doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20210416002

# 磁控溅射法制备 T 型柔性薄膜热电偶\*

熊智淳<sup>1</sup> 张哲娟<sup>2</sup> 凌彦萃<sup>1</sup>

(1. 上海市计量测试技术研究院在线检测与通用计量技术研究所 上海 201203;2. 华东师范大学纳光电集成与先进装备教育部工程中心 上海 200062)

摘要:为解决测温元器件薄而不柔的问题,适应柔性测温技术需求,采用真空卷绕磁控溅射技术制备 T 型柔性薄膜热电偶。 通过对制备过程中溅射功率和时间的研究,系统分析制备条件对柔性薄膜热电偶的薄膜厚度及表面电阻的影响,将 T 型柔性 薄膜热电偶进行校准测试后,确定最佳制备条件。结果表明,80 W 直流溅射 40 min 制得阳极铜膜:150 W 直流溅射 40 min 制得阴极铜镍合金(康铜)膜,组合而成的柔性热电偶测温性能最佳。磁控溅射工艺制备厚度为0.05 mm、长度为130 mm 以上的 T 型柔性薄膜热电偶,其温度测量范围可达-50.0~150.0 ℃,温度最大偏差仅为±0.3 ℃,具有良好的灵敏度及测温 能力。T 型柔性薄膜热电偶的可控制备,实现 T 型热电偶既柔又薄,减少传统测量方式引起的误差,为其大规模生产应用奠 定了基础。

关键词:磁控溅射;柔性;薄膜;热电偶;卷对卷 中图分类号:TB383;TH811;TB942

# Preparation of T-type Flexible Thin Film Thermocouple by Magnetron Sputtering

XIONG Zhichun<sup>1</sup> ZHANG Zhejuan<sup>2</sup> LING Yancui<sup>1</sup>

(1. Division of Compulsory Verification for Measurement Instrument, Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China;

2. Engineering Research Center for Nanophotonic and Advanced Instrument, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of temperature measurement components about thin but inflexible and adapt to the requirements of flexible temperature measurement technology, T-type flexible thin film thermocouple is fabricated by vacuum magnetron sputtering with roll to roll technique. The influence of power and sputtering time on the thin film thickness and surface resistance of flexible film thermocouple is studied. The best preparation conditions of T-type flexible film thermocouple is supplied after being calibrated. The results show that the thermocouple, which is combined by copper film deposited at 80 W DC for 40 min and copper-nickel alloy film sputtered at 150 W DC for 40 min, is much better. The temperature measurement range of the flexible film thermocouple with a thickness of 0.05 mm and a length of over 130 mm reaches to  $-50.0 \sim 150.0$  °C, when the maximum temperature deviation is achieved to  $\pm 0.3$  °C. The controllable preparation of T type flexible thin film thermocouple can make thermocouple both soft and thin, reduce the error caused by traditional measurement method, and lay a foundation for its large-scale production and application.

Keywords: magnetron sputtering; flexible; film; thermocouple; roll-to-roll

0 前言

随着科学技术的发展,材料的柔性化、轻薄化

要求日益增强,柔性电子材料随之应运而生<sup>[1]</sup>。柔 性电子技术的发展开创全新的应用领域,用以设计 各种形状、更贴合人体、更方便携带的电子产品, 如柔性显示屏、柔性锂电池、可穿戴电子衣、薄膜

 <sup>\*</sup> 上海市科技创新行动计划资助项目(20dz1202106)。
 Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan (20dz1202106).
 20210416 收到初稿, 20211124 收到修改稿

2022年

太阳能电池等<sup>[2-3]</sup>。柔性电子材料对使用温度具有较高的要求<sup>[4]</sup>,诸如柔性锂离子电池在高温环境下充放电容易导致爆炸、柔性电子显示器在低温环境下将无法工作<sup>[5]</sup>。因而对柔性电子材料的温度监测尤为重要<sup>[6]</sup>,既柔又薄的柔性薄膜测温元器件的需求日益增大。

