

PI 基材磁控溅射法制备柔性覆铜板的结合力优化研究

王恩泽¹ 王顺花¹ 尚伦霖² 张广安²

(1 兰州交通大学材料科学与工程学院, 兰州 730070)

(2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

文 摘 采用磁控溅射法在聚酰亚胺薄膜表面沉积铜层广泛应用于柔性覆铜板的制备。目前,表面铜膜和聚酰亚胺基材结合强度低是磁控溅射法制备柔性覆铜板所面临的主要问题之一。本文提出通过对聚酰亚胺基材进行等离子体刻蚀处理和引入金属 Cr 结合层提高表面铜膜结合力,并对比研究不同等离子体刻蚀和金属 Cr 层对表面铜膜的微观结构、致密性、电阻率和结合力等方面的影响。结果表明,等离子体刻蚀使聚酰亚胺表面粗糙度和表面能增大,有利于铜膜沉积并在界面形成机械互锁和化学键而提高结合力;Cr 金属中间层可在薄膜界面处形成固溶体强化结合力,达到最优的 5B 级别。本研究对解决磁控溅射法制备柔性覆铜板中铜膜和聚酰亚胺基材结合力差的问题具有重要的意义。

关键词 聚酰亚胺,铜膜,结合力,FCCL

中图分类号:O484.2

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.012

Research on the Optimization of Adhesion of Flexible Copper Clad Laminates Prepared by Magnetron Sputtering Method on PI Substrate

WANG Enze¹ WANG Shunhua¹ ZHANG Guangan² ZHANG Dongan²

(1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The deposition of copper layers on polyimide films by magnetron sputtering is widely used in the preparation of flexible copper-clad laminates. At present, low bonding strength between the surface copper film and the polyimide substrate is one of the main problems faced by the magnetron sputtering method in the preparation of flexible copper-clad laminates. This paper proposes to improve the adhesion of copper film on the surface by plasma etching treatment of polyimide substrate and introducing a metal Cr bonding layer. It also compares and studies the effects of different plasma etching and metal Cr layers on the microstructure, density, resistivity, and adhesion of the surface copper film. The results show that plasma etching increases the surface roughness and surface energy of polyimide, which is beneficial for copper film deposition and forms mechanical interlocking and chemical bonds at the interface to improve adhesion. The Cr metal intermediate layer can form a solid solution at the film interface to strengthen the adhesion, reaching the optimal 5B level. This study is of great significance in solving the problem of poor adhesion between copper film and polyimide substrate in the preparation of flexible copper-clad laminates by magnetron sputtering.

Key words Polyimide, Copper film, Adhesion, FCCL

0 引言

近年来随着电子产品的迅速发展,柔性电子器件具有着广泛的应用前景。柔性覆铜板(Flexible Copper Clad Laminate, FCCL)具有高集成度、高布线密度和可弯曲的特点,被广泛应用于柔性电子设备的基础部分,如柔性显示器、类肤柔性电子生物传感

器、可穿戴式传感设备、柔性存储器件等^[1-3]。FCCL 常由柔性聚合物基材和导电金属薄膜组成,其制备方法包括电化学沉积法、溶胶-凝胶工艺、磁控溅射法等^[4-5]。磁控溅射法因为其制备过程可控,制备效率高,绿色环保而成为了一种 FCCL 广泛的制备工艺^[4,7],适用于电子设备中高密度集成柔性薄膜的制

基金项目:中国科学院科技服务网络计划(No. 20201600200092)

第一作者简介:王恩泽,1996年出生,硕士,主要从事聚合物基底磁控溅射铜膜研究工作。E-mail:815578452@qq.com

备^[8-9]。聚酰亚胺(Polyimide, PI)由于其稳定的化学物理性能常用于FCCL的柔性基材材料^[10]。但是PI基材与Cu膜间的结合力较差的一直是制约其发展和应用的瓶颈之一。结合力是柔性覆铜板可靠性的重要指标,主要指Cu膜和基材之间的结合强度。由于柔性覆铜板在使用中存在弯曲、拉伸等复杂形变,其Cu膜和基材之间的结合力差很容易导致FCCL性能下降或失效。因此,如何提高柔性覆铜板的结合力,成为柔性覆铜板制造领域和应用领域的重要研究课题^[11-12]。

