MEMS 和 MOEMS 技术专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022100901

基于聚酰亚胺/石墨复合衬底的快速响应 MEMS 柔性温度传感器

刘 玉[1]，时浩程[2]，果春焕[2]，王学文[3]，杨卓青[1*]

（1. 上海交通大学 电子信息与电气工程学院，上海 200240；2. 哈尔滨工程大学 材料与化学工程学院，哈尔滨 150001；3. 西北工业大学 柔性电子前沿科学中心(柔性电子研究院)，西安 710072）

摘 要： 针对现有柔性温度传感器衬底导热慢的问题，为快速监测轴承等曲面的温度，向聚酰亚胺(PI)中掺入 3wt% 石墨(GR)，制备高导热复合材料，得到的 GR/PI 复合薄膜导热率达到 0.777 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，且具有良好的绝缘性。基于微加工技术，在 GR/PI 复合薄膜上制备了铂薄膜柔性温度传感器，改善了其动态响应特性，响应时间达到 71 ms，优于纯 PI 衬底上的铂薄膜温度传感器。除此之外，所制备的柔性温度传感器的线性度、灵敏度和测量重复性等电学性能均较好。将制备的柔性温度传感器用于金属轴表面的温度测量，与商用红外摄像仪对比，两者测量值差别较小(±2 ℃以内)。

关键词： 复合薄膜衬底；柔性温度传感器；导热性优化；快速响应

中图分类号： TP212.11 **文章编号：** 1001－5868(2022)06－1068－07

Fast Response MEMS Flexible Temperature Sensor Based on Polyimide/Graphite Composite Substrate

LIU Yu[1], SHI Haocheng[2], GUO Chunhuan[2], WANG Xuewen[3], YANG Zhuoqing[1]

(1. Shanghai Jiao Tong University, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai 200240, CHN; 2. Harbin Engineering University, School of Materials and Chemical Engineering, Harbin 150001, CHN; 3. Northwestern Polytechnical University, Frontier Science Center for Flexible Electronics (Institute of Flexible Electronics), Xi'an 710072, CHN)

Abstract: To solve the problem of the substrate's slow thermal conduction for flexible temperature sensors to quickly monitor the temperature of bearings and other curved surfaces, high thermal conductivity composites were prepared by doping 3wt% graphite (GR) into polyimide (PI), which reached a thermal conductivity of 0.777 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ and had good insulation properties. Based on the microfabrication technique, Pt film flexible temperature sensor was prepared on the GR/PI composite film, and its dynamic response characteristics are improved with the response time of 71 ms, which is better than that of the Pt film flexible temperature sensor on pure PI substrate. In addition, the electrical properties such as linearity, sensitivity and measurement repeatability are good. The prepared sensor was used for temperature measurement on metal shaft surfaces, and the difference between the measured values is small (within ±2 ℃) compared with a commercial infrared camera.

Key words: composite thin film substrate; flexible temperature sensor; thermal conductivity optimization; fast response

收稿日期：2022－10－09.

基金项目：国家重点研发计划项目(2020YFB2008503)；国家自然科学基金项目(61974088).

* **通信作者：**杨卓青 **E-mail：** yzhuoqing@sjtu.edu.cn

0　引言

如今，大型飞机、轮船的结构越来越复杂，需要精确监测的零件也逐渐增加，其中轴承由于摩擦频繁，需要进行快速、精确的监测来避免温度过高而造成危险。由于轴承表面主要为非平面，因此需要弯曲性好、响应速度快的传感器对复杂环境下的温度参数进行测量。

