс ЗШГ і згідно з проградуєваною шкалою визначає виміряну вологість повітря. Відповідно до [11, 22, 28, 31, 33] ЗШГ має подібну форму для всіх зразків, однак відрізняється розмірами. На рис. 2 схематично зображено ЗШГ і вертикальну будову сенсорів цього типу.

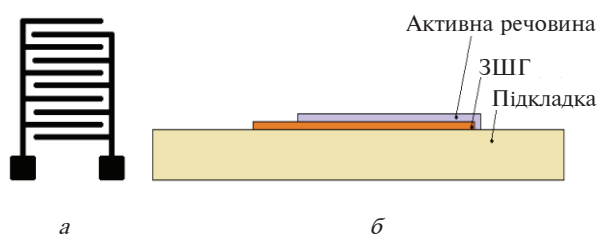


Рис. 2. Типова форма зустрічно-штирьової гребінки (а) та вертикальна структура типового сенсора вологи (б)

Робочі параметри розроблених гнучких сенсорів вологи зведено в табл. 1, де показано, що чутливість і час відгуку цих пристроїв не поступаються їх твердотілим аналогам.

Таблиця 1. Характеристики гнучких сенсорів вологи

Матеріал підкладки	Матеріал чутливого шару	Робочий діапазон	Чутливість	Час відгуку	Джерело
PET	Pt/PTs/RGO	10–90 %	-2499 % RH ⁻¹	73 с	[22]
PI	GO	10–90 %	66.6 % RH ⁻¹	15,8 с	[31]
PI	TiO ₂	20–95 %	-485 % RH ⁻¹	20 с	[28]

Гнучкі сенсори температури. Більшість досліджених сенсорів температури працюють на принципі зміни опору провідника за зміни його температури, тобто є терморезисторами. Їх виготовляють як із провідникових, так і з напівпровідникових матеріалів [9]. Конструктивно такі сенсори виготовляють у формі змійки з провідного матеріалу (рис. 4, а), нанесеної на поверхню гнучкої підкладки (PI [5, 35], папір [10, 11], PEN [17, 36], силіконову гуму [34], PET [36]) [5, 11, 35] чи подібними до суцільної плівки (рис. 4, б), по краях якої розташовані електроди [10, 17, 34, 36]. Також можна формувати вимірювальний міст із терморезисторів із різними показниками чутливості, або, як у роботах [17, 36], використовувати резистори з позитивною та негативною температурною чутливістю. Якщо матеріал чутливої структури реагує не лише на зміну температури, або ж підкладка змінює свої електрофізичні параметри під дією довкілля, то можна наносити шар пасивації для підвищення стабільності сенсора, як у дослідженні [11].

Іншим типом гнучких сенсорів температури є термопарні сенсори, що працюють на основі ефекту Зеебека. Конструктивно термопарні сенсори є тонкоплівковою термопарою, виконаною на поверхні гнучкої підкладки (рис. 3, в) [9, 15, 37].

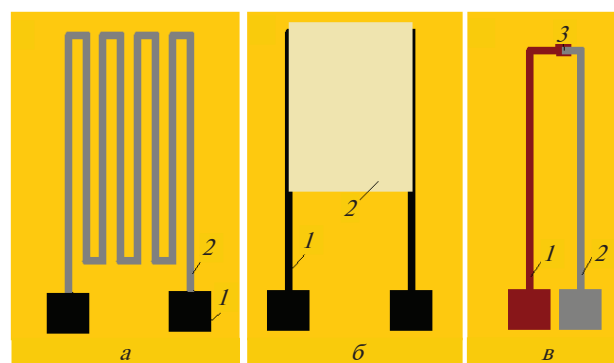


Рис. 3. Терморезистор, виготовлений у формі змійки (а), де 1 – матеріал контактів, 2 – термочутливий шар; терморезистор, виготовлений у формі смужки (б), де 1 – матеріал контактів, 2 – термочутливий шар; тонкоплівкова термопара (в), де 1 – метал, 2 – метал, 3 – гарячий контакт термопари

У табл. 2 наведено робочі параметри розроблених гнучких сенсорів температури, де показано, що терморезистивні сенсори використовують для вимірювання температур до 70 °С. Дещо вищі робочі температури (до 200 °С) можуть бути вимірянні гнучкими термопарними сенсорами. Зазначені обмеження робочого температурного діапазону даних приладів пов'язані з деформацією гнучких підкладок.

Гнучкі сенсори механічних напружень.

До гнучких сенсорів механічних напружень належать сенсори тиску, деформації, вібрації та дотику. Сенсори механічних полів за їх принципом роботи можна розділити на чотири групи: п'єзоелектричні, трибоелектричні, п'єзоємнісні та тензорезистивні (п'єзорезистивні) [9].

В основу роботи п'єзоелектричних сенсорів механічних напружень покладено прямиї п'єзоэффект, тобто поляризацію нецентросиметричного діелектрика під дією механічного напруження, внаслідок чого на обкладинках конденсатора, виготовленого з цього матеріалу, виникає потенціал [38].