目前已经有很多研究人员通过对PI基材进行表面改性来提高Cu膜和PI基材之间的结合性能。^[13-15]。其中等离子体刻蚀是一种有效改性手段,等离子体刻蚀作用于基材表面,可以使等离子体中存在的分子、离子、原子渗入到基材表面,在这个过程中伴随着分子链的断裂,并且在基材表面产生凹痕增加粗糙度,使基材表面发生物理或者化学变化^[16-18]。等离子体刻蚀具有应用范围广、不改变基材整体物理化学性质,只对基材表层进行改性、处理效率高等优点,可以有效地改变材料的物理、化学和力学性能^[19-20]。PARK等人^[21]研究表明等离子体刻蚀是表面改性和提高附着力的最有效技术。AHN等人^[13]研究发现使用Ar—O₂混合气体对集采进行刻蚀时将增加PI材料表面的粗糙度从而使Cu膜附着力增加。BOUHAMED等人^[22]发现O₂等离子体处理增加了PI的表面自由能,Cu膜的结合力从30.74 mN/m增加到71.98 mN/m。此外,有研究表明Cu/聚合物界面之间增加额外的金属夹层也可以增加Cu膜的结合力。PAVLENKO等人^[23]通过磁控溅射在PI基材上制备了Al/Cu薄膜,研究发现Al膜在厚度为113 nm时可以获得稳定的电物理性能并且Al/Cu膜与基底也有良好的结合力。

本文采用等离子体对聚酰亚胺进行刻蚀处理,并且在等离子体刻蚀完成后进行磁控溅射镀铜,过程在同一真空环境下完成。对比研究等离子体刻蚀对铜膜的微观结构、致密性、电阻率和结合力的影响,并且在此基础上引入金属中间层进一步提高铜膜结合力,对解决磁控溅射过程中铜膜和聚酰亚胺基材结合力差的问题具有重要意义。

1 实验

1.1 实验仪器与设备

使用100 μm的聚酰亚胺薄膜作为磁控溅射镀铜的基材,切割为10 cm×10 cm的尺寸。等离子体刻蚀和薄膜沉积采用阳极离子源辅助磁控溅射系统,靶材采用金属Cu(99.99%)和Cr(99.99%)。

1.2 实验工艺流程

实验制备了四种薄膜样品,先将聚酰亚胺和单晶硅片在丙酮溶液中超声清洗10 min去除污渍,单晶硅片用来测量Cu膜厚度,吹干后放置真空室;接着将真空室抽真空至5×10⁻⁵ mbar,对样品1直接进行磁控溅射镀Cu,靶功率1.5 kW,溅射时间为110 min。样品2、3、4镀Cu膜之前使用霍尔离子源,在基材表面施加-200 V的高偏压,通入高纯气体,气体解离后形成等离子体对PI基材表面进行刻蚀。其中2号样品使用Ar等离子体刻蚀,Ar气体流量为50 sccm,刻蚀时间20 min,刻蚀完成后进行磁控溅射镀Cu(参数同样品1);对3号样品使用Ar—N₂等离子体刻蚀,Ar与N₂气体流量分别为50和10 sccm,刻蚀时间20 min,刻蚀完成后进行磁控溅射镀Cu(参数同样品1);4号样品首先进行Ar—N₂等离子体刻蚀,Ar与N₂气体流量分别为50和10 sccm,刻蚀时间20 min,刻蚀完成后先溅射Cr金属层,时间为10 min,再进行Cu膜溅射,时间100 min,工艺参数如表1所示。

表1 实验制备的Cu膜样品及实验条件

Tab. 1 Copper film samples prepared by experiment and experimental conditions

样品	基材	等离子体类型	等离子体刻蚀时间/min	等离子体流量/sccm	沉积金属	沉积时间
1	PI	-	-	-	Cu	110 min
2	PI	Ar	20 min	50 sccm	Cu	110 min
3	PI	Ar-N ₂	20 min	50, 10 sccm	Cu	110 min
4	PI	Ar-N ₂	20 min	50, 10 sccm	Cr/Cu	10 min/100 min

