

# 基于载能离子束技术制备超薄无胶挠性覆铜板

张一凡<sup>1</sup>, 闫维卿<sup>1</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 袁恒<sup>1</sup>, 沈永清<sup>2</sup>,  
陈琳<sup>2</sup>, 庞盼<sup>2</sup>, 欧阳潇<sup>1</sup>, 廖斌<sup>1\*</sup>

(1. 北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875; 2. 北京市科学技术研究院, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 开发超薄的无胶二层挠性覆铜板 (2L-FCCL)。**方法** 融合 MEVVA 离子注入、磁过滤阴极真空弧和化学电镀技术在柔性聚酰亚胺表面构筑梯度金属化结构, 并为超薄无胶二层挠性覆铜板的制备提供解决方案。**结果** 通过 XPS、ATR-FTIR 光谱及反应分子动力学 (ReaxFF-MD) 模拟证明了  $\text{Ni}^+$  注入过程中聚酰亚胺亚表层互键连网络的形成, 这种离子整合反应带来的机械互锁效应能够极大提高界面附着强度。此外, 磁过滤阴极真空弧技术制备的  $\gamma$  (Ni-Cr) 合金过渡层具有良好的柔韧性和延展性, 有助于 Cu 膜的后续生长, 并增强协同变形能力。通过 45° 剥离试验测得 NiCr 合金层与聚酰亚胺基底之间的附着强度为  $(1.75 \pm 0.16) \text{N/mm}$ , 而精细化挠性覆铜线路经历 1 000 次弯折试验后在其高变形区域未观察到裂纹萌生或线路剥落现象。**结论** 通过 MEVVA 离子注入与磁过滤阴极真空弧技术的耦合可以显著提升挠性覆铜板的机械稳定性, 有望应用于高端挠性覆铜板的工业化制备。

**关键词:** 挠性覆铜板; 离子注入; MEVVA 源; 磁过滤阴极真空弧; 分子动力学; 界面

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0313-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.027

## Preparation of Ultra-thin Adhesive-free Flexible Copper Clad Laminate Based on Energetic Ion Beam Technology

ZHANG Yi-fan<sup>1</sup>, YAN Wei-qing<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, YUAN Heng<sup>1</sup>, SHEN Yong-qing<sup>2</sup>,  
CHEN Lin<sup>2</sup>, PANG Pan<sup>2</sup>, OUYANG Xiao<sup>1</sup>, LIAO Bin<sup>1\*</sup>

(1. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;  
2. Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** Due to the advantages of lightweight, flexibility and high wiring density, flexible copper clad laminate (FCCL) provides a strategy for realizing the flexibility of microelectronic products. However, the widely used three-layer flexible copper clad laminate (3L-FCCL) has many drawbacks, such as micro defects, poor adhesion, poor thermal stability and high-speed signal loss, which can not meet the development trend of high integration, high density and high frequency in the field of microelectronics. In this work, the gradient metallization structure was fabricated on the surface of flexible polyimide based on energetic ion beam technology, which provided a solution for the preparation of ultra-thin flexible copper clad laminate. The  $\text{Ni}^+$  ion implantation introduced a lot of defects on the surface of polyimide, the roughness increased from 1.33 nm to 2.14 nm, and

收稿日期: 2022-08-29; 修订日期: 2023-01-09

Received: 2022-08-29; Revised: 2023-01-09

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VIII-0003-0164)

Fund: Major National R&D Projects (J2019-VIII-0003-0164)

引文格式: 张一凡, 闫维卿, 李倩, 等. 基于载能离子束技术制备超薄无胶挠性覆铜板[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 313-321.

ZHANG Yi-fan, YAN Wei-qing, LI Qian, et al. Preparation of Ultra-thin Adhesive-free Flexible Copper Clad Laminate Based on Energetic Ion Beam Technology[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 313-321.

needle-like microstructure could be detected. XPS and ATR-FTIR spectra indicated that the extensive fracture of the carbonyl (C=O) and the imide (C—N) in PMDA was accompanied by the formation of the Ni—O and Ni—N complex during the process of Ni<sup>+</sup> ion implantation. The reaction molecular dynamics (ReaxFF-MD) simulation indicated that the energy transfer caused by elastic collision was far greater than the fracture energies of carbonyl (C=O), imide (C—N) and C—H bond, which resulted in the extensive fracture of these corresponding chemical bonds. These separated N, O and H atoms became free atoms with certain kinetic energies. Subsequently, these free atoms moved to the vicinity of free radicals and formed amine (—NHR) and amide (—NHCOR) groups. In addition, it was observed that the incident Ni<sup>+</sup> ions chelated with the carbonyl (C=O) and the imide (C—N) in PMDA and formed the new Ni—N and Ni—O chelates. Due to the cascade effect, the above reactions were extended to the whole polyimide model until the kinetic energy of the system was completely dissipated. The mechanical interlocking effect stemming from the ion chelation reaction greatly improves the interfacial adhesion strength. The enhancement of interface adhesion could alleviate the strain concentration caused by the local delamination due to external deformation, thus inhibiting the crack initiation of polymer-based coatings. In addition, the  $\gamma$  (Ni—Cr) alloy transition layer deposited by filtered cathode vacuum arc (FCVA) had excellent flexibility and ductility, which advantageously supported the subsequent growth of Cu film and enhanced the cooperative deformation ability. During the process of the FCVA deposition, the target was highly ionized, and the stress evolution could be optimized by ion irradiation and adsorbed atoms movement. Strong ion bombardment promoted local epitaxial growth and solid solution state transition at the interface, which was conducive to improving the interface adhesion strength and reducing the interface stress. The adhesion strength between NiCr alloy layer and polyimide assessed by 45° peel test was (1.75±0.16)N/mm, while no crack initiation or spalling was detected in the high deformation area of refined flexible copper clad wire after 1 000 folding tests. Therefore, the mechanical stability of FCCL can be significantly improved through the technical coupling of MEVVA ion implantation and FCVA, which is also expected to be applied to the industrial preparation of upmarket flexible copper clad laminate.