Сенсор виготовляють, наносячи тонку п'єзоелектричну плівку (BaTiO₃, PVDF, P(VDF-TrFE), GaPO₄, SiC, GaN тощо, – залежно від призначення) на поверхню гнучкої підкладки (PI [39], ультратонкий кремній [2] тощо). Електроди можуть бути нанесені як з обох сторін чутливого шару [2, 18, 23, 40], так і з однієї як ЗШГ [39]. Також під час виготовлення електродів як матриці можна отримати сенсор, який визначає локалізацію прикладання механічної сили до сенсора [41]. До того ж п'єзоелектричні сенсори можна використовувати як джерело енергії, оскільки вони генерують електричні сигнали [39, 41].

В основі роботи трибоелектричних сенсорів механічних напружень є поява електричного за-

ряду в матеріалі через тертя. В окремих випадках трибоелектричний ефект може доповнюватися п'єзоелектричним і піроелектричним ефектами [19] через виникнення механічних напружень і можливості нагріву поверхні під час тертя чи під дією зовнішніх чинників.

Конструктивно трибоелектричні сенсори механічних полів виконують як тонкоплівкові шари, що під час дотику чи тертя генерують електричний заряд на своїй поверхні (MXene-PDMS, поліуретан – каптон (PI), PET-PDMS тощо) [25, 43, 44]. Аналогічно до п'єзоелектричних сенсорів можна формувати матрицю сенсорів для визначення локалізації прикладання сили [19, 42]. Їх також можна використовувати як генератори енергії, зокрема на основі сенсорів цього типу будують TENG (тензоелектричні наногенератори) [24, 25, 42].

В основу роботи п'єзоємнісних сенсорів механічних полів покладено явище залежності електричної ємності конденсатора від товщини діелектрика, що лежить між його обкладинками [9, 45]. Конструктивно такі сенсори виготовляють із гнучких або здатних розтягуватися електродів, між якими розташований м'який діелектрик, здатний розтягуватися [9, 46]. Під час прикладання сили до такого сенсора відстань між електродами чи їх фізичні розміри змінюються, тож змінюється і ємність сенсора згідно з формулою (1):

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

де S – площа електродів, d – відстань між електродами, ε – відносна діелектрична проникність матеріалу діелектрика, ε_0 – діелектрична проникність вакууму [9, 45].

Таблиця 2. Характеристики гнучких сенсорів температури

Матеріал підкладки	Матеріал чутливого шару	Робочий діапазон	Чутливість	Джерело
PI	LIG	22–58 °С	$-6,67 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[5]
Папір	PEDOT:PSS	25–55 °С	$-625 \text{ Ом}/^\circ\text{C}$	[10]
Папір	Ag	-20–60 °С	$-0,0011 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[11]
PEN	PEDOT:PSS-DMSO	20–70 °С	$-0,0025 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[17]
PEN	Наночастинки карбону	20–70 °С	$0,0022 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[17]
Силіконова гума	Графіт/PEO/PVDF	34–42 °С	$-0,1125 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[34]
PI	Ag	20–60 °С	$-0,00219 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	[35]
PI	CuNi/Cu	45–90 °С	$40 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$	[15, 37]
PI	In ₂ O ₃ /Pt	10–193 °С	$204,35 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$	[37]

В основі роботи тензорезистивних сенсорів механічних напружень є тензоефект – зміна електричного опору матеріалу, до якого прикладено механічне напруження. Розтягування чи згинання сенсора призводить до зміни його геометричних параметрів, а відтак й електричного опору. Відносну зміну опору провідника, спричинену його розтягуванням, покажемо виразом (2):

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu)\varepsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho}, \quad (2)$$

де ν – відношення Пуассона, ε – коефіцієнт деформації. Чутливість до деформації визначимо за формулою (3):

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0\varepsilon} \quad (3)$$

де $\Delta R = \frac{R}{R_0}$ – зміна опору за деформації, R_0 – початковий опір, ε – коефіцієнт деформації [9, 20].

Сенсори на основі тензоефекту можна виготовляти з металів [9], провідних полімерів (TER/PEDOT:PSS [22], PEDOT:PSS/PVA [20], PEDOT:PSS/PI [21] тощо) та композитів полімерів із наночастинками (CNT/PDMS, AgNW/PDMS, CWCNT/PEDOT:PSS тощо) [9] як резистори різних форм.

Гнучкі сенсори освітленості. Вони можуть працювати на основі різних ефектів: фотопровідності (фоторезистори) [26, 29], зміни вольт-амперної характеристики фототранзистора чи фотодіода [27, 47–52] та генерації електричних зарядів під дією світлового випромінювання (сонячний елемент) [52]. Щоб створити фотосенсори, використовують перилен/графен [26], ZnO/NCPF [27], ZnO/Pani [48] тощо.