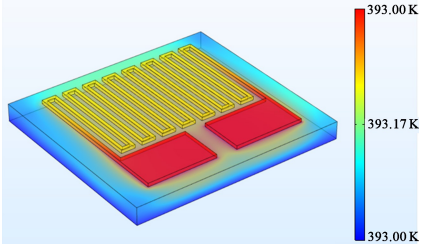
目前，主流的柔性温度传感器多选用聚酰亚胺(Polyimide，PI)作为柔性基底[1-4]，其具有优异的耐高温性、热稳定性、可弯曲性。温度传感器的响应过程主要分为两个阶段：一是环境热量进入温度传感器体表层，通过热传导在传感器内部形成稳定的温度分布；二是温度信号转换为易于测量的信号，如电压、电阻等。其中，前者时间一般在秒量级，而将温度信号转化为其他信号的过程一般在皮秒量级。因此在研究温度传感器的动态响应中，主要关注热传导所消耗的时间。由于 PI 作为衬底的导热能力较差(导热率约为 0.2 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)，可以通过引入高导热性填料来提升复合材料衬底的导热率[5]。例如 Yang 等[6]制造了一种掺杂了 40wt% BN 颗粒的复合 PI 材料，导热率比纯 PI 高 4.6 倍，并保持了优异的电绝缘性和热稳定性。Kume 等[7]将 AlN 颗粒和六方氮化硼颗粒(h-BN)粉末以及 PI 树脂混合，得到具有高导热率的复合材料。Sun 等[8]提出将 7wt% SiC 晶须和 10wt% AlN 纳米粒子在 PI 中均匀分散，可大幅度提高薄膜样品的热导率。以往研究很少关注柔性温度传感器响应缓慢的问题[9-12]，更少研究将高导热率复合材料作为温度传感器的衬底，来优化其响应速度。因此，有必要制备高导热率的复合衬底来加快温度从衬底底部传至顶部的过程，从而实现柔性温度传感器的快速响应。

本文选择石墨(Graphite，GR)，AlN，SiC 和金刚石等 4 种高热导率填料，分别与 PI 混合制成复合薄膜，并测试其导热率。结果表明，在同样掺入 3wt%导热填料时，GR/PI 复合薄膜具有较高的导热率，达到 0.777 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。我们以 GR/PI 薄膜作为衬底制备了温度传感器，测量结果显示其具有较好的线性度、重复性和弯曲性。与纯 PI 作为衬底的温度传感器相比，GR/PI 薄膜温度传感器的动态响应特性更好，响应时间为 71 ms。最后，将制备的柔性温度传感器贴于金属轴表面，将传感器测量得到的温度值与红外摄像仪测量值进行对比，发现两者差别较小。因此，本研究中制备的柔性温度传感器精确度较高，在船舶轴承等曲面结构表面进行快速温度测量方面具有应用潜力。

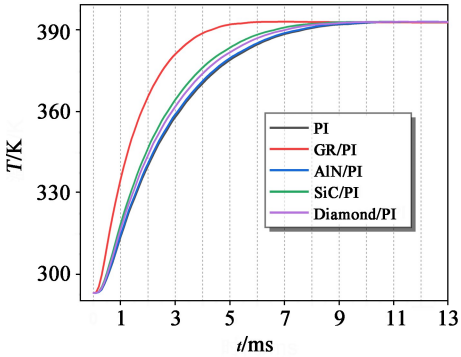
1　设计与制备

1.1　热传导仿真

在研究温度传感器的动态响应中，我们主要关注热量从衬底底部传至敏感单元所消耗的时间。由于 PI 衬底导热性较差，因此我们向 PI 中掺入高导热性填料以提高其热传导能力。选择 4 种不同的高导热率材料，分别为石墨、AlN、SiC 和金刚石，将其与纯 PI 混合制成复合薄膜，之后在其表面制备温度敏感单元，以此结构建立的仿真模型如图 1(a)所示。首先，仿真了以纯 PI 和掺有 3wt%导热填料的 4 种复合薄膜的热传导过程，并在衬底底部施加 120 ℃热源，分析不同复合薄膜衬底中的温度达到稳定分布所需要的时间。仿真结果如图 1(b)所示，从图中可知，GR/PI 复合薄膜的热传导时间最短，为 6 ms 左右；SiC/PI 与 Diamond/PI 复合薄膜热传导时间相近，为 9 ms 左右；AlN/PI 复合薄膜热传导时间与纯 PI 相近，为 10 ms 左右。从结果来看 GR/PI 复合薄膜相对其他 3 种复合薄膜，其作为温度传感器衬底对响应时间的提升效果更为明显。