1.3 样品表征

采用二维轮廓仪(2D-profiler, Alpha-step D-100)测量薄膜厚度。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV)表征薄膜表面形貌。使用三维显微镜(Bruker, ContourX-100)表征样品表面粗糙度。采用

X射线衍射仪(XRD, D8Discover25)对薄膜进行物相分析。使用蒸馏水和二碘甲烷两种液体,通过量角法测量样品的表面接触角并通过Owens双液法计算表面能^[24]。使用百格法对薄膜进行结合力测试,根据GB/T9286—2021标准,划格工具有6个刀刃,间隔

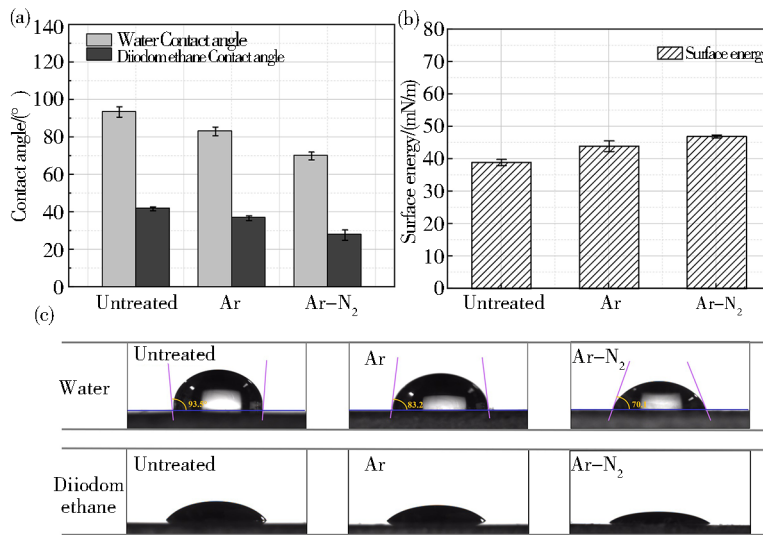
为2 mm,对每个样品重复三次测试,如果三个结果不一致且差异超过一个单位等级,重复进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 PI表面能及粗糙度

使用两种液体测量了PI基材的表面接触角,如图1(a)和图1(c)所示,通过量角法测得水滴在未经处理的PI表面水接触角为 $93.5^\circ \pm 2.5^\circ$,表现出疏水性。在经过等离子体刻蚀处理后,接触角下降。Ar和Ar—N₂等离子体刻蚀后PI表面水接触角分别为 $83.2^\circ \pm 3^\circ$ 和 $70.1^\circ \pm 2.3^\circ$,说明等离子体刻蚀改善了PI基材的亲水性。如图1(b)所示,通过计算得到了样

品的表面自由能。结果显示,等离子体刻蚀增加了PI基材的表面自由能。Ar等离子体刻蚀后PI的表面能为 44.7 ± 1.1 mN/m。Ar—N₂等离子体刻蚀后PI的表面能达到了最大,为 47.1 ± 0.3 mN/m。高的表面能有利于金属颗粒在基材表面沉积,提高表面薄膜致密度与结合强度。分析认为PI基材表面亲水性的改变主要是由于在等离子体刻蚀的过程中,Ar等离子体刻蚀主要对PI基材表面产生碰撞,形成纳米凹痕从而增加了表面粗糙度,Ar—N₂等离子体刻蚀会在PI基材表面产生—NH等亲水性基团,从而明显改善PI基材的亲水性。