薄膜热电偶测温的概念最早是由德国 HACKEMANN 提出的,主要用于测量枪膛在子弹 射出后的温度变化<sup>[7]</sup>。近年来,国外在薄膜热电偶 温度传感器上又有了新的研究进展, 圣保罗大学 CATTANI 等<sup>[8]</sup>通过对 Pt / Au 薄膜热电偶进行研究, 提出薄膜热电偶量子尺寸效应。韩国光州科学研究 院 KOROTEENKOV 等<sup>[9]</sup>研究了薄膜厚度对 SnO<sub>2</sub> 基气敏薄膜传感器性能影响,试验结果显示薄膜厚 度对传感器性能特性影响较大。T 型薄膜热电偶测 温装置已有相关研究报道[10],针对"薄"的研究已 有所进展,但针对"柔"的研究尚属空白。目前国 内外关于柔性表面测温装置的研究还处于起步阶 段,一般采用硅片或者氧化锡作为基底,而后镀上 SiO<sub>2</sub>作为绝缘阻挡层,采用镀膜工艺,完成薄膜热 电偶的制作<sup>[11-13]</sup>。KARIMOV等<sup>[14]</sup>制作了一种基于 碳纳米管的柔性温度传感器,测温范围为 20~ 70 ℃;台湾大学研究团队<sup>[15]</sup>采用聚二甲基硅氧烷 填充石墨粉作为导电材料,研制了柔性温度传感器 点阵; 华东师范大学徐骁雯[16]采用喷墨打印技术, 制备了柔性银温度传感器。而以上各柔性温度传感 器并非标准热电偶材质,无法与现有设备兼容,制 造及使用成本较高。

本文采用真空卷绕(卷对卷)磁控溅射技术,研 究制备 T 型柔性热电偶薄膜的最佳条件,将两种不 同成分的材料溅射到柔性基底上,康铜薄膜采用铜-镍共溅射工艺,热连结区域采用双层溅射模式,确 保了使用过程中稳定可靠。柔性薄膜热电偶具有柔 性、超薄、高稳定性、高准确度、低成本等特点, 进一步适应柔性电子技术的测温需求,减少传统测 量方式的误差,提升热电偶的稳定性。

# 1 试验准备

制备过程分为等离子体表面处理、等离子体卷绕磁控溅射镀膜和柔性热电偶表面处理三步。

### 1.1 等离子体表面处理

柔性薄膜热电偶制备使用的柔性衬底材料为: 聚酰亚胺(PI)薄膜,厚度为 0.01~0.1 mm。先用乙 醇和去离子水溶液(1:1)通过喷雾清洗衬底材料 30 min,用惰性气体将表面吹干后低温(<50 ℃)烘烤 10 min。

将样品通过进卷轴装载到真空设备腔体内,通 过高、低真空控制系统抽真空,使腔内本底真空度 达到 0.1~8.0 mPa,通过质量流量计,通入高纯氩 气,气体流量为15 sccm(mL/min,标准毫升/分钟), 使腔体内的气压为 0.67~0.70 Pa。选用 AE 的射频 电源(功率 100 W)在样品表面加偏压,使其表面气体 离化,并轰击衬底表面,持续时间 5 min,实现清洗 衬底表面的同时去除衬底表面的自由基团。在溅射 前对基底表面等离子体清洗,保证薄膜层的附着力, 确保柔性热电偶薄膜的稳定、可靠。

### 1.2 等离子体卷绕磁控溅射镀膜

采用卷对卷磁控等离子溅射工艺,将铜、铜镍 合金溅射到柔性基底上。使用 Cu 靶和 Ni 靶的双靶 磁控共溅射方式,溅射前将本底抽真空,溅射时通 入 Ar 气体,通过电源使气体离化形成等离子体,等 离子体在电磁场作用下轰击靶材,实现原子沉积。 调节阴极靶溅射功率比来控制铜、镍的成分比例, 形成铜镍合金材料(康铜)。溅射过程中,Cu 和 Ni 原子同时从靶材中逸出,在等离子体和电磁场作用 下加速飞向靶材,调节溅射功率控制沉积速率,在 气压和气流的调控下,调整共溅射的角度、靶材与 衬底距离实现沉积区域密度均匀。相比合金靶单次 溅射形成的铜镍合金膜,共溅射方式所制得的膜纯 度和质量更高、溅射速率快、结晶组织致密性更好, 同时表面电阻更低。