(a)　温度传感器结构建模图



(b)　不同薄膜衬底热传导时间对比

图 1　传感器热传导仿真的模型与结果

1.2 复合薄膜制备与表征

准备石墨、AlN、SiC、金刚石各 0.3 g，分别与 10 g 聚酰胺酸(Polyamic-Acid，PAA)溶液混合倒入球磨罐中进行高速旋转，将导热填料与 PAA 溶液混合均匀。之后将混合溶液放入真空箱中，除尽溶液中气泡。取清洗干净的玻璃片放在匀胶机上，将混合后的溶液均匀倒在玻璃片上，在转速 1 500 r/m 下保持续 30 s，最后放进高温烘箱里 300 ℃ 保持 60 min 固化，随后自然冷却到室温。

通过 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)测试研究了 PI 及 4 种复合薄膜，其 XRD 图谱如图 2 所示。从测试数据可以观察到所有特征峰，其中 PI 薄膜的 XRD 图谱显示了一个 2θ 集中在 20°左右的宽峰，对应于(110)晶面，表明 PI 分子具有无定形结构。GR/PI 复合薄膜的 XRD 图谱的峰值点在 27°左右，对应于(003)晶面(石墨的 XRD 图谱在 $2\theta=26.4°$处有强特征峰[13])；AlN/PI 复合薄膜的峰值点在 33°，36°，38°左右，分别对应于(110)，(002)和(101)晶面；SiC/PI 复合薄膜的峰值点在 36°左右，对应于(111)晶面。金刚石/PI 复合薄膜的峰值点在 44°左右，对应于(111)晶面。在 4 种复合薄膜中，其特征峰与 4 种掺杂材料的特征峰在 2θ 处的位置非常相近并表现出相似的衍射图案，这表明这 4 种材料在掺入 PI 后能够保持结构的稳定。

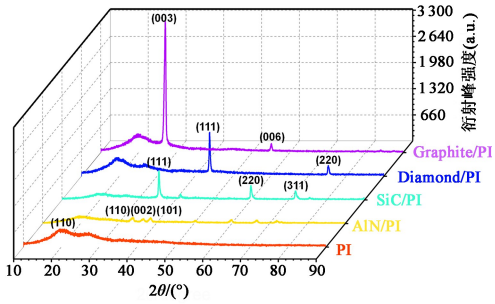


图 2 PI 及 4 种复合薄膜的 XRD 图谱

在本文的工作中，复合薄膜的导热率 $\lambda(T)$ 通过下面等式计算：

$$\lambda(T)=\rho(T)\times\alpha(T)\times C(T) \quad (1)$$

式中，ρ 为样品密度，α 为样品的热扩散系数，C 为样品的比热。使用激光导热仪(德国耐驰，LFA467)测量样品的热扩散系数，使用差示扫描量热仪(美国 TA Instruments，DSC2500)测得样品比热，再用阿基米德排水法测量样品的密度值。四种复合薄膜测试数据如下表 1，GR/PI 复合薄膜导热率为 0.777 W/(m·K)，AlN/PI，SiC/PI 和 Diamond/PI 等 3 种复合薄膜的导热率相近，分别为 0.395，0.428 和 0.386 W/(m·K)。4 种复合薄膜与 PI 的导热率对比如图 3 所示，可以看出，在掺入相同质量分数(3%)填料的情况下，GR/PI 复合薄膜导热率明显优于其他 3 种复合薄膜，且掺入 3wt%石墨时，复合薄膜仍然具有良好的绝缘性，因此在本研究中选用掺有 3wt%石墨的 GR/PI 复合薄膜作为柔性温度传感器的衬底，有望实现传感器的快速响应。由于热量可以沿着高导热填料快速传递，因此引入高导热性填料可以提升复合材料整体的导热率，而石墨的固有导热率比 AlN 和 SiC 高很多，因此 GR/PI 具有更好的导热性。虽然金刚石也具有很高的热导率(2 000 W/(m·K))，但是当填料的固有导热率是基体导热率的 100 倍以上时，复合材料的导热率对填料的固有导热率不敏感，因此金刚石在开发高导热复合材料方面没有优势[14]。此外，复合材料的热传递主要是通过颗粒和导热通路完成的，相对于比较小的颗粒，热量更容易通过较大的颗粒传输；同时，增加分散性有助于导热通路的形成，可有效提高传热能力[15]。