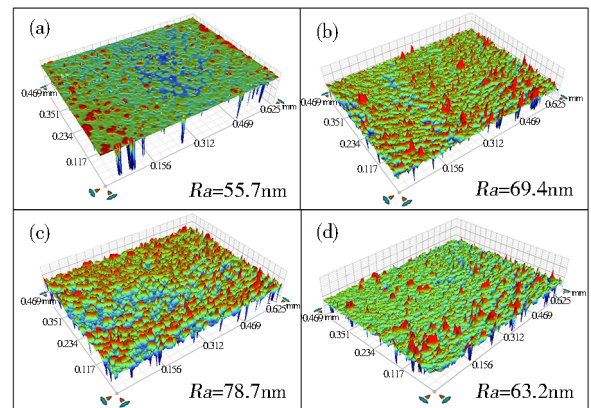


注:(a) PI表面水和二碘甲烷接触角;(b) 未处理和等离子体刻蚀的PI表面自由能;(c) 两种液体在PI表面的接触角照片。

图1 PI基材表面接触角和表面自由能

Fig. 1 The contact angle and surface free energy of PI substrates

图2显示了未处理、Ar等离子体刻蚀、Ar—N₂等离子体刻蚀的PI基材以及引入Cr金属中间层后的Cu膜的三维形貌(0.496 mm×0.625 mm)。研究发现等离子体刻蚀增加了PI基材的表面粗糙度,未经处理的PI表面均方根(RMS)粗糙度为55.7 nm。经过Ar、Ar—N₂等离子体刻蚀后,PI的表面粗糙度分别增加到69.4 nm和78.7 nm。由此证明,刻蚀过程中带有能量的等离子体会与PI表面发生碰撞,导致PI表面出现更多的凹痕,从而增加PI基材的表面粗糙度。已有相关研究表明Cu颗粒更容易沉积在粗糙度较大的基材表面。在本研究中所有的等离子体刻蚀都增加了PI的表面粗糙度,表面粗糙度的增加有利于改善PI基材和金属薄膜之间的机械附着力。在加入中间层金属Cr后,Cu膜的表面粗糙度有少量下降。这是由于在溅射时间增加的过程中金属颗粒不断堆积会形成厚度不均匀的表面,造成表面粗糙度提升。含有Cr中间层的Cu膜沉积时间略低所以表面粗糙度低于其他Cu膜表面粗糙度。



注:(a) 未处理PI;(b) Ar等离子体刻蚀PI;(c) Ar—N₂等离子体刻蚀PI;(d) Cr/Cu薄膜。

图2 PI表面三维形貌

Fig. 2 3D microscope morphology

2.2 Cu膜微观结构表征

图3为Cu膜的X射线衍射图。Cu具有面心立方(FCC)结构,其特征峰分别为(111)、(200)、(220)和(311)且表现出(111)晶面的择优取向。相比直接在PI基材沉积Cu膜,经过等离子体刻蚀后沉积的Cu膜具有更高

的衍射峰强度,结晶度更好。在引入Cr金属中间层后发现Cu膜的特征衍射峰强度略有降低。其原因一方面可能是Cu膜厚度相对较小,另一方面Cr金属中间层的引入也会对Cu膜的晶粒形态产生影响。

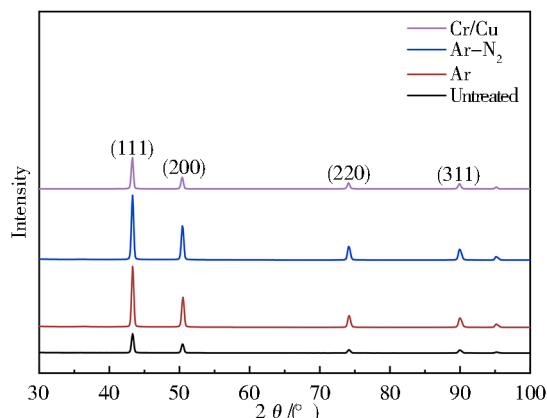


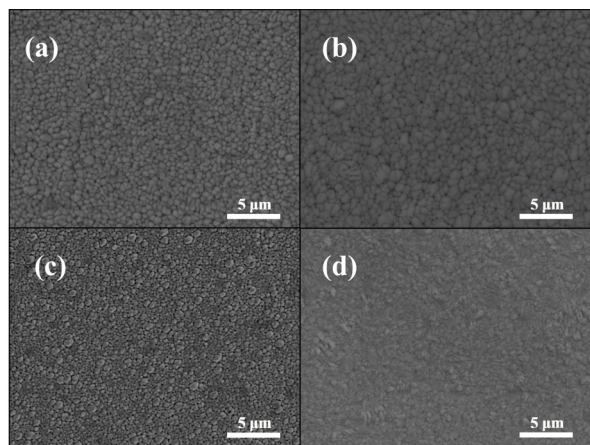
图3 Cu膜的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Cu film