热电偶测温节点区域采用双层溅射模式,依次 溅射康铜薄膜及纯铜薄膜,整个双层溅射区域为测 温部分,柔性薄膜热电偶测温区域能够更好地与被 测物贴合。

图 1 为卷对卷磁控溅射真空镀膜系统结构示 意图,整个装置分为进卷室、薄膜沉积室和出卷 室三个部分。采用 PI(长期使用温度: -200~ 300 ℃,热膨胀系数 14~30×10<sup>-6</sup> / ℃)柔性薄膜 基底为聚合物材料,在溅射镀膜过程中温升不宜 过高,通过样品支架将冷却样品温度控制在低于 150 ℃。此时,PI 材料的抗张强度在 50 MPa 以 上<sup>[17]</sup>,通过设备的自动张力控制系统可保证柔性 基底不存在明显拉伸现象。在进卷室配置高速抽 气系统,适应柔性基底放气量大的特点,在进卷 室完成柔性基底表面吸附气体的排放,避免溅射 过程中吸附气体对试验的污染。改进原有系统薄 膜沉积室主轴内部结构,采用低温制冷传动主轴, 有效避免镀膜过程中等离子体引起卷轴温度升 高。选用圆柱式旋转阴极靶,在靶表面引入平行 靶材的轴向磁场,工作时靶材匀速旋转,靶材表 面均发生等离子体轰击作用,原子消耗分布均匀, 提高靶材的利用率同时增加镀膜的均匀性。在出 卷室进行镀膜后成品收卷,进卷室、薄膜沉积室 和出卷室中3个主轴匀速联动,保证整个过程柔 性基底拉力可控,确保材料不变形,具体溅射工 艺如表1所示。



#### 图 1 卷对卷磁控溅射真空镀膜系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of roll-to-roll magnetron sputtering vacuum coating system

#### 表1 柔性薄膜热电偶溅射工艺表

 Table 1
 Prepare parameters of flexible film thermocouple

| Parameters               | Valus |
|--------------------------|-------|
| Coating temperature / °C | <150  |
| Vacuum / mPa             | 1     |
| Protected gas type       | Ar    |
| Gas pressure / Pa        | 1     |
| Gas flow / (mL / min)    | 4     |

### 1.3 柔性热电偶表面处理

在溅射完成后,使用等离子体增强化学气相沉 积设备在柔性热电偶表面制备一层掺氮的氧化铝膜 层(透明状),如图 2 所示,掺氮的氧化铝膜层作为 保护层依附于铜膜、铜镍合金(康铜)膜的表面,有 效减少了其氧化,延长柔性薄膜热电偶的使用寿命。



图 2 柔性热电偶薄膜结构示意图



图 3 为柔性薄膜热电偶实物图,左侧为铜镍合 金(康铜)膜,右侧为铜膜,中间重叠部分为测温 区域。根据使用需求,可以将柔性薄膜热电偶按照 被测对象的实际尺寸进行裁剪。





# 2 结果与讨论

薄膜材料与普通材料不同,薄膜厚度对材料特 性影响较大,镀膜膜厚与铜膜、铜镍合金(康铜)膜 的表面电阻值之间有着密切的关系,当镀膜厚度过 薄时,膜的表面电阻将大大增加,从而影响柔性热 电偶的导通;当镀膜厚度过厚时,又会影响膜的柔 性,失去了柔性热电偶的意义。因此,找到合适的 临界镀膜厚度,对制备柔性薄膜热电偶尤为重要。 分别研究铜膜、铜镍合金(康铜)膜的厚度与表面 电阻之间的关系,确定其最佳制备条件。在制备样 品时,同时放置玻璃衬底作为膜厚测试的辅助样品。 使用薄膜厚度测试仪测试不同薄膜的膜层厚度,使 用 SDY-4D 型斯坦正测试仪测量其表面电阻。

铜膜的制备,当固定溅射功率,膜厚会随镀膜 时间的增加而增厚,对应的膜层阻值也会逐渐减小, 并趋于稳定。由图 4 可知,膜厚与表面电阻值呈非 线性的递减关系,结合表 2 和表 3 结果可知,功率 过大时,由于膜表面温度较高,导致膜层应力过大, 而产生较厚的铜膜会卷曲并脱落,而镀膜功率对铜 膜的阻值影响较小。因此,当溅射功率固定为 80 W, 溅射时间为 40 min 时,所制备的 Cu 膜阻值低且与 衬底有着良好的结合力。



#### 表 2 铜膜阻值、膜厚与镀膜功率的关系

 
 Table 2
 Effect of sputtering power on the resistance and thickness of copper film

|           |            | ••                           |                                     |
|-----------|------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Power / W | Time / min | Film thickness / nm          | Surface resistance $/(\Omega / sq)$ |
| 80        | 20         | 300                          | 8                                   |
| 90        | 20         | 405                          | 5.7                                 |
| 100       | 20         | Part of the film<br>fall off | —                                   |

| 表 3   | 铜膜阻值、 | 膜厚与镀膜时间的关系 |
|-------|-------|------------|
| ~~~ ~ |       |            |