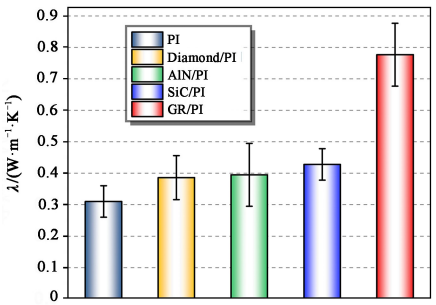


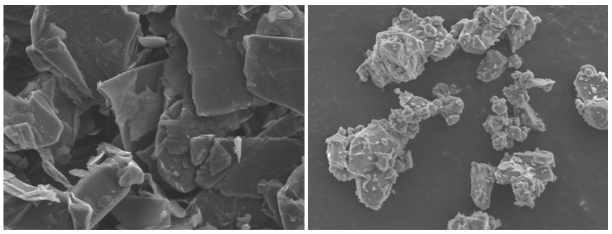
图 3 PI 及 4 种复合薄膜导热率对比图

表 1 PI 及 4 种复合薄膜的热传导性能

材料	PI	GR/PI	AlN/PI	SiC/PI	Diamond/PI
$\alpha/(mm^2\cdot s^{-1})$	0.190	0.364	0.190	0.216	0.205
$C/(J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1})$	1.225	1.415	1.422	1.434	1.284
$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	1.333	1.509	1.463	1.381	1.467
$\lambda/(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$	0.310	0.777	0.395	0.428	0.386

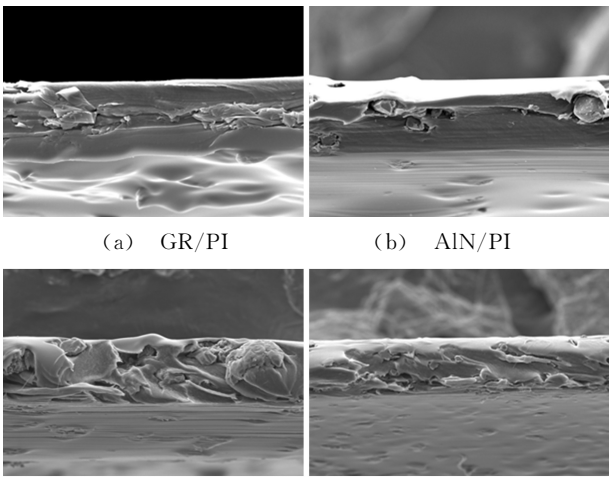
通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)观察 4 种填料颗粒及 4 种复合薄膜的断面形貌，结果如图 4 和图 5 所示。通过观察可知，石墨呈鳞片状，而其他材料均为颗粒状，石墨之间相互接触重叠，接触面较大，热量可以更多地通过石墨形成的导热通路传递；而其他填料颗粒接触面积较小，形成的导热通路较少。另一方面，因为石墨密度较小，在相同质量分数下，石墨的体积分数较大，在复合薄膜中的分散更密集，会形成更多的导热

通路，所以对复合薄膜的导热率提升效果更好。



（a）石墨　（b）AlN　（c）SiC　（d）金刚石

图 4　4 种高导热填料粉末的 SEM 图



（a）GR/PI　（b）AlN/PI　（c）SiC/PI　（d）Diamond/PI

图 5　制备的 4 种复合薄膜的断面形貌 SEM 图

1.3　柔性温度传感器的制备

在本研究中选用掺有 3wt% 石墨的 GR/PI 复合薄膜作为柔性温度传感器的衬底。柔性温度传感器制备流程如图 6 所示，主要工艺流程如下：(a) 在全固化的 GR/PI 复合薄膜上旋涂光刻胶 AZ4620，转速 1 200 r/m 持续 30 s，厚度约 8 μm，使用程控烘箱固化光刻胶，于 90 ℃保持 120 min，随后自然冷却至室温；(b)使用高精度掩膜版进行曝光工艺；(c)将基片放入配好的显影液中，充分去除曝光部分光刻胶，得到电阻栅基本图形；(d)使用全自动磁控溅射镀膜机溅射 Ti 和 Pt 薄层，总厚度约为 300 nm。在本研究中选择 Pt 作为热电阻材料，其性能良好，具有高精度、线性和快速响应等特性[16-17]。将溅射后的样品浸泡在丙酮溶液中，低功率超声 20 min，可得到 Pt 电阻栅的基本结构；(e)在器件顶层涂覆 PI 胶作为绝缘层，使用匀胶机使 PI 平整化，转速 1 500 r/m，持续 30 s，厚度约为 2 μm，使用热板半固化 PI 层，温度为 150 ℃，保持 30 min，自然冷却至室温；最后用棉签蘸取丙酮去除电极上覆盖的 PI，将电极暴露出来用于后续接线测试；(f)最后将器件从玻璃基板上剥离下来。制备的复合薄膜柔性温度传感器实物如图 7 所示，通过观察可知，传感器图形保持完整，边缘清晰，表面光亮，制备成品率高，且传感器大幅度弯曲后无任何异常，可见其具有良好的机械柔性。