**KEY WORDS:** flexible copper clad laminate; ion implantation; MEVVA source; FCVA; molecular dynamics; interface

近年来,随着微电子行业的迅猛发展,消费类电子电路呈现出可挠曲、小型化、高密度化及信号高速化的发展趋势,这大大提升了柔性印制电路板(FPC)的市场需求,促进了其制造技术的高速发展。挠性覆铜板(FCCL)作为FPC的重要组成部分,它具有厚度薄、质量轻、可挠曲和配线密度高等优点,为实现微电子产品的柔性化提供了解决策略。目前,超薄挠性覆铜板已成为高密度多层布线集成电子电路领域的首选材料<sup>[1-3]</sup>。

聚酰亚胺(PI)因其低介电常数、高热稳定性和优异的光学性能等特点,在柔性电子领域得到广泛应用。传统的三层挠性覆铜板主要采用层压法制造,即在柔性聚酰亚胺衬底表面涂敷环氧黏合剂(10~20 μm),在真空状态下与粗糙的铜箔层压制而成。在黏合剂涂敷过程中存在厚度不均匀、涂覆层表面微缺陷等问题,这会严重影响其良品率。环氧基黏合剂的热稳定性较差,在循环使用过程中电流加载/卸载可能诱导致命的界面脱黏,甚至分层<sup>[1,4-5]</sup>。此外,黏合剂的使用还会大幅增加挠性覆铜板的高频介电损耗。由于趋肤效应的存在,较厚的铜箔及粗糙界面会增大挠性覆铜板在高频(5G)应用时的高速信号损失,因此必须开发新型超薄无胶二层挠性覆铜板。由于聚酰亚胺衬底表面的化学结构较稳定,因此如何调控铜与聚酰亚胺之间的界面结合强度是制备超薄无胶二层挠性

覆铜板过程中面临的核心问题。

为了解决上述问题,基于载能离子束技术构筑柔性聚酰亚胺表面梯度金属化结构是一项很有前途的解决方案。在离子注入(IIP)过程中,基于离子缝合和机械互锁效应,注入离子与聚酰亚胺单体之间通过建立互连键网络,能够实现聚酰亚胺的表面活化和功能化<sup>[6]</sup>。在磁过滤阴极真空弧沉积(FCVA)过程中,磁透镜产生的聚焦离子束轰击将实现聚酰亚胺亚表层离子的钉扎,促进表层合金局部外延生长和固溶体状态的转变<sup>[7]</sup>。此外,得益于磁过滤效应,通过磁过滤阴极真空弧技术沉积的涂层始终呈现出致密、均匀和光滑的特征。由此可见,通过MEVVA离子注入和磁过滤阴极真空弧沉积技术在柔性聚酰亚胺表面构筑梯度金属化结构,可以制备出具有较高界面兼容性、结合强度和协同变形能力的超薄无胶二层挠性覆铜板。

在这项工作中,通过融合使用MEVVA离子注入、磁过滤阴极真空弧和化学电镀等技术,制备图案化的超薄无胶二层挠性覆铜板,并对其子层及界面处的微观结构、化学成分和织构演变进行表征。利用反应分子动力学(ReaxFF-MD)模拟验证Ni<sup>+</sup>注入过程中在聚酰亚胺衬底亚表面产生的螯合反应。最后,利用45°剥离试验机和循环弯折试验机评估挠性覆铜板的界面附着力和机械稳定性。

## 1 实验

### 1.1 材料

聚酰亚胺衬底使用杜邦公司生产的 Kapton HN, 厚度为 25  $\mu\text{m}$ 。在实验前, 依次使用无水乙醇和去离子水超声清洗 20 min, 将清洗后的聚酰亚胺薄膜在烘箱中充分干燥 (80  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h)。

### 1.2 沉积过程

如图 1 所示, 使用北京师范大学离子束实验室开发的复合材料表面改性系统进行离子注入和磁过滤阴极真空弧沉积, 该设备配备 2 个金属蒸汽真空离子源 (MEVVA), 可以实现不同金属元素的注入掺杂及膜层沉积<sup>[8]</sup>。将聚酰亚胺衬底固定在垂直于等离子体的可旋转样品台上, 使用机械泵和分子泵将腔室抽气, 直至真空度为 5 mPa。

在离子注入前, 首先使用 2 keV 的低能 Ni 离子束对衬底表面溅射清洗 3 min, 随后采用 7 keV 的 Ni 离子束进行离子注入, 注入时间为 11 min。然后, 使用 NiCr 合金靶 (原子数分数, Ni 80%, Cr 20%) 在改性的聚酰亚胺上沉积 NiCr 过渡层。Ni 和 Cr 的混合等离子体通过 180 $^{\circ}$ 磁过滤弯管, 并引入真空室, 以过滤掉中性液滴和大颗粒。在沉积过程中, 磁场电流为 2.0 A, 正偏压为 24 V, 占空比为 90%。NiCr 合金的沉积时间为 5 min, 涂层厚度约为 15 nm。随后, 将沉积有 NiCr 合金的聚酰亚胺浸没于混合电镀液 (质量分数,  $\text{CuSO}_4$  25%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  71.4%, LUCINA SF-A 1.8%, LUCINA SF-B 1.8%) 中电镀 16 min, 从而获得厚度为 5  $\mu\text{m}$  的 Cu 膜。

### 1.3 性能表征

采用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR, 8400S, Shimadzu) 在衰减全反射 (ATR) 模式下进行红外分析。通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, ThermoFisher) 表征表面的化学成分。使用组合电子枪实现荷电补偿, 并且参考结合能为 284.8 eV 处的 C 1s 峰进行峰位校准。使用原子力显微镜 (AFM, Tosca 400, Anton Paar) 在轻敲模式下观察三维形貌。通过冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800, Hitachi) 观察表面形貌。使用透射电子显微镜 (TEM, TECNAI G20, FEI) 在加速电压 200 kV 条件下确定涂层的显微结构和晶体结构。使用 45 $^{\circ}$ 剥离试验机 (DS2, MEIKO) 评估膜基界面的附着强度, 在测试前将样品的尺寸裁剪为 100 mm $\times$ 5 mm, 在加热的条件下用镊子实现局部膜基分离, 将样品水平固定, 并将剥离的 Cu/CuNi 涂层固定于悬臂梁夹具上, 将悬臂梁沿 45 $^{\circ}$ 斜向上匀速提拉, 从而获得样品的膜基界面附着强度。使用循环弯折试验机 (PT-806, HOKUTO) 评估挠性覆铜板的耐弯折性能, 弯折 1 000 次, 弯折半径为 2 mm, 频率为 1 Hz。使用 SRIM-2013 软件中的“损伤详细计算”模式计算离子射程、离子深度分布及原子平均离位 (Displacement per atom, dpa), 靶材成分符合标准 Kapton 单体的化学计量比, 靶材密度为 1.42 g/cm<sup>3</sup>。