 
 Table 3
 Effect of sputtering time on the resistance and thickness of copper film

| Power / W | Time / min | Film thickness<br>/ nm | Surface resistance $/(\Omega / sq)$ |
|-----------|------------|------------------------|-------------------------------------|
| 80        | 10         | 222                    | 19                                  |
| 80        | 20         | 300                    | 8                                   |
| 80        | 30         | 454                    | 2.3                                 |
| 80        | 40         | 680                    | 1.7                                 |
| 80        | 50         | 978                    | 1.6                                 |

根据铜膜制备时间,采用共溅射方式对铜镍合 金(康铜)膜表面电阻随功率的变化进行研究,如 表 4、图 5所示。共溅射过程会发生原子的二次撞 击、能量转移,因此随着功率增加,铜镍合金(康 铜)膜的表面电阻会呈现非线性递减。当溅射功率达 到 150 W 及以上时表面电阻值趋于稳定,溅射功率达 到 160 W 时,由于康铜膜自身应力导致的康铜膜层 卷曲脱落,因此合金膜的溅射功率确定为 150 W。

| 轰 4   | 铜镍合全(康铜) 膜      | 由阳与镀膜功率的关系 |
|-------|-----------------|------------|
| 14. – | 刑 休日 亚 \ 氷 旳 加大 | 电位一成法列十时人示 |

Table 4Effect of sputtering power on the thickness and<br/>resistance of Cu-Ni alloy





Fig. 5 Effect of sputtering power on the resistance and thickness of Cu-Ni alloy film

图 6 为铜膜和铜镍合金(康铜)膜表面的 AFM 图,图 7 为铜膜和铜镍合金(康铜)膜表面 SEM 图。 结果表明,膜层表面为连续的颗粒状结构,表面粗 糙度仅为 2.6 nm,说明通过等离子体磁控溅射制备 的金属膜层表面光滑且致密,有利于提高其在热电 偶器件应用中的稳定性。



图 6 样品的 AFM 成像图

Fig. 6 AFM images of the samples



(a) Cu film

图 7





图 8 为铜膜和铜镍合金(康铜)膜的 XRD 谱,由 于衬底聚酰亚胺(PI)影响,在 20 角小于 40°处存在 较宽的杂峰。图 8a 在 20 为 43.3°、50.5°、74.1°处 有明显的衍射峰与 ICDD / JCPDS 标准卡片库中标 号为 04-0836 的 Cu 谱进行对比,衍射峰高度一致。 而图 8b 中的衍射峰角度与标准卡片 CuNi 的衍射峰 20 角位置一致。两种膜层的衍射峰峰形尖锐,说明 制得的铜膜、康铜膜晶型完整、晶相较纯、结晶度 良好<sup>[18-20]</sup>。





综上形貌、阻抗等结果(见表 5),最终确定柔性 薄膜热电偶的等离子溅射制备条件确定为:① 铜 膜:在1 Pa 氩气环境下,采用 80 W 直流溅射 40 min, 获得膜厚为 680 nm 的金属膜层;② 铜镍合金(康铜)膜:1 Pa 氩气环境下,分别采用两个直流电源 控制两个 Cu 靶和 Ni 靶的启辉,两个电源溅射功率 均为 150 W,共溅射 40 min,获得膜厚为 900 nm 的 合金金属膜层。

#### 表 5 磁控溅射镀膜条件及结果

 Table 5
 Parameters and results of magnetron

| sputtering | coatin | ıg |
|------------|--------|----|
|------------|--------|----|

| Type of film                     | Type of<br>power | Power /<br>W | Time /<br>min | Product color  |
|----------------------------------|------------------|--------------|---------------|----------------|
| Cu                               | AE DC            | 90           | 40            | Champagne gold |
| Cu-Ni alloy<br>(Cu / Ni=55 / 45) | AE DC<br>(2 PCS) | 150          | 40            | Cement grey    |

# 3 校准测试

将制得的 5 个柔性薄膜热电偶样品参考 《JJG368—2000 工作用铜-铜镍热电偶》进行检定校 准。选用测量范围为-189.344~660.323 ℃的二等标 准铂电阻温度计作为标准器。