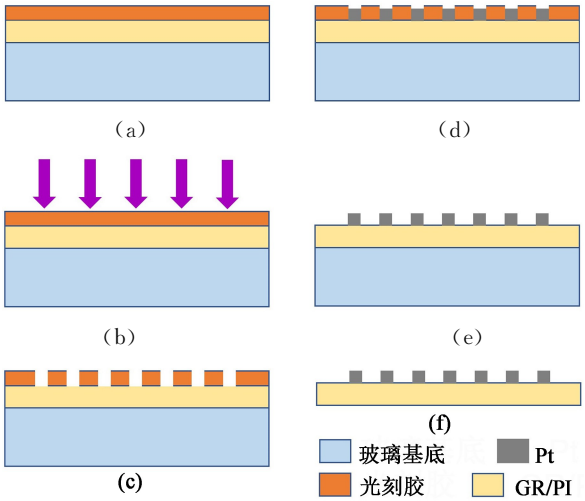
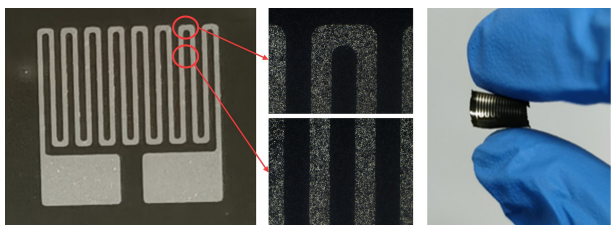


图 6　柔性温度传感器制备工艺流程示意图



（a）器件光学显微镜图　（b）器件实物图

图 7　柔性温度传感器光学显微镜图和实物展示图

2　结果与讨论

2.1　线性度及稳定性

测量柔性温度传感器在电气性能方面的实验装置示意图如图 8 所示。将传感器置入程控恒温油槽中，恒温油槽可以提供稳定的温度，避免空气流动带来的温度波动，并且可以程序控制加热速度；使用标准热电偶温度计（德图仪表有限公司，Testo 925）校准油槽温度；电阻由万用表测量显示及记录。将薄膜温度传感器的两电极与万用表相连，设置加热程序给温度传感器所处环境升温，万用表实时测量并记录传感器电阻值。

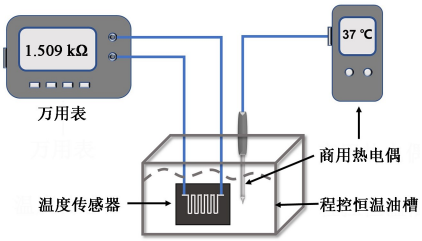
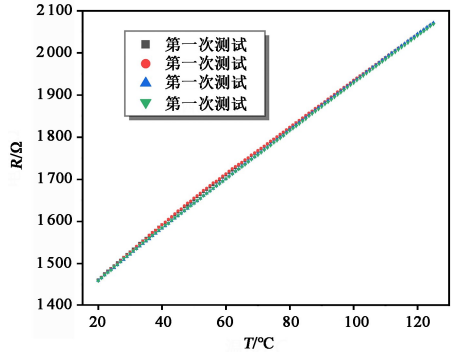
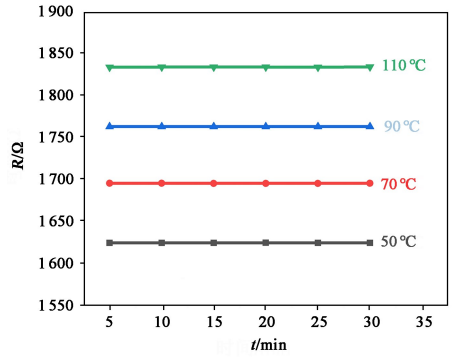