### 1.4 分子动力学模拟

在离子注入过程中, 分子动力学模拟需要选择一个合适的反应力场 (ReaxFF), 它是基于键级的概念,

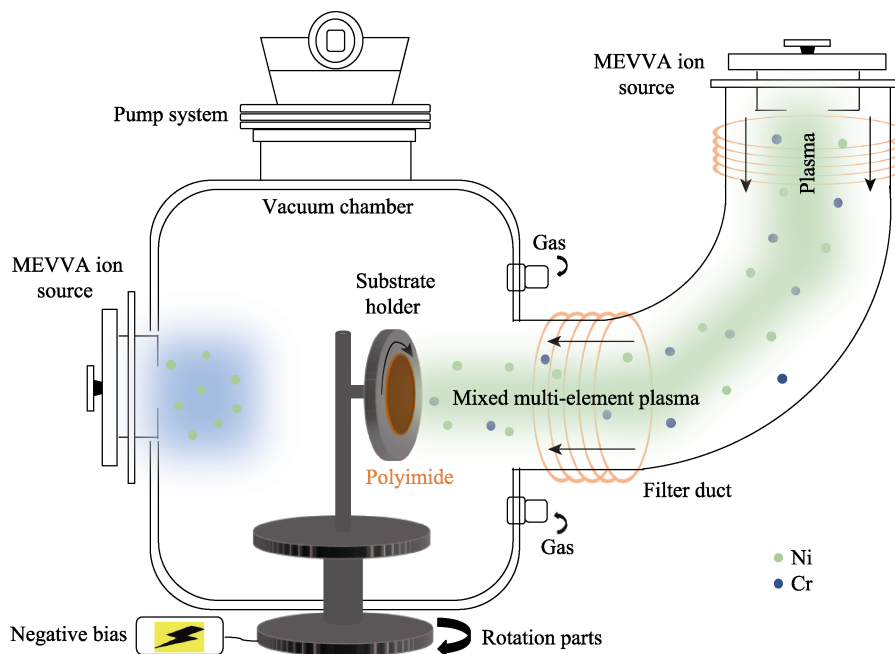


图 1 离子注入和磁过滤阴极真空弧装置的原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of ion implantation and filtered cathode vacuum arc device

仅由原子间距离确定,并提供键断裂和形成的适当描述<sup>[9-11]</sup>。这里使用“C/H/O/N/S/Si/Pt/Zr/Ni/Cu/Co/He/Ne/Ar/Kr/Xe”反应力场来描述原子间的相互作用<sup>[12]</sup>。首先使用 Accelrys Inc.开发的 Material Studio 软件进行模型构建,将 200 个聚合度为 4 的聚酰亚胺分子链填充到 1 个立方体单元中,以构建密度为  $0.3 \text{ g/cm}^3$  的无定形结构。使用 Forcite 模块中的 cvff 势函数对模型进行初步的几何优化,以获得稳定的结构。然后,将优化后的模型导入 LAMMPS 分子动力学模拟器中,在周期性边界条件下,通过 NPT 系综充分弛豫,以达到真实的密度。所有原子最初被分配为零电荷,并使用电负性均衡方法 (EEM) 执行电荷平衡,以处理每步原子之间的静电相互作用<sup>[13]</sup>。利用共轭梯度 (CG) 极小化方法在 NVT 系综中弛豫 10 ps。经过一系列的结构优化和弛豫后,此模型已准备好进行离子注入的模拟。在盒子的角落中产生 1 个镍原子作为初级敲打原子 (PKA),并以 1 keV 的动能沿空间对角线方向发射,通过调整时间步长来跟踪级联碰撞。在整个模拟过程中,在 3 个笛卡尔方向都应用了周期性边界条件。通过固定模型下表面 (约 0.5 nm) 来抑制级联过程中模型的漂移。利用 OVITO 实现模拟过程的可视化<sup>[14]</sup>,并通过设置成对截止半径来搜索化学键的生成/断键信息。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Ni}^+$ 离子注入对聚酰亚胺亚表层结构的影响

$\text{Ni}^+$  注入聚酰亚胺的 SRIM 模拟如图 2 所示。通

过计算原子平均离位 (dpa) 来估算辐照损伤,其峰值损伤剂量为 9.85 dpa,约位于表面以下 11.2 nm 处。 $\text{Ni}^+$  峰值浓度 (用原子数分数表示) 为 8.35%,约位于表面以下 19.6 nm 处。

经原始聚酰亚胺和  $\text{Ni}^+$  注入后,聚酰亚胺的 SEM 表面形貌和 AFM 三维形貌如图 3 所示。原始聚酰亚胺相对光滑、均匀且无缺陷,利用 AFM 测得其方均根粗糙度仅为 1.33 nm。然而,在  $\text{Ni}^+$  注入后,聚酰亚胺的表面出现了大量缺陷,粗糙度增至 2.14 nm,并检测到针尖状微结构。

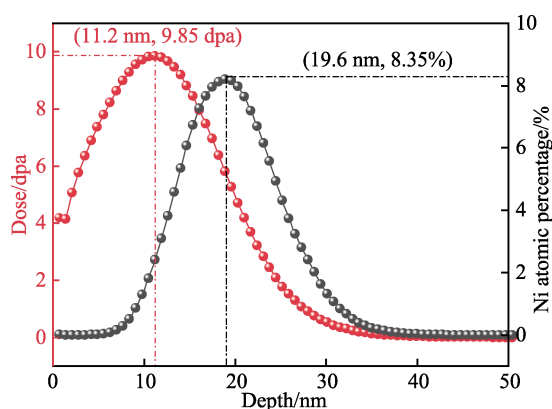


图 2  $\text{Ni}^+$  注入聚酰亚胺过程的 SRIM 模拟  
Fig.2 SRIM simulation of  $\text{Ni}^+$  ion implantation into polyimide

利用 XPS 探究了样品的化学键性质,特别是注入离子与聚酰亚胺单体混合成键的可能性。原始聚酰亚胺和  $\text{Ni}^+$  注入后聚酰亚胺的精细 XPS 光谱如图 4 所示。原始聚酰亚胺的 O 1s 光谱可以被分解为 PMDA 中的  $\text{C}=\text{O}$  键和 ODA 中的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  键 2 个典型