Гнучкі хемосенсори. Їх використовують для вимірювання наявності чи концентрації газів у повітрі, а також іонів або окремих продуктів життєдіяльності організму в біологічних рідинах [9]. Гнучкі сенсори газів зазвичай є гнучким резистивним елементом, який виявляє залежність опору до концентрації певного газу в довкіллі [53–61]. Нині створено низку гнучких газових сенсорів, здатних реєструвати з достатньою чутливістю водень, вуглекислий газ, чадний газ, оксиди азоту, сірководень й аміак (табл. 3).

Таблиця 3. Гнучкі газові сенсори

Матеріал підкладки	Матеріал чутливого шару	Газ	Відгук $\Delta R/\Delta C$	Джерело
PI	Pd – тонка плівка	H ₂	16 %/ 10 %	[14]
PI	WS ₂	CO	40 %/ 50 ppm	[53]
PEI	EB-Pan/ PVA	CO ₂	30 %/ 5000 ppm	[54]
BoPET	PCDTBT	NO	80 %/ 100 ppm	[55]
PI	MXene/ ZnO	NO ₂	50 %/ 100 ppm	[56]
Нейлонове нановолокно	GO	NO ₂	13 %/ 8 ppm	[57]
PI	PANI/ Ti ₃ C ₂ Tx	NH ₃	400 %/ 50 ppm	[58]
PI	PANI/ SrGe ₄ O ₉	NH ₃	210 %/ 10 ppm	[59]
PET	SnO ₂ /RGO/ PANI	H ₂ S	75 %/ 5ppm	[60]

Також розробляють сенсори наявності йонів Na⁺, Cl⁻, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, рівня pH, глюкози та сечової кислоти в фізіологічних рідинах, що можуть використовуватися для аналізу слини, сечі, поту [9, 61]. Отже, на основі описаних вище сенсорів можна побудувати комплексні сенсорні системи моніторингу та віддаленої діагностики здоров'я пацієнта, а також віддаленого моніторингу процесу реабілітації пацієнта [9].

Біорозкладні сенсори

Біорозкладними можна вважати сенсори, що частково чи повністю складаються з біорозкладних матеріалів. Нині активно вивчають біорозкладні матеріали, придатні для виробництва таких сенсорів.

Найбільш досліджуваними серед них є плівки різновидів nanoцелюлози (CNC – кристалічна nanoцелюлоза, CNF – волоконна nanoцелюлоза, BNC – бактеріальна nanoцелюлоза) [12, 13, 63]. Nanoцелюлозу можна виготовляти з деревини або одно- та багаторічних рослин (солома пшениці, міскантус, очерет тощо) [62]. Проте здатність розкладатися у природних умовах водночас є недоліком з погляду довговічності. Як папір, так і плівки nanoцелюлози (CNF, CNC) є нестійкими до води, тому потребують захисного покриття. Водночас після нанесення на біорозкладні плівки захисного покриття

(наприклад, парилену) стабільність їхніх характеристик значно покращується, зберігаючи біорозкладні властивості [12].

До інших біорозкладних матеріалів для використання у виробництві електроніки належать папір, хітин [64], РВАТ, PLA [65], мигдалева камедь [66].

Із nanoцелюлози виготовляють плівки, прозорість яких може досягати 70 %, модуль Юнга – до 11,45 ГПа, а міцність на розрив сягає 42,3 МПа [69, 70]. Зазвичай плівки nanoцелюлози пропонують використовувати як підкладку для виготовлення гнучкої електроніки [12, 63, 69], однак їх можна застосовувати як чутливий шар [62, 70–72]. Для покращення чи надання нових характеристик плівкам nanoцелюлози її можна покривати полімерними матеріалами [12, 63, 64] чи використовувати для створення композитних матеріалів із полімерами, наночастинками металів, вуглещевими нанотрубками тощо [4, 72].

На основі nanoцелюлози було створено сенсори вологи [62, 69, 72], температури, механічних напружень [63, 69], хемо- та біосенсори, чутливі як до органічних сполук, так і до йонів металів [63, 64], сенсори рН [63, 64] тощо.

Більшість створених на основі nanoцелюлози сенсорів – це сенсори вологи резистивного чи ємнісного типу. Конструктивно ємнісний сенсор вологи виготовлений із ЗШГ на підкладці, на яку нанесено нанокомпозит нанокристалічна целюлоза/оксид графену (CNC/GO). Сенсор характеризує зміна ємності на чотири порядки в межах робочого діапазону відносної вологості 30–80 % [34].

Резистивний сенсор вологи виготовляють на основі композиту PVA/CNF/rGO [73]. Цей сенсор характеризується відгуком в 5 МОм у межах робочого діапазону відносної вологості 40–95%.