图 8 传感器电气性能测试装置示意图

在本研究中，考虑到实际轮船轴承应用环境的需求，重点关注 30～120 ℃的工作范围。将油槽温度从室温增加到 130 ℃，对以 GR/PI 复合薄膜为衬底的柔性温度传感器的电阻温度曲线进行多次测量，如图 9(a)所示。从数据的变化趋势可以看到，传感器的电阻随着温度升高而变大且呈线性变化，拟合曲线的相关系数 $R^2=0.998\ 6$ 比较高，表明传感器在温度和电阻之间表现出良好的线性关系。传感器的电阻温度系数 $TCR=0.002\ 13/℃$，与之前报道的同类型温度传感器的 TCR 值相当[17]，表明具有良好的灵敏度。几次测量的曲线基本重合，证明传感器的温度测量重复性较好。如图 9(b)表示传感器在不同应用温度(50，70，90 和 110 ℃)下的稳定性。结果发现，制作的柔性温度传感器具有良好的稳定性，波动范围小于 1 Ω。



(a) 电阻温度关系曲线



(b) 稳定性测试结果

图 9 温度传感器电气性能测试结果

2.2 响应时间

David[18]提出了一种测试温度传感器微秒和毫秒量级时间常数的方法，即让一滴水以自由落体的方式滴落至已加热表面上放置的温度传感器上，然后测试由滴水而产生的负温度阶跃的响应。实验测试装置如图 10 所示，首先将温度传感器置于热板上，衬底朝上，敏感单元朝下，热板提供恒定温度环境，此时传感器输出稳定的温度信号 V_0，然后在传感器正上方 1 cm 处，通过胶头滴管让一滴水滴落，落到衬底表面，温度发生阶跃跳变，此时温度传感器输出信号也跟随发生变化，但由于存在导热过程，传感器需要一定时间来达到稳定的信号输出，记为 V_t，经过一段时间后，传感器达到热平衡。采集并记录传感器信号跳变过程，通过对采集的温度信号进行拟合，最终截取出温度信号下降到 V_0 与 V_t 之差的 90%所需要的时间记录为时间常数。分别测试了两个 GR/PI 复合薄膜衬底柔性温度传感器与两个以纯 PI 为衬底的柔性温度传感器的响应时间，如图 11(a)所示，其中 PI 衬底的厚度为 18 和 21 μm，GR/PI 衬底的厚度为 21 和 23 μm，虽然 PI 衬底比复合薄膜衬底厚度小，但是以 GR/PI 复合薄膜为衬底的温度传感器的响应时间更短，说明在 PI 中掺入石墨可以明显提升其导热性，从而改善柔性温度传感器的动态响应特性。如图 12(b)所示为滴水法测量响应时间时，21 μm 厚的 GR/PI 复合薄膜衬底温度传感器和 18 μm 厚的以纯 PI 为衬底的温度传感器的电阻信号阶跃变化过程图。前者的响应时间为

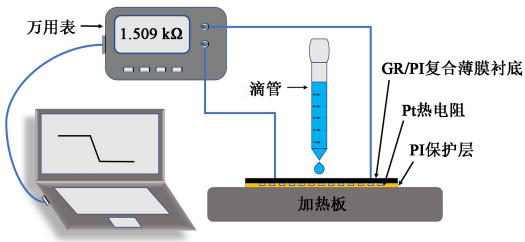
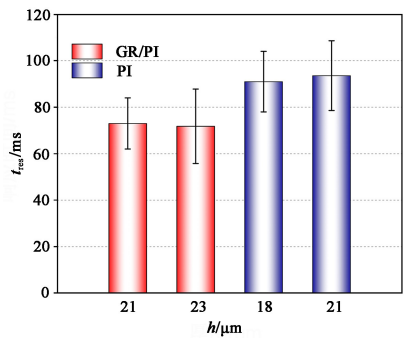
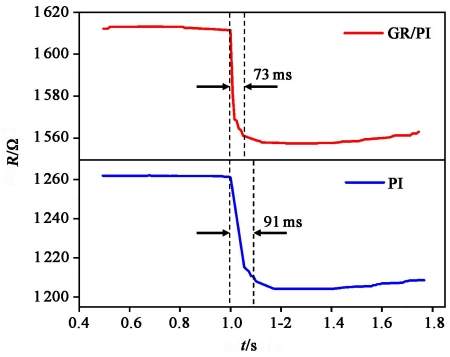