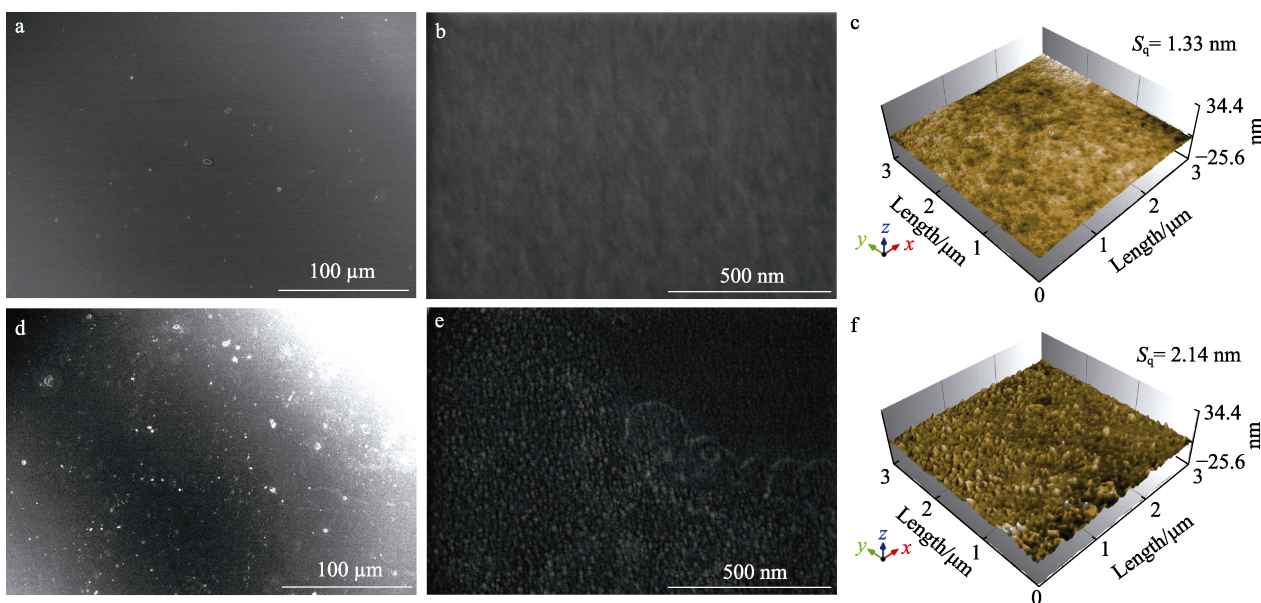


图 3 原始聚酰亚胺 (a—c) 和  $\text{Ni}^+$  注入后聚酰亚胺 (d—e) 的 SEM 表面形貌和 AFM 三维形貌  
Fig.3 SEM surface morphologies and AFM three-dimensional morphologies of the pristine polyimide (a-c) and  $\text{Ni}^+$  implanted polyimide (d-e)



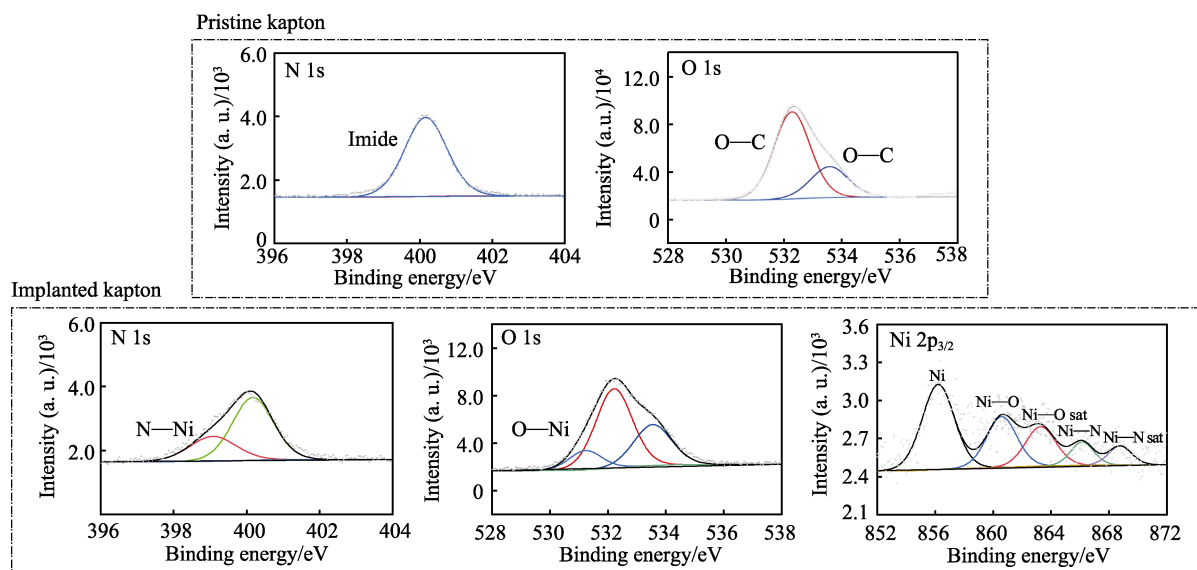


图 4 原始聚酰亚胺和  $\text{Ni}^+$  注入后聚酰亚胺的 XPS 精细光谱  
Fig.4 Fine XPS spectra of the pristine polyimide and  $\text{Ni}^+$  implanted polyimide

组分。在  $\text{Ni}^+$  注入后, 由于 PMDA 中  $\text{C}=\text{O}$  的广泛断裂, 导致 O 1s 峰的强度降低, 并伴随着  $\text{Ni}-\text{O}$  键的形成。通过对比可以发现, 在离子注入后 N 1s 峰的强度显著降低, 这是因为在离子注入过程中 PMDA 中的酰亚胺键 ( $\text{C}-\text{N}$ ) 持续断裂。此外, 在离子注入后, N 1s 峰发生了展宽, 在较低的结合能下出现了一个新峰, 这可以归因于  $\text{Ni}-\text{N}$  络合物的形成。如图 4 所示, Ni 2p 光谱也可以证实前面的推断。

随后利用 ATR-FTIR 光谱进一步说明  $\text{Ni}^+$  注入后聚酰亚胺亚表面的结构变化。如图 5 所示, 在  $421$ 、 $452\text{ cm}^{-1}$  处有 2 个新特征峰出现, 表明形成了  $\text{Ni}-\text{O}$  键。在  $2330\text{ cm}^{-1}$  处特征峰增强, 这归因于 PMDA 酰亚胺键 ( $\text{C}-\text{N}$ ) 的断裂, 以及  $\text{Ni}-\text{N}$  络合物、胺 ( $-\text{NHR}$ ) 和酰胺 ( $-\text{NHCOR}$ ) 基团的形成。此外, 在  $2850$ 、 $2920$ 、 $3200\text{ cm}^{-1}$  处出现了 3 个微弱的特征峰, 表明在离子注入过程中生成了少量  $\text{O}=\text{C}-\text{H}$  和  $\text{N}-\text{H}$  键。