采用比较法,选取-50.0、0.0、50.0、100.0、 150.0 ℃作为检定点,T型柔性薄膜热电偶在测量 端和参考端插入深度不小于 200 mm,参考端温度为 0 ℃。校准时恒温槽温度控制在±0.5 ℃范围内,待 温度稳定后依次按照下面顺序:

标准→被检 1→被检 2→……→被检 n→被检 n→被检 n→被检 1→标准

每个检定点的测量次数不少于 2 次(1 个循环), 读数前后槽内的温度变化不大于 0.1 ℃。采用铂电 阻温度计作为标准,通过温度换算,得出各温度校 准点柔性薄膜热电偶的热电动势,并计算相应的温 度偏差值。

柔性热电偶温度偏差值校准结果如表 6 所示, 结果表明各柔性薄膜热电偶在-50.0、0.0、50.0、 100.0、150.0 ℃的温度偏差值均小于等于±0.3 ℃。

#### 表 6 柔性薄膜热电偶温度校准结果

### Table 6 Temperature calibration results of flexible film thermocouple

| Number   | Temperature / °C |      |       |        |        |
|----------|------------------|------|-------|--------|--------|
| Standard | -50.00           | 0.00 | 50.00 | 100.00 | 150.00 |
| S01      | -49.89           | 0.15 | 49.85 | 99.87  | 149.73 |
| S02      | -49.81           | 0.16 | 49.79 | 99.82  | 149.85 |
| S03      | -49.88           | 0.11 | 49.82 | 99.88  | 149.79 |
| S04      | -49.91           | 0.12 | 49.88 | 99.87  | 149.75 |
| S05      | -49.85           | 0.15 | 49.86 | 99.86  | 149.81 |

对于柔性薄膜热电偶的长度及厚度,参照 JJG343—2012《光极限量规检定规程》,采用影像测 量仪对其进行校准测试,结果表明,柔性薄膜热电 偶的长度普遍大于130 mm,厚度为0.05 mm。

# 4 结论

(1)T型柔性薄膜热电偶的薄膜膜厚、表面电阻 值与镀膜功率及镀膜时间有关。当固定溅射功率时, 膜厚会随镀膜时间的增加而增厚,对应的膜层阻值 也会逐渐减小,并趋于稳定。当固定溅射时间时, 过低的镀膜功率会导致薄膜表面电阻过大,影响使 用,而过高的镀膜功率会导致膜层卷曲脱落。

(2) 铜膜的制备条件为在 1 Pa 氩气环境下,
80 W 直流溅射 40 min,可得膜厚为 680 nm 的膜层;
铜镍合金(康铜)膜的制备条件为在 1 Pa 氩气环境下,采用两个直流电源 150 W 共溅射 40 min,获得 膜厚为 900 nm 的膜层。

(3) 铜镍合金(康铜)膜采用共溅射工艺, Cu 和 Ni 原子同时从靶材中逸出,调节溅射功率控制沉 积速率,调整共溅射的角度、靶材与衬底距离实现 沉积区域密度均匀。T型柔性薄膜热电偶的热连结 区域采用双层溅射模式,避免传统电焊连接存在的 易氧化问题,确保使用过程中稳定可靠。

(4) 制得的 T 型柔性薄膜热电偶温度测量范围 为-50.0℃~150.0 ℃,温度最大偏差为±0.3 ℃,厚 度为 0.05 mm,长度为 130 mm 以上。可满足柔性 电子技术的测温需求,减少传统测量方式引起的误 差。根据目前研究成果,进一步对柔性薄膜热电偶 进行图形化制备,研制柔性温度梯度型热流计片。

### 参考文献

- 卢忠花, 王卿璞, 鲁海瑞, 等. 柔性可穿戴电子的新进 展[J]. 微纳电子技术, 2014, 51(11): 685-691, 701.
   LU Zhonghua, WANG Qingpu, LU Hairui, et al. New progress in flexible wearable electronics[J].
   Micronanoelectronic Technology, 2014, 51(11): 685-691, 701. (in Chinese)
- [2] 邓元,张义政,王瑶,等. 柔性热电薄膜器件的研究进展[J]. 航空学报,2014,35(10):2733-2745.
  DENG Yuan, ZHANG Yizheng, WANG Yao, et al. Research progress on the flexible thin-film thermoelectric devices[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2014,35(10):2733-2745. (in Chinese)
- [3] 徐滨士, 谭俊, 陈建敏. 表面工程领域科学技术发展[J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.