Також розроблено описаний у роботі [70] сенсор вологості, побудований на основі кварцового резонатора, на поверхню якого наносять шар вологочутливої речовини. За зміни вологості повітря змінюється й маса активної речовини, що впливає на зсув резонансної частоти пропорційно вологості повітря.

Як матеріал для створення сенсорів можна використовувати папір [11]. На відміну від попередніх прикладів, де целюлозу використовували як чутливий матеріал, у цій роботі папір використано як підкладку, на яку нанесено чутливу структуру. Однак через здатність паперу поглинати воду із довкілля погіршуються механічні й електричні характеристики таких сенсорів.

У роботі [74] описано сенсор вологи на основі целюлозного паперу, вкритого графеном. Як контакти використано дві ЗШГ, осаджені зверху на графен. Відгук сенсора оцінювали як відносну зміну опору у відсотках у межах робочого діапазону відносної вологості 5–90 %, і цей відгук досягав 290 %.

Окрім сенсорів вологи на основі паперу можливо виготовляти сенсори температури. Такі сенсори створено в роботах [10, 11, 17]. Чутливим матеріалом у сенсорах температури є провідниковий матеріал (Ag [11], PEDOT:PSS [17]). Також, на відміну від сенсорів вологи, сенсор температури можливо пасивувати для захисту від паразитного впливу вологи [11]. Так значно покращується лінійність роботи сенсора температури після пасивації (до 99,86 %). Температурна чутливість становила 658,5 Ом/°C, що в 14 разів більше, аніж для такого ж сенсора на полімерній підкладці (46,0 Ом/°C) для температурного діапазону 30–42 °C.

Також створено тензорезистивний сенсор механічних напружень на основі целюлозного паперу, вкритого графеном [74]. Як контакти було використано дві тонкі мідні шини, нанесені на ізоляційну гнучку плівку. Папір із графеновим покриттям був затиснутий між двома мідними електродами. Відгук сенсора оцінювали як відносну зміну опору у відсотках у межах механічного навантаження 0,1–2 Н, і він досягав 250 %. Розроблений сенсор може бути використаний як ефективний сенсор дотику в гнучкій біорозкладній електроніці.

Висновки

Здійснено огляд технологій створення матеріалів і структур, які використовують для виготовлення гнучких і біорозкладних сенсорів “зеленої” гнучкої електроніки. Аналіз розробок дав змогу визначити конструктивно-технологічні особливості виготовлення та застосування гнучких електронних сенсорів, порівняно з їх твердотілими аналогами.

Встановлено, що матеріалами, що їх використовують для виготовлення підкладок гнучких сенсорів, є неорганічні матеріали (ультратонкий кремній), органічні синтетичні полімери (PI, PA, PET, PEN, PDMS) та органічні природні полімери (різні види целюлози та nanoцелюлози). З погляду екологічності найбільш перспективним матеріалом, на поверхню якого можна створити гнучкий сенсор, є nanoцелюлоза. Також проаналізовано використання новітніх матеріалів як

чутливих сенсорних шарів: діелектричних полімерів, провідникових полімерів, нанопорошків і нанодротів металів, карбонових нанотрубок різних модифікацій, графену тощо. На основі даних матеріалів розроблено гнучкі сенсори різних фізичних величин (вологи, температури, механічних величин, газів, освітленості тощо), які за величиною чутливості не поступаються їх твердотілим аналогам.

Показано, що для гнучкої електроніки перспективною є технологія друку функціональних шарів на поверхні гнучкої підкладки, а для лабораторних досліджень найбільш ефективним є струменевий друк через відсутність трафаретів для проведення технологічних операцій. Для промислового виробництва ж більш придатною є технологія рулонного друку, яка попри необхідність трафарету, має високу продуктивність і дешевизну використання. Досить перспективною є технологія

електрогідродинамічного друку, що дає змогу отримувати значно вищу роздільну здатність друку.

На основі одержаних результатів можна вдосконалювати наявні та розробляти нові технологічні методи створення приладів гнучкої електроніки, що не потребують спеціальної утилізації. Отримані висновки не лише актуальні для зменшення екологічних загроз, а й окреслили перспективу створення гнучких мультипараметричних сенсорних систем стану людського організму в реальному часі, що матиме прикладне застосування в медицині, побуті, спорті та військовій галузі.

Напрямом подальших досліджень є розроблення технологічного маршруту виготовлення гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози та вивчення їх основних характеристик залежно від структури та механічних показників гнучкої підкладки.