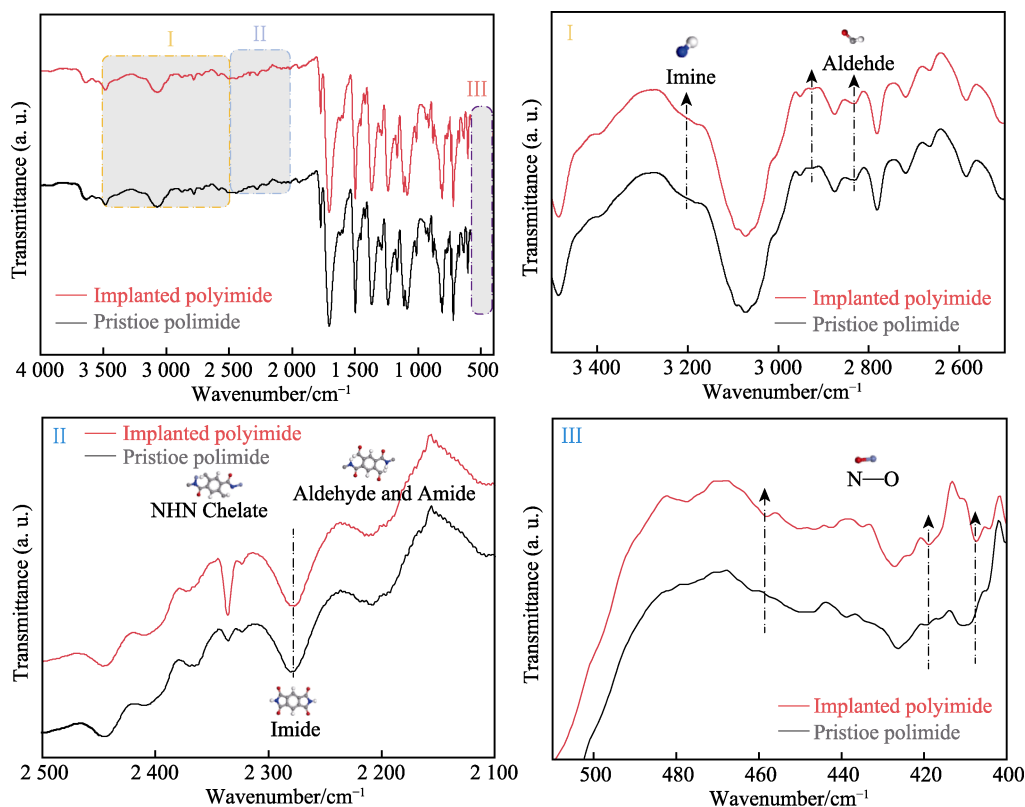


图 5 原始聚酰亚胺和  $\text{Ni}^+$  注入后聚酰亚胺的 ATR-FTIR 光谱  
Fig.5 ATR-FTIR spectra of the pristine polyimide and  $\text{Ni}^+$  implanted polyimide

如图 6 所示, 分子动力学模拟结果表明, 由于聚酰亚胺等聚合物样品内部有许多微孔, 因此在离子注入过程中入射离子可以移动较长距离<sup>[13]</sup>。此外, 入射离子与聚酰亚胺稳定的化学键之间的弹性碰撞伴随着能量转移, 可能会破坏化学键, 并分离出相应的原子。当这些分离的原子接近自由原子时, 就会形成新的化学键。在此次模拟中, 通过碰撞传递到羰基 ( $C=O$ ), 酰亚胺键 ( $C-N$ ) 和  $C-H$  键的能量大于断裂能量, 因此大量羰基 ( $C=O$ )、酰亚胺键 ( $C-N$ ) 和  $C-H$  键开始断裂,  $N$ 、 $O$ 、 $H$  原子离开原来的化学键, 以一定的速度变成自由原子。随后, 这些自由基相互靠近, 并生成胺 ( $-NHR$ ) 和酰胺 ( $-NHCOR$ ) 基团。此外, 还可以观察到, 入射  $Ni^{+}$  与 Kapton 单元中的  $N$  和  $O$  原子发生了螯合作用, 并形成了新的  $Ni-N$  和  $Ni-O$  基团。基于级联效应, 上述反应会扩展到整个聚酰亚胺模型中, 直至体系动能完全耗散。

通过上述分析可以得出结论, 在离子注入过程中, 入射的  $Ni^{+}$  与聚酰亚胺中的 PMDA 之间发生了离子螯合反应, 即在聚酰亚胺亚表层处的  $C=O$  和  $C-N$  键断裂后形成了  $Ni-N$  络合物和  $Ni-O$ 。这种

互键连网络的形成有利于增强后续合金层的界面结合强度<sup>[15]</sup>。

## 2.2 NiCr 合金层的表征

NiCr 合金层的 SEM 表面形貌和 AFM 三维形貌如图 7 所示。由于磁过滤器对大颗粒和中性液滴具有过滤作用, 涂层表面均匀且光滑, 因此方均根面粗糙度约为 4.09 nm。

通过 XPS 定量分析得到了 NiCr 合金层的化学成分 (原子数分数):  $Ni$  68.3%、 $Cr$  29.6%、 $C$  2.1%。由于在磁过滤弯管中不同等离子体的传输过程存在差异, 因而导致涂层和靶材中元素的比例不同。NiCr 合金层的表面 TEM 明场像、选区电子衍射图案 (SAED)、高分辨 TEM 显微形貌 (HRTEM) 如图 8 所示。通过选区电子衍射图案中检测到的 (111)、(200)、(220)、(311)、(400) 晶面衍射可知, NiCr 涂层的晶体结构主要由面心立方 (f.c.c.) 的  $\gamma(Ni-Cr)$  相组成<sup>[16]</sup>, 而 (111) 择优取向的晶面间距约为 0.20 nm。 $\gamma(Ni-Cr)$  相主要由  $Ni$  固溶体相  $\gamma-Ni$  组成, 而  $Cr$  作为取代物溶解在  $\gamma$  基体中。 $\gamma$  奥氏体固溶体具有致密

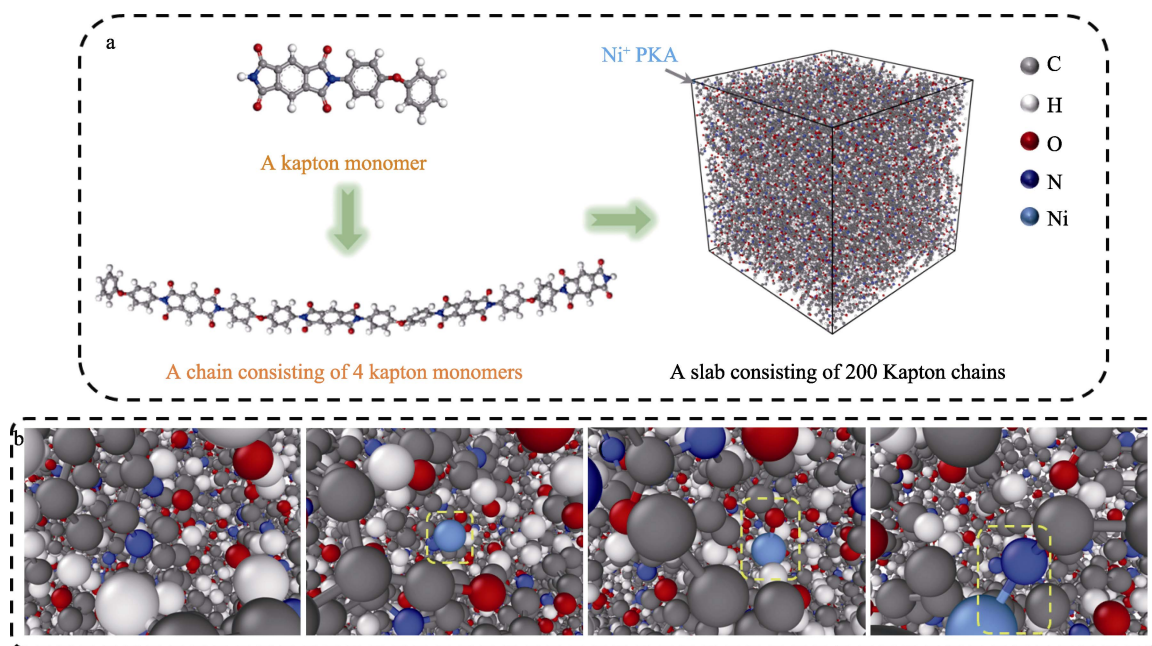


图 6 聚酰亚胺模型的建立 (a) 和 ReaxFF-MD 模拟过程中聚酰亚胺化学键的演化 (b)