图 10 响应时间测试装置示意图



(a) 不同衬底厚度下两种温度传感器响应时间对比



（b）　两种传感器电阻阶跃变化过程对比

图 11　复合薄膜柔性温度传感器与以纯 PI 为衬底的温度传感器的响应时间对比图

73 ms，后者的响应时间为 91 ms，表明以 GR/PI 复合薄膜作为衬底的温度传感器的电阻变化速度更快，响应时间更短。由实验测得的响应时间值与仿真计算的结果有所差异，这是因为实际生活中理想温度阶跃并不存在，只能通过产生一个足够陡峭的温度变化信号来近似模拟，这对测试结果产生一定影响。

2.3　应用测试

用制备的复合薄膜柔性温度传感器实际测量一发热轴的温度，测试装置如图 12 所示，首先对温度传感器进行标定得到电阻温度曲线，如图 13(a)所示，然后输入到相应软件中。测试时将传感器衬底贴合一个柱状金属(模拟轴)的表面，将金属置于热板上，对热板加热使圆柱体升温，数据采集器实时测量传感器电阻并输入至软件中，软件根据温度-电阻函数曲线会将电阻值转换为对应温度值显示出来，从而进行温度的测量。同时，红外摄像仪也会对金属表面进行温度测量，其结果作为实际温度值，与软件显示的测量值进行对比，如图 13(b)所示。测量温度与实际温度误差较小，小于±2 ℃，说明本研究中制备的温度传感器精度较高，可用于实际轴承表面温度的测量。

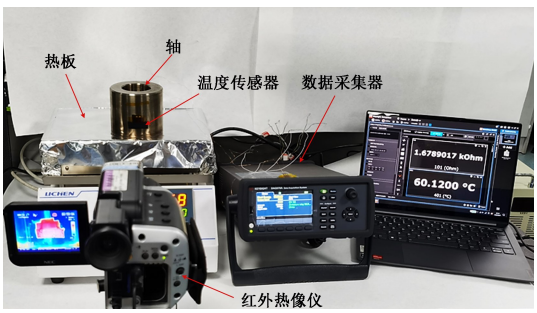
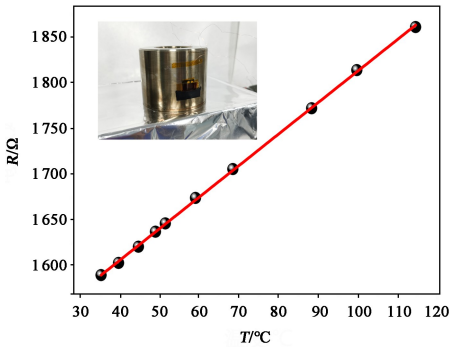
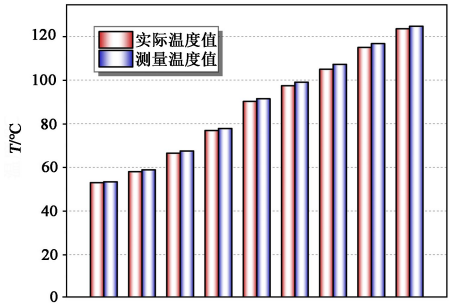


图 12　轴表面温度测试系统实物图



（a）　传感器电阻-温度标定曲线



（b）　传感器测温与红外实际测温对比图

图 13　复合薄膜温度传感器应用测试结果图

3　结论

在本文的工作中制备了具有快速响应特性的复合薄膜柔性温度传感器。首先，制备了 4 种复合 PI 薄膜，发现 GR/PI 复合薄膜具有较高的导热率，达到 0.777 W/(m·K)，且具有良好的绝缘性。之后，在 GR/PI 复合薄膜上制备温度传感器，其动态响应特性良好，响应时间可以达到 71 ms，优于以纯 PI 为衬底的温度传感器。除此之外，所制备传感器的线性度、重复性等电学性能均较好。最后，将传感器用于金属轴表面的温度测量，其测试结果与商用红外摄像仪测量得到的温度值差别较小(±2 ℃)。表明，本研究中制备的温度传感器在船舶轴承等曲面结构表面进行快速温度测量方面具有应用潜力。

参考文献：

[1]　Shih W P, Tsao L C, Lee C W, et al. Flexible temperature sensor array based on a graphite-polydimethylsiloxane composite[J]. Sensors, 2010, 10(4): 3597-3610.