References

- [1] *ScienceDirect* [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com>
- [2] S. Gupta *et al.*, "Ultra-thin silicon based piezoelectric capacitive tactile sensor," *Procedia Eng.*, vol. 168, pp. 662–665, 2016. doi:10.1016/j.proeng.2016.11.242
- [3] J. N. Burghartz *et al.*, "Ultra-thin chip technology and applications, a new paradigm in silicon technology," *Solid-State Electron.*, vol. 54, no. 9, pp. 818–829, 2010. doi: 10.1016/j.sse.2010.04.042
- [4] J. Van den Brand *et al.*, "Flexible and stretchable electronics for wearable health devices," *Solid-State Electron.*, vol. 113, pp. 116–120, 2015. doi: 10.1016/j.sse.2015.05.024
- [5] M. Marengo *et al.*, "Flexible temperature and flow sensor from laser-induced graphene," in *2017 IEEE Sensors*, 2017, doi: 10.1109/icsens.2017.8234429
- [6] Y. Zhang *et al.*, "Flexible transparent high-voltage diodes for energy management in wearable electronics," *Nano Energy*, vol. 40, pp. 289–299, 2017. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.025
- [7] K. Sakuma, *Flexible, Wearable, and Stretchable Electronics*. Boca Raton, United States : CRC Press, 2020. doi: 10.1201/9780429263941
- [8] R.W. Li and G. Liu, Eds., *Flexible and Stretchable Electronics: Materials, Designs, and Devices*. Boca Raton, United States : Jenny Stanford Publishing, 2019. doi: 10.1201/9780429058905
- [9] R. Samal and C.S. Rout, "Wearable and Flexible Sensors Based on 2D and Nanomaterials," in *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*, M. Hywel *et al.*, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 437–463. doi: 10.1016/b978-0-08-102577-2.00012-9
- [10] J-W. Lee *et al.*, "High sensitivity flexible paper temperature sensor and body-attachable patch for thermometers," *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 313, 2020. doi: 10.1016/j.sna.2020.112205
- [11] J. Courbat *et al.*, "Inkjet printing on paper for the realization of humidity and temperature sensors," in *16th Int. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems Conf.*, 2011, pp. 1356–1359.
- [12] Y.H. Jung *et al.*, "High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper," *Nature Commun.*, vol. 6, no. 1, 7170, 2015. doi:10.1038/ncomms8170
- [13] M. Jedrzejczak-Krzepkowska *et al.*, "Bacterial NanoCellulose Synthesis, Recent Findings," in *Bacterial Nanocellulose*. Amsterdam: Elsevier, 2017, pp. 19–46. doi: 10.1016/b978-0-444-63458-0.00002-0
- [14] S. Öztürk and N. Kılınç, "Pd thin films on flexible substrate for hydrogen sensor," *J. Alloys Compounds*, vol. 674, pp. 179–184, 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.042
- [15] Y.-Q. Tang *et al.*, "Thin film thermocouple fabrication and its application for real-time temperature measurement inside PEMFC," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 141, pp. 1152–1158, 2019. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.07.048
- [16] V. Pandey *et al.*, "Piezoresistive pressure sensor using nanocrystalline silicon thin film on flexible substrate," *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 316, p. 112372, 2020. doi:10.1016/j.sna.2020.112372
- [17] C. Bali *et al.*, "Fully inkjet-printed flexible temperature sensors based on carbon and PEDOT:PSS1," *Mater. Today: Proc.*, vol. 3, no. 3, pp. 739–745, 2016. doi: 10.1016/j.matpr.2016.02.005