图4显示了PI基材表面沉积Cu膜的SEM图像,图中均可以清楚地观察到Cu晶粒。未经等离子体刻蚀的PI基材表面Cu晶粒呈松散的堆积结构[图4(a)]。这些松散的颗粒状堆积结构是由于Cu晶粒在PI基材表面呈现岛状生长,并逐渐堆积在一起,形成薄膜。该结构中含有许多这降低了Cu膜的致密度。图4(b)中,经过Ar等离子体刻蚀的PI表面Cu晶粒和致密度进一步增大。PI基材经过Ar—N₂等离子体刻蚀后,Cu更容易沉积在PI基材表面,观察到了更加致密的Cu膜[图4(c)]。在引入了Cr金属中间层后Cu的晶粒变长,表面的晶粒辨别度低,晶界不明显,并且表现出很高的致密度图4(d)。由此可见Cr金属中间层的引入有利于Cu膜的形核,使Cu膜表现出了更致密的形貌特征。

2.3 Cu膜电阻率

不同膜样品的电阻率测试如图5所示。未经刻



注:(a)未处理;(b)Ar等离子体刻蚀;(c)Ar—N₂等离子体刻蚀;(d)Cr/Cu薄膜。

图4 PI基材上的Cu膜SEM形貌

Fig. 4 SEM morphology of Cu film on the PI substrate

蚀的PI表面Cu膜电阻率为 $8.23 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$,这可能是由于直接沉积的Cu膜晶粒间存在孔隙。经Ar和Ar—N₂等离子体刻蚀后,PI基材上的Cu膜电阻率分别下降到 7.62×10^{-8} 和 $7.16 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。根据固体能带理论^[25],当晶体中存在位错、空位、杂质等缺陷时,它们会阻碍自由电子的传导,电子波在这些地方散射产生额外的电阻,Ar等离子体刻蚀后PI基材表面Cu膜致密度提升,孔隙率减少,所以电阻率下降;在经过Ar—N₂等离子体刻蚀后,PI基材表面Cu膜孔隙率进一步减少,Cu膜致密度更高,所以电阻率进一步降低。在引入Cr金属中间层后Cu膜的电阻率为 $9.53 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。一方面,金属Cr的导电性比金属Cu差;另一方面,实验制备的Cr/Cu薄膜中Cu膜厚度略低,所以导致了电阻率的升高。

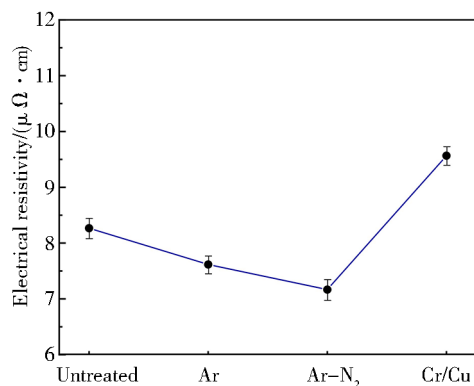


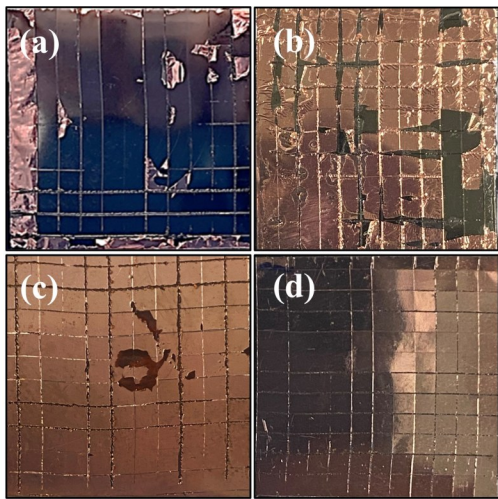
图5 PI基材上的Cu膜表面电阻率

Fig. 5 Surface resistivity of Cu films on PI substrates.