XU Binshi, TAN Jun, CHEN Jianmin. Science and technology development of surface engineering[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(2): 1-12. (in Chinese)

- [4] 徐天白. 柔性传感器件材料表征、结构设计以及系统应用[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
  XU Baitian. Flexible sensor material characterization, structure design and system application [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017. (in Chinese)
- [5] 潘小山,杨滢璇,王琴,等.用于锂电池原位温度监测的柔性薄膜传感器研究[J].传感器与微系统,2018, 37(5): 27-29,33.

PAN Xiaoshan, YANG Yingxuan, WANG Qin, et al. Research on flexible thin-film sensors applied forin-situ temperature monitoring of lithium-ion battery[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2018, 37(5): 27-29, 33. (in Chinese)

- [6] 潘小山,范维,周子冠,等.柔性温度传感器研究进展[J].传感器与微系统,2017,36(10):1-3.
  PAN Xiaoshan, FAN Wei, ZHOU Ziguan, et al. Research progress of flexible temperature sensor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2017, 36(10):1-3. (in Chinese)
- [7] ZHANG Y C, BA D C, LIU X D, et al. Latest progress in development of thin film temperature sensors[J]. Vacuum Science and Technology, 2003, 23(5): 334-339.
- [8] CATTANI M, SAIVADORI M C, VAZ A R, et al. Thermoelectric power in very thin film thermocouples: quantum size effects[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100: 114905-114909.
- [9] KOROTCENKOV G, CHO B K. Thin film SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: film thickness influence[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 142(1): 321-330.
- [10] YANG L, CHEN H. Optimization of preparation process of Cu/CuNi thin-film thermocouple[J]. Materials Science and Technology, 2014, 22(5): 42-47.
- [11] 王伟超,张军战,张颖,等. 薄膜热电偶的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 139-147.
  WANG Weichao, ZHANG Junzhan, ZHANG Ying, et al. Research progress of thin film thermocouples[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 139-147. (in Chinese)
- [12] JIN X, TIAN Y, ZHAO K, et al. Experimental study on supersonic combustion fluctuation using thin-film thermocouple and time-frequency analysis[J]. Acta Astronautica, 2021, 179: 33-41.

- [13] DENG J, ZHANG L, HUI L, et al. Indium tin oxide thin-film thermocouple probe based on sapphire microrod[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2020, 20(5): 1289.
- [14] KARIMOV K S, KHALID F A, CHANI T M S, et al. Carbon nanotubes based flexible temperature sensors[J]. Optoelectronics and Advanced Materials, 2012, 6(1-2): 194-196.
- [15] SHIH W P, TSAO L C, LEE C W, et al. Flexible temperature sensor array based on a graphitepolydimethylsiloxane composite[J]. Sensors, 2010, 10(4): 3597-3610.
- [16] 徐骁雯. 基于柔性 PI 衬底的加热型传感器/阵列相关技术研究[D]. 上海:华东师范大学,2016.
  XU Xiaowen. Research on related technologies of heated sensor/array based on flexible PI substrate [D]. Shanghai: East China Normal University, 2016. (in Chinese)
- [17] QIU G, MA W, WU L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. Polymer International, 2020, 69(5): 485-491.
- [18] ABDESSELAM D A, AITOUT R, ZAABAR A, et al. Green synthesis of Cu, Ni and CuNi alloy nanoparticles using rosmarinus officinalis plant extract: evaluation of electrocatalytic activity of corresponding metallic oxides[J]. Surface Review and Letters (SRL), 2021, 28(4): 1-18.
- [19] LEI D Y, SUN Y F, XUE Y Q, et al. Research on interfacial diffusion reliability model of thin film thermocouple[J]. Key Engineering Materials, 2021, 881: 77-85.
- [20] 吴玉美, 葛芳芳, 黄峰, 等. N 含量对 ZrCuAl(N)涂层 结构及抗腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 53-62.
  WU Yumei, GE Fangfang, HUANG Feng, et al. Effects of N content on microstructure and anticorrosion behavior of ZrCuAl(N) coating[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 53-62. (in Chinese)

**作者简介:**熊智淳,男,1989 年出生,硕士,工程师。主要研究方向 为纳米材料、计量测试。

E-mail: xiongzc@simt.com.cn

张哲娟(通信作者),女,1980年出生,博士,高级工程师。主要研究 方向为纳米材料。

E-mail: zjzhang@phy.ecnu.edu.cn