- [18] Y. Yang *et al.*, “Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopamine-modified BaTiO₃/PVDF composite film for human motion monitoring,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 301, p. 111789, 2020. doi: 10.1016/j.sna.2019.111789
- [19] M. Ma *et al.*, “Self-powered flexible antibacterial tactile sensor based on triboelectric-piezoelectric-pyroelectric multi-effect coupling mechanism,” *Nano Energy*, vol. 66, p. 104105, 2019. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104105
- [20] V. Panwa and G. Anoop, “Flexible piezoresistive strain sensor based on optimized elastomer-electronic polymer blend,” *Meas.*, vol. 168, p. 108406, 2021. doi: 10.1016/j.measurement.2020.108406
- [21] X. Zhao *et al.*, “Flexible PEDOT:PSS/polyimide aerogels with linearly responsive and stable properties for piezoresistive sensor applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 395, p. 125115, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.125115
- [22] M.-S. Tsai *et al.*, “Fabrication of a highly sensitive flexible humidity sensor based on Pt/polythiophene/reduced graphene oxide ternary nanocomposite films using a simple one-pot method,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 324, p. 128728, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2020.128728
- [23] H.J. Kim and Y.J. Kim, “High performance flexible piezoelectric pressure sensor based on CNTs-doped 0–3 ceramic-epoxy nanocomposites,” *Mater. & Des.*, vol. 151, pp. 133–140, 2018. doi: 10.1016/j.matdes.2018.04.048
- [24] W. He *et al.*, “Flexible single-electrode triboelectric nanogenerators with MXene/PDMS composite film for biomechanical motion sensors,” *Nano Energy*, vol. 78, p. 105383, 2020. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105383
- [25] Y.-W. Cai *et al.*, “A flexible ultra-sensitive triboelectric tactile sensor of wrinkled PDMS/MXene composite films for E-skin,” *Nano Energy*, vol. 81, p. 105663, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105663
- [26] S. Ali *et al.*, “Flexible and passive photo sensor based on perylene/graphene composite,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 220, pp. 634–640, 2015. doi: 10.1016/j.snb.2015.05.128
- [27] H. Zhu *et al.*, “Bending strain induced photocurrent crossover from positive to negative in the flexible organic phototransistors,” *Organic Electron.*, vol. 79, p. 105614, 2020. doi: 10.1016/j.orgel.2019.105614
- [28] H. Jeong *et al.*, “Highly stable and sensitive resistive flexible humidity sensors by means of roll-to-roll printed electrodes and flower-like TiO₂ nanostructures,” *Ceramics Int.*, vol. 45, no. 1, pp. 985–992, 2019. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.276
- [29] Y. K. Kim *et al.*, “ZnO nanostructure electrodeposited on flexible conductive fabric: A flexible photo-sensor,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 240, pp. 1106–1113, 2017. doi: 10.1016/j.snb.2016.09.072
- [30] C. Wang *et al.*, “Large scale synthesis and gas-sensing properties of anatase TiO₂ Three-dimensional hierarchical nanostructures,” *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12841–12848, 2010. doi: 10.1021/la100910u
- [31] L. Lan *et al.*, “One-step and large-scale fabrication of flexible and wearable humidity sensor based on laser-induced graphene for real-time tracking of plant transpiration at bio-interface,” *Biosensors Bioelectron.*, vol. 165, p. 112360, 2020. doi: 10.1016/j.bios.2020.112360
- [32] A.S. Tanenbaum, *Structured Computer Organization*. London, CA: Pearson, 2015.
- [33] A. Kafy *et al.*, “Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 247, pp. 221–226, 2016. doi: 10.1016/j.sna.2016.05.045
- [34] Y. Huang *et al.*, “High-resolution flexible temperature sensor based graphite-filled polyethylene oxide and polyvinylidene fluoride composites for body temperature monitoring,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 278, pp. 1–10, 2018. doi: 10.1016/j.sna.2018.05.024
- [35] M.D. Dankoco *et al.*, “Temperature sensor realized by inkjet printing process on flexible substrate,” *Mater. Sci. Eng.: B*, vol. 205, pp. 1–5, 2016. doi: 10.1016/j.mseb.2015.11.003
- [36] A. Aliane *et al.*, “Enhanced printed temperature sensors on flexible substrate,” *Microelectron. J.*, vol. 45, no. 12, pp. 1621–1626, 2014. doi: 10.1016/j.mejo.2014.08.011
- [37] Z. Liu *et al.*, “A temperature sensor based on flexible substrate with ultra-high sensitivity for low temperature measurement,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 315, p. 112341, 2020. doi: 10.1016/j.sna.2020.112341
- [38] Ju.M. Poplavko, *Physics of the isolators: handbook*, Kyiv, Ukraine: NTUU «KPI», 2015.
- [39] Y. Suna *et al.*, “Flexible piezoelectric energy harvester/sensor with high voltage output over wide temperature range,” *Nano Energy*, vol. 61, pp. 337–345, 2019. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.055
- [40] N.-I. Kim *et al.*, “Piezoelectric pressure sensor based on flexible gallium nitride thin film for harsh-environment and high-temperature applications,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 305, p. 111940, 2020. doi: 10.1016/j.sna.2020.111940
- [41] H. Yuan *et al.*, “Flexible electronic skins based on piezoelectric nanogenerators and piezotronics,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 84–90, 2019. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.072
- [42] J. He *et al.*, “Trampoline inspired stretchable triboelectric nanogenerators as tactile sensors for epidermal electronics,” *Nano Energy*, vol. 81, p. 105590, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105590
- [43] H. Askari *et al.*, “A flexible tube-based triboelectric–electromagnetic sensor for knee rehabilitation assessment,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 279, pp. 694–704, 2018. doi: 10.1016/j.sna.2018.05.016
- [44] H. Askari *et al.*, “A flexible hybridized electromagnetic-triboelectric multi-purpose self-powered sensor,” *Nano Energy*, vol. 45, pp. 319–329, 2018. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.011
- [45] V. Ferrari and M. Prudenziati, “Printed thick-film capacitive sensors,” in *Printed Films*. Illinois: Woodhead, 2012, pp. 193–220. doi: 10.1533/9780857096210.2.193