[2]　Sahatiya P, Puttapati S K, Srikanth V, et al. Graphene-based wearable temperature sensor and infrared photodetector based on flexible polyimide substrate[J]. Flexible and Printed Electronics, 2016, 1(2): 025006.

[3]　Moser Y, Gijs M. Miniaturized flexible temperature sensor [J]. J. of Microelectromechanical Systems, 2007, 16(6):

1349-1354.

[4] Yang Y J, Chia B T, Chang D R, et al. Development of a flexible temperature sensor array system[J]. Key Engineering Materials, 2008, 381: 383-386.

[5] Wong C P, Bollampally R S. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging[J]. J. of Appl. Polymer Science, 1999, 74(14): 3396.

[6] Yang N, Xu C, Hou J, et al. Preparation and properties of thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. RSC Advances, 2016, 6 (22): 18279-18287.

[7] Kume S, Yamada I, Watari K, et al. High-thermal-conductivity AlN filler for polymer/ceramics composites[J]. J. of the American Ceramic Society, 2009, 92 (s1): S153-S156.

[8] Sun C, Jiangbo L, Yang Z, et al. Development of a polyimide/SiC-whisker/nano-particles composite with high thermal conductivity and low coefficient of thermal expansion as dielectric layer for interposer application[C]// 2018 IEEE 68th Electronic Components and Technol. Conf., 2018: 1537-1542.

[9] Luo J J, Liu G S, Zhou W J, et al. A graphene-PDMS hybrid overcoating enhanced fiber plasmonic temperature sensor with high sensitivity and fast response [J]. J. of Materials Chemistry C, 2020, 8(37): 12893-12901.

[10] Liao Y, Liu Y, Li Y, et al. Large-range, highly-sensitive, and fast-responsive optical fiber temperature sensor based on the sealed ethanol in liquid state up to its supercritical temperature[J]. IEEE Photonics J., 2019, 11(6): 1-12.

[11] Wu Z, Ding H, Tao K, et al. Ultrasensitive, stretchable, and fast-response temperature sensors based on hydrogel films for wearable applications [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13(18): 21854-21864.

[12] Tseng I H, Chang J C, HuangS L, et al. Enhanced thermal conductivity and dimensional stability of flexible polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide[J]. Polymer Inter., 2013, 62(5): 827-835.

[13] Huang X, Jiang P, Tanaka T. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(4): 8-16.

[14] Xiao M, Du B X. Review of high thermal conductivity polymer dielectrics for electrical insulation [J]. High Voltage, 2016, 1(1): 34-42.

[15] Shao L, Zhao X, Gu S, et al. Pt thin-film resistance temperature detector on flexible Hastelloy tapes [J]. Vacuum, 2021, 184: 109966.

[16] 张 普, 傅兴华, 王俊强, 等. 一种微型 Pt 温度传感器及其读出电路的研究[J]. 半导体技术, 2012, 37(6): 464-469.
Zhang Pu, Fu Xinghua, Wang Junqiang, et al. Research on a kind of Pt micro temperature sensor and its readout circuit[J]. Semiconductor Technol., 2012, 37(6): 464-469.

[17] 何柳丰, 窦文堃, 刘军山. 聚酰亚胺柔性温度传感器的制作与性能测试[J]. 机电工程技术, 2018, 47(11): 5-8.
He Liufeng, Dou Wenkun, Liu Junshan. Fabrication and performance testing of polyimide flexible temperature sensors [J]. Mechatronics Engineering Technol., 2018, 47(11): 5-8.

[18] Buttsworth D R. Assessment of effective thermal product of surface junction thermocouples on millisecond and microsecond time scales[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2001, 25(6): 409-420.

作者简介:

刘 玉(1998—),女,黑龙江省齐齐哈尔市人,硕士研究生,研究方向为柔性温度传感器;

杨卓青(1982—),男,山西省应县人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为 MEMS 器件与柔性电子技术。