Fig.6 Fabrication of the polyimide model (a) and evolution of chemical bond in polyimide with ReaxFF-MD results (b)

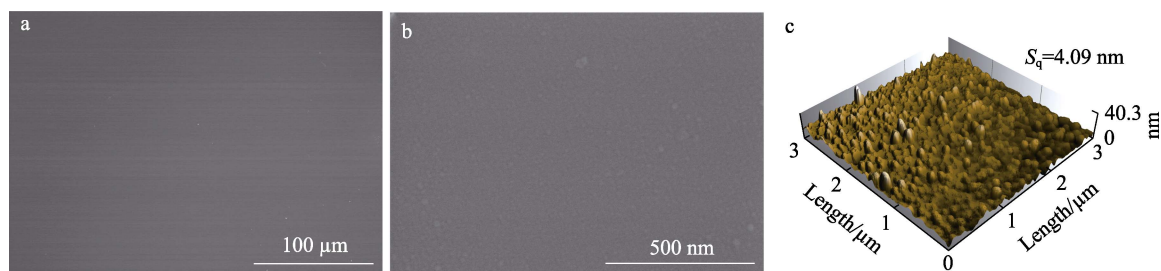


图 7 NiCr 合金层的 SEM 表面形貌 (a、b) 和 AFM 三维形貌 (c)

Fig.7 SEM surface morphologies (a, b) and AFM three-dimensional morphology (c) of the NiCr alloy layer



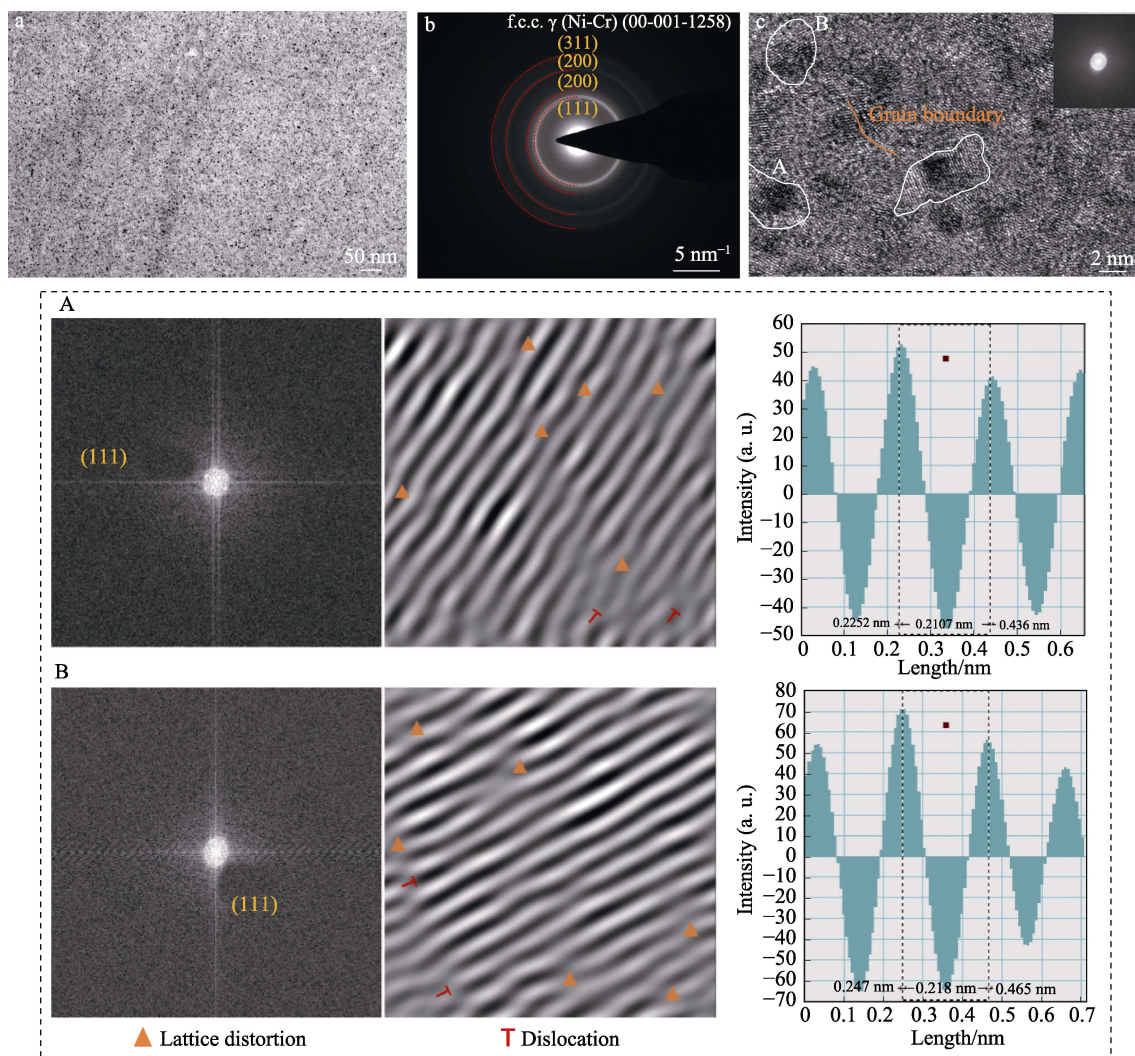


图 8 NiCr 合金层的 TEM 明场像 (a)、选区电子衍射图案 (b) 和高分辨 TEM 显微形貌 (c)  
Fig.8 BF-TEM micrograph (a), SAED pattern (b) and HRTEM (c) micrograph investigations of the NiCr alloy layer

的晶体结构、过饱和强化能力和绝佳的延展性<sup>[17]</sup>, 该固溶相的生成大大增强了膜基协同变形能力。此外, 固溶强化效应还有利于支撑后续 Cu 膜的生长。

### 2.3 挠性覆铜线路的力学性能测试

覆铜板经曝光、显影、刻蚀等一系列流程后, 制备获得的精细化挠性覆铜线路的 SEM 表面形貌如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 覆铜线路平整光滑、界面接触良好, 其典型线宽约为 42  $\mu\text{m}$ , 线间距约为 25  $\mu\text{m}$ 。