- [46] H. Zhu *et al.*, “Influences of compression cycles on piezocapacitive effect of carbon black filled silicone rubber composite,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 271, pp. 192–200, 2018. doi: 10.1016/j.sna.2017.12.059
- [47] X. Wang *et al.*, “Flexible and low-voltage phototransistor based on novel self-assembled phosphonic acids monolayers,” *Synth. Metals*, vol. 269, p. 116563, 2020. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116563
- [48] R.A. Talib *et al.*, “ZnO nanorods/polyaniline heterojunctions for low-power flexible light sensors,” *Materials Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 7–11, 2016. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.061
- [49] C.W. Jang *et al.*, “Highly-flexible and -stable deep-ultraviolet photodiodes made of graphene quantum dots sandwiched between graphene layers” *Dyes Pigments*, vol. 163, pp. 238–242, 2019. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.12.005
- [50] E. Kraker *et al.*, “Organic photodiodes on flexible substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 4, pp. 1214–1217, 2009. doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.228
- [51] L.L. Lavery *et al.*, “All ink-jet printed polyfluorene photosensor for high illuminance detection,” *Organic Electron.*, vol. 12, no. 4, pp. 682–685, 2011. doi: 10.1016/j.orgel.2011.01.023
- [52] S. Li *et al.*, “Flexible semitransparent perovskite solar cells with gradient energy levels enable efficient tandems with Cu(In,Ga)Se₂,” *Nano Energy*, vol. 78, p. 105378, 2020. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105378
- [53] J.-H. Kim *et al.*, “Flexible and low power CO gas sensor with Au-functionalized 2D WS₂ nanoflakes,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 313, p. 128040, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2020.128040
- [54] A. Molina *et al.*, “A review on hybrid and flexible CO₂ gas sensors,” *Synthetic Metals*, vol. 270, p. 116602, 2020. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116602
- [55] A. Gusain *et al.*, “Flexible NO gas sensor based on conducting polymer poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT),” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 239, pp. 734–745, 2017. doi: 10.1016/j.snb.2016.07.176
- [56] Z. Yang *et al.*, “Flexible resistive NO₂ gas sensor of three-dimensional crumpled MXene Ti₃C₂T_x/ZnO spheres for room temperature application,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 326, p. 128828, 2021. doi: 10.1016/j.snb.2020.128828
- [57] H.J. Park *et al.*, “Highly flexible, mechanically stable, and sensitive NO₂ gas sensors based on reduced graphene oxide nanofibrous mesh fabric for flexible electronics,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 257, pp. 846–852, 2018. doi: 10.1016/j.snb.2017.11.032
- [58] X. Li *et al.*, “Toward agricultural ammonia volatilization monitoring: A flexible polyaniline/Ti₃C₂T hybrid sensitive films based gas sensor,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 316, p. 128144, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2020.128144
- [59] Y. Zhang *et al.*, “Ultrasensitive flexible NH₃ gas sensor based on polyaniline/SrGe₄O₉ nanocomposite with ppt-level detection ability at room temperature,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 319, p. 128293, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2020.128293
- [60] D. Zhang *et al.*, “Flexible and highly sensitive H₂S gas sensor based on in-situ polymerized SnO₂/rGO/PANI ternary nanocomposite with application in halitosis diagnosis,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 289, pp. 32–41, 2019. doi: 10.1016/j.snb.2019.03.055
- [61] M.A. Zahed *et al.*, “Highly flexible and conductive poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate) anchored 3-dimensional porous graphene network-based electrochemical biosensor for glucose and pH detection in human perspiration,” *Biosensors Bioelectron.*, vol. 160, p. 112220, 2020. doi: 10.1016/j.bios.2020.112220
- [62] V. Koval *et al.*, “Application of nanocellulose in humidity sensors for biodegradable electronics” in 2020 IEEE 10th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2020, pp. 1–5. doi: 10.1109/NAP51477.2020.9309598
- [63] J.R. Ansari *et al.*, “Nanocellulose-based materials/composites for sensors,” in *Nanocellulose Based Composites for Electronics*. Amsterdam: Elsevier, 2021, pp. 185–214. doi: 10.1016/B978-0-12-822350-5.00008-4
- [64] T. Naghdi *et al.*, “Nanopaper-based sensors,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 89, 2020, pp. 257–312. doi: 10.1016/bs.coac.2020.02.003
- [65] Y. Guo *et al.*, “Engineering thermally and electrically conductive biodegradable polymer nanocomposites,” *Composites Part B: Eng.*, vol. 189, p. 107905, 2020. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107905
- [66] M. Seck *et al.*, “Organic FETs using biodegradable almond gum as gate dielectric: A promising way towards green electronics,” *Organic Electron.*, vol. 83, p. 105735, 2020. doi: 10.1016/j.orgel.2020.105735
- [67] V.A. Barbash *et al.*, “Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, 2017. doi: 10.1186/s11671-017-2001-4
- [68] R. Tong *et al.*, “Highly transparent, weakly hydrophilic and biodegradable cellulose film for flexible electroluminescent devices,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 227, p. 115366, 2020. doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115366
- [69] M. Khalifa *et al.*, “Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor,” *Synthetic Metals*, vol. 266, p. 116420, 2020. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116420
- [70] Y. Yao *et al.*, “Facile fabrication of high sensitivity cellulose nanocrystals based QCM humidity sensors with asymmetric electrode structure,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 302, p. 127192, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2019.127192
- [71] Z. Duan *et al.*, “Halloysite nanotubes: Natural, environmental-friendly and low-cost nanomaterials for high-performance humidity sensor,” *Sens. Actuator B Chem.*, vol. 317, p. 128204, 2020. doi: 10.1016/j.snb.2020.128204