2.4 Cu膜结合性能

为了更加准确的评估Cu膜的结合力大小,对薄膜进行了百格测试。如图6(a)所示,直接沉积在PI表面的Cu膜大量剥落,Cu膜的剥落面积超过了65%,属于0B级别。经过Ar等离子体刻蚀后[图6(b)],PI表面的Cu膜部分剥落,剥落面积小于15%,属于3B级。在图6(c)观察到经过Ar—N₂等离子体刻蚀后的PI基材表面仅有小部分Cu膜沿着切口处剥落,剥落面积不超过5%,达到4B级。在经过Ar—N₂等离子体刻蚀的基础上,引入Cr金属中间层的样品测试结果如图6(d)所示,Cu膜表面以及划格处均未发现薄膜剥落,表现出了最强的结合力,属于5B级别。对Cu膜剥落处的细节形貌进行分析,如图7所示,图中显示了不同结合强度下Cu膜的剥离面形貌。由于Cu膜和PI基材间结合力差,在图7(a)中观察到剥离界面处Cu膜整体开裂,这种剥离形貌多存在于直接沉积Cu膜和经过Ar等离子体刻蚀后沉积Cu膜的样品上。PI经过Ar—N₂等离子体刻蚀后,由于PI基材和Cu膜之间结合力较强,剥落界面处聚集

的能量达到膜基分离的临界能量时,界面剥离突然发生,重复这一过程形成图7(b)所示的连续波浪状形貌。图7(c)显示了引入Cr金属中间层后Cu膜的剥落形貌,在划格处均未观察到Cu薄膜分层或者剥落的现象,Cu膜结合力优良。



注:(a)未处理;(b)Ar等离子体刻蚀;(c)Ar-N₂等离子体刻蚀;
(d)Cr/Cu薄膜。

图6 PI基材表面沉积Cu膜划格测试

Fig. 6 Cross-cut test of Cu film on PI substrate

通过结合力测试得出结论,对PI基材进行等离子体刻蚀和引入Cr金属中间层进一步提高了Cu膜的结合力,其中Ar-N₂等离子体刻蚀后的PI表面粗糙度提升,可以增加基材与Cu膜间的机械互连,更重要的是Ar-N₂等离子体刻蚀后的PI基材表面可以与金属膜层间形成C-N-金属键,提高Cu膜和PI基材的结合力(图8)。在对PI基底进行了Ar-N₂等离子体刻蚀后,引入的Cr金属中间层很容易沉积在PI表面。根据Hume-Rothery理论,当溶质和溶剂的原子半径小于15%时,有利于形成具有大溶解度的固溶体,在磁控溅射沉积薄膜的过程中,Cr和Cu的原子半径非常相近,由此可见Cr和Cu在界面处形成了固溶体,从而促进了层间结合。它是加强Cu膜和金属中间层之间结合力的一个重要机制。本研究将PI/Cu的附着力提高到5B水平,达到了预期的效果。

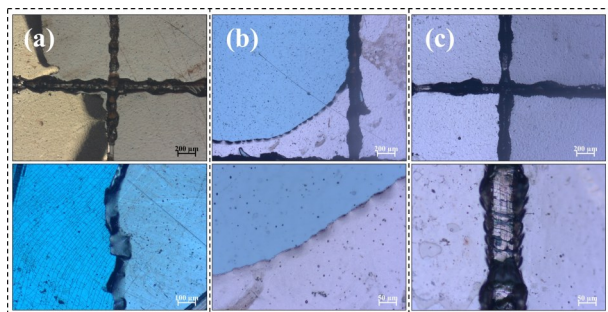


图7 薄膜剥落处形貌

Fig. 7 Surface morphology of peeled films