由于挠性覆铜板在使用过程中会承受较高频率的弯折, 因此挠性覆铜板的机械稳定性对于提升其服役稳定性至关重要。在这项工作中, 首先采用循环弯折试验来评估挠性覆铜线路的抗弯折性能。循环弯折试验的示意图及 1 000 次弯折后的典型形貌如图 10 所示。在高变形区域可以观察到, 局部出现了大颗粒诱导线路短路的情况。这是由于弯折引起的纵向拉伸应力超过了塑性临界屈服强度, 造成局部 Cu 膜起泡, 并伴有颗粒剥离, 并在往复弯折过程中散落在线路间隙。值得注意的是, 在典型形貌中未观察到裂纹萌生

或线路剥落现象。

在磁过滤阴极真空弧沉积过程中, 靶材高度电离, 离子辐照和吸附原子运动可以优化涂层沉积过程中的应力演化<sup>[18]</sup>。强离子轰击将促进界面处的局部外延生长和固溶体状态的转变, 这有利于提高界面附着强度、降低界面应力<sup>[19-20]</sup>。 $\gamma(\text{Ni-Cr})$ 合金过渡层具有良好的柔韧性和延展性, 有利于 Cu 膜的后续生长, 并增强了协同变形能力。此外, MEVVA 离子注入为注入离子与聚酰亚胺单元之间在基底亚表层建立互键连网络提供了可能性, 离子整合反应带来的机械连锁效应极大地提高了界面附着强度。增强界面附着力已被证明是抑制聚合物基涂层裂纹萌生的有效措施<sup>[21]</sup>, 其主要机制是抑制外部变形引起的基底局部分层所产生的应变集中。由于分层通常发生在聚合物与 NiCr 的界面, 而不是 NiCr 与 Cu 界面或沉积态涂层的内部, 因此通过 45°剥离试验评估了 NiCr 合金层与聚酰亚胺基底之间的附着强度, 附着强度为  $(1.75 \pm 0.16) \text{ N/mm}$ 。一般来说, 金属涂层与原始聚酰亚胺基底之间的附着力在  $7 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ N/mm}$  之间<sup>[22-25]</sup>,

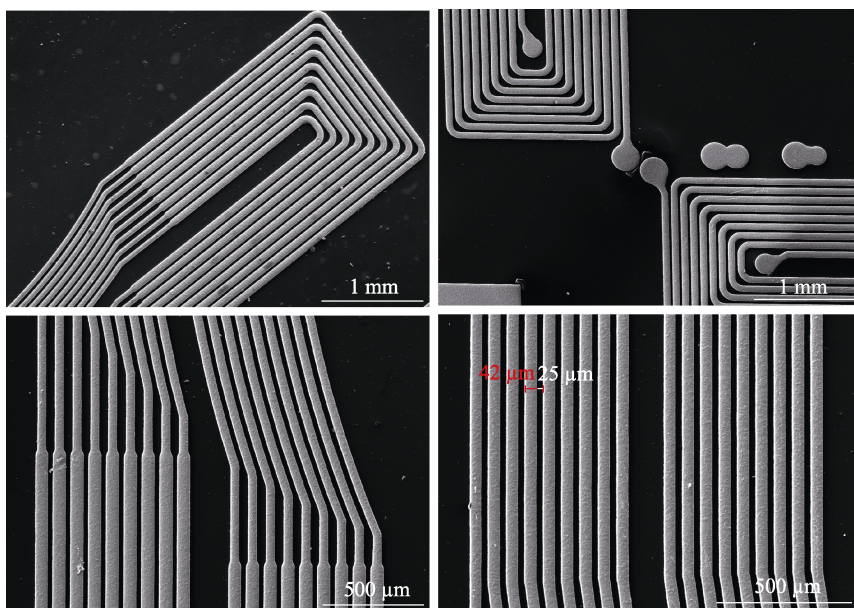


图9 挠性覆铜线路的 SEM 表面形貌

Fig.9 SEM surface morphologies of the flexible copper clad wire

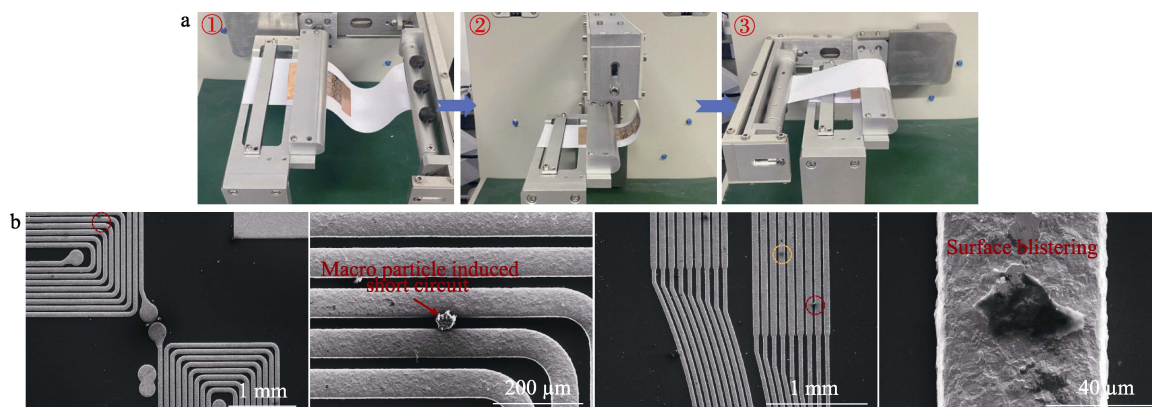


图10 循环弯折试验的示意图 (a) 和经 1 000 次弯折后挠性覆铜线路的典型形貌 (b)  
Fig.10 Schematic diagram of folding test (a) and typical morphology of the flexible copper clad wire after 1 000 folding cycles (b)

因此认为可以通过 MEVVA 离子注入和磁过滤阴极真空弧技术的耦合显著提升挠性覆铜板的机械稳定性。

### 3 结论

融合 MEVVA 离子注入、磁过滤阴极真空弧和化学电镀技术,在柔性聚酰亚胺表面构筑了梯度金属化结构,制备出具有较高界面相容性、结合强度和协同变形能力的超薄无胶二层挠性覆铜板。通过 XPS、ATR-FTIR 光谱及 ReaxFF-MD 模拟证明了  $\text{Ni}^+$  注入过程中聚酰亚胺亚表层互键连网络的形成,这种离子整合反应带来的机械连锁效应极大地提高了界面附着强度。此外,磁过滤阴极真空弧技术制备的  $\gamma(\text{Ni-Cr})$  合金过渡层具有良好的柔韧性和延展性,有利于 Cu 膜的后续生长,并增强了协同变形能力。 $\text{NiCr}$  合金层与聚酰亚胺基底之间的附着强度为  $(1.75 \pm 0.16) \text{ N/mm}$ ,而精细化挠性覆铜线路在经历 1 000 次弯折试验后,