- [72] A. Kafy *et al.*, “Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor,” *Sensors Actuators A: Phys.*, vol. 247, pp. 221–226, 2016. doi: 10.1016/j.sna.2016.05.045
- [73] S. Xu *et al.*, “Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing,” *Composites Sci. Technol.*, vol. 131, pp. 67–76, 2016. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.05.014
- [74] M. Khalifa *et al.*, “Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor,” *Synthetic Metals*, vol. 266, p. 116420, 2020. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116420
- [75] J. Yan *et al.*, “Flexible and high-sensitivity piezoresistive sensor based on MXene composite with wrinkle structure,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 15, pp. 23592–23598, 2020. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.131

В.А. Лапшуда, В.М. Коваль

ГИБКАЯ И БИОРАЗЛАГАЕМАЯ СЕНСОРИКА: МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИБОРЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Проблематика. Для изготовления приборов гибкой электроники, в частности сенсоров, используют множество технологий и материалов, поэтому актуальным является обзор технологий и материалов изготовления гибких сенсоров, которые по величине чувствительности не уступали бы их твердотельным аналогам. Кроме того, в большинстве современных технологий гибкой электроники используются синтетические полимеры, производство которых загрязняет окружающую среду и которые требуют утилизации в конце срока службы. Поэтому есть проблема поиска экологически дружелюбного материала, альтернативного искусственным полимерам.

Цель исследования. Определить конструктивно-технологические особенности производства и применения гибких и биоразлагаемых электронных сенсоров.

Методика реализации. Анализ, классификация и сравнение материалов и технологий изготовления гибких сенсоров, которые по величине чувствительности не уступали бы их твердотельным аналогам. Сопоставление технологий и основных характеристик гибких сенсоров, изготовленных на основе синтетических и биоразлагаемых материалов.

Результаты исследования. Определены конструктивно-технологические особенности изготовления и применения гибких электронных сенсоров по сравнению с их твердотельными аналогами. Установлены три группы материалов подложек, которые могут быть использованы для синтеза гибких сенсоров; проанализированы их рабочие характеристики. Сопоставлены методики синтеза гибких электронных сенсоров с точки зрения экологичности, экономичности и технологичности.

Выводы. Наиболее перспективным биоразлагаемым материалом, на основе которого можно создать гибкий сенсор, является наноцеллюлоза. Перспективными являются различные типы печати в качестве технологии изготовления такого устройства, поскольку они недорогие и могут обеспечить высокую производительность. На основе полученных результатов можно совершенствовать существующие и разрабатывать новые методы создания приборов гибкой электроники, не требующие утилизации.

Ключевые слова: гибкая сенсорика; биоразлагаемая электроника, наноцеллюлоза.

V.A. Lapshuda, V.M. Koval

FLEXIBLE AND BIODEGRADABLE SENSORS: MATERIALS, MANUFACTURING TECHNOLOGY AND DEVICES ON ITS BASIS

Background. Currently, there is a significant number of technologies and materials in the world that are used to manufacture flexible electronics devices. Therefore, a review of various technologies and materials for the manufacture of flexible sensors, which would not be inferior in terms of sensitivity to their solid-state counterparts, is in demand. In addition, most modern flexible electronics technologies are based on the use of artificial polymers, the production of which pollutes the environment and which need to be disposed of at the end of its service life. Therefore, there is an urgent need to find an alternative to artificial polymers, environmentally friendly material.

Objective. The purpose of the paper is to determine design and technological features of manufacturing and application of flexible and biodegradable electronic sensors.

Methods. The article analyses, classifies and compares different technologies and materials for the manufacture of flexible sensors, which would not be inferior to their solid-state counterparts in terms of sensitivity. The technological features of synthesis and the main characteristics of flexible sensors made on the basis of artificial and biodegradable materials were also compared in the paper.

Results. The design and technological features of manufacturing as well as application of flexible electronic sensors in comparison with their solid-state analogues were determined in the paper. Three groups of substrate materials that can be used for the synthesis of flexible sensors have been identified and their performance characteristics analysed. A comparison of different production techniques for flexible electronic sensors in terms of environmental friendliness, cost and manufacturability is carried out.

Conclusions. The most promising biodegradable material, on the surface of which one can create a flexible sensor, is nanocellulose. Different types of printing are the most promising production technique for the manufacture of such devices, because they are cheap and can provide high productivity. Based on the obtained results, it is possible to improve the existing and develop new methods of creating flexible electronics devices that do not require recycling.

Keywords: flexible sensors; biodegradable electronics; nanocellulose.

Рекомендована Радою
факультету електроніки
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
26 квітня 2021 року

Прийнята до публікації
14 червня 2021 року