在其高变形区域未观察到裂纹萌生或线路剥落现象。由此可见,基于 MEVVA 离子注入和磁过滤阴极真空弧等耦合载能离子束技术可以显著提升挠性覆铜板的机械稳定性,这也为未来超薄无胶二层挠性覆铜板的工业化制备提供了思路。

### 参考文献:

- [1] 彭瑾, 陈广琦, 宋宜驰, 等. 聚酰亚胺柔性基底上磁控溅射金属铜膜的电学性能研究[J]. 物理学报, 2014, 63(13): 138101.  
PENG Jin, CHEN Guang-qi, SONG Yi-chi, et al. Study on Electrical Performance of Metal Copper Films Deposited by Magnetron Sputtering on Polyimide Flexible Substrates[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(13): 138101.
- [2] 刘亮亮, 周林, 唐伟, 等. 持续高功率磁控溅射技术高速制备挠性覆铜板 Cu 膜[J]. 真空与低温, 2020, 26(5):



- 369-376.
- LIU Liang-liang, ZHOU Lin, TANG Wei, et al. High-Speed Preparation of Flexible Copper Clad Laminate Cu Film by Continuous High-Power Magnetron Sputtering Technology[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2020, 26(5): 369-376.
- [3] 伍宏奎. 中国挠性覆铜板 FCCL 的技术朝何处去[J]. *覆铜板资讯*, 2017(6): 19-27.
- WU Hong-kui. Where is the Technology of Flexible Copper Clad Laminate FCCL in China Going[J]. *Copper Clad Laminate Information*, 2017(6): 19-27.
- [4] XUE Long-long, LIANG Qian, LU Yin-xiang. Electroless Copper Plating on 1,2-Ethylenediamine Grafted Poly (Ethyleneterephthalate) for the Fabrication of Flexible Copper Clad Laminate[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(7): 2211-2217.
- [5] LIOU C H, LU H C, LIN Yi-fan, et al. Low Loss Transmission Lines on Flexible COP Substrate by Standard Lamination Process[C]//2014 IEEE 64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2014: 1944-1948.
- [6] ZHANG Y F, CHEN S N, YAN W Q, et al. Protection of Kapton from Atomic Oxygen Attack by  $\text{SiO}_2/\text{NiCr}$  Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 423: 127582.
- [7] ZHANG Ying, YAN Wei, CHEN Li-zheng, et al. A Hard yet Tough  $\text{CrAlSiN}$  Nanocomposite Coating for Blades Deposited by Filtered Cathode Vacuum Arc[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101156.
- [8] ZHANG Tong-he, WANG Xiao-yan, LIANG Hong, et al. Behaviour of MEVVA Metal Ion Implantation for Surface Modification of Materials[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 83(1/2/3): 280-283.
- [9] RAHNAMEOUN A, VAN DUIN A C T. Reactive Molecular Dynamics Simulation on the Disintegration of Kapton, POSS Polyimide, Amorphous Silica, and Teflon during Atomic Oxygen Impact Using the Reaxff Reactive Force-Field Method[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(15): 2780-2787.
- [10] ZENG Fan-lin, PENG Chao, LIU Yi-zhi, et al. Reactive Molecular Dynamics Simulations on the Disintegration of PVDF, FP-POSS, and Their Composite during Atomic Oxygen Impact[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(30): 8359-8368.
- [11] FU Yu-lei, PENG Fu-jun, ZHANG Chong-feng, et al. Multi-Faceted Simulation of Atomic Oxygen Erosion of Deorbit Sail for Cleaning Space Debris[J]. *Acta Astronautica*, 2021, 187: 61-69.
- [12] KAMAT A M, VAN DUIN A C T, YAKOVLEV A. Molecular Dynamics Simulations of Laser-Induced Incandescence of Soot Using an Extended ReaxFF Reactive Force Field[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(48): 12561-12572.
- [13] LI Shu-yao, FAN Yong, CHEN Hua-qiang, et al. Manipulating the Triboelectric Surface Charge Density of Polymers by Low-Energy Helium Ion Irradiation/Implantation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(3): 896-907.
- [14] STUKOWSKI A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—The Open Visualization Tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [15] HUANG Yong-xian, LV Shi-xiong, TIAN Xiu-bo, et al. Interface Analysis of Inorganic Films on Polyimide with Atomic Oxygen Exposure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 216: 121-126.
- [16] SAEEDI R, SHOJA RAZAVI R, BAKHSHI S R, et al. Optimization and Characterization of Laser Cladding of NiCr and NiCr-TiC Composite Coatings on AISI 420 Stainless Steel[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(3): 4097-4110.
- [17] LIU Xiu-bo, WANG Hua-ming. Microstructure and Tribological Properties of Laser Clad  $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$  Composite Coatings on  $\Gamma\text{-TiAl}$  Intermetallic Alloy[J]. *Wear*, 2007, 262(5/6): 514-521.
- [18] 张一凡, 陈淑年, 张志强, 等. 叶尖抗冲蚀涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 137-155.
- ZHANG Yi-fan, CHEN Shu-nian, ZHANG Zhi-qiang, et al. Research Progress of Erosion Resistant Coatings on Blade Tip[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(8): 137-155.
- [19] TAN I H, UEDA M, DALLAQUA R S, et al. Magnesium Implantation by Plasma Immersion in Polymers for Oxidation Protection in Low Earth Orbit Environment[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(S1): S1081-S1085.
- [20] ZHANG Yue-fei, CHEN Qiang, WANG Zheng-duo, et al. Preparation of Cr Hard Coatings by Ion Beam Assisted Electron Beam Vapor Deposition on Ni and Cu Substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9/10/11): 5190-5193.
- [21] LEE S Y, PARK K R, KANG S G, et al. Selective Crack Suppression during Deformation in Metal Films on Polymer Substrates Using Electron Beam Irradiation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4454.
- [22] LUX T. Adhesion of Copper on Polyimide Deposited by Arc-Enhanced Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133/134: 425-429.
- [23] KOBAYASHI K, SHIMIZU K, OHYA T. Structure of Aluminum/Thermal Oxide Interface and Its Relation to the Strength of Adhesion between Aluminum and Polymer Coatings[J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1986, 36(10): 657-659.
- [24] DEVASAHAYAM S. Towards Improving Wet-Adhesion in a Metal Oxide-Polymer Coating System[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 3318-3327.
- [25] GRUJICIC M, SELLAPPAN V, OMAR M A, et al. An Overview of the Polymer-to-Metal Direct-Adhesion Hybrid Technologies for Load-Bearing Automotive Components[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1/2/3): 363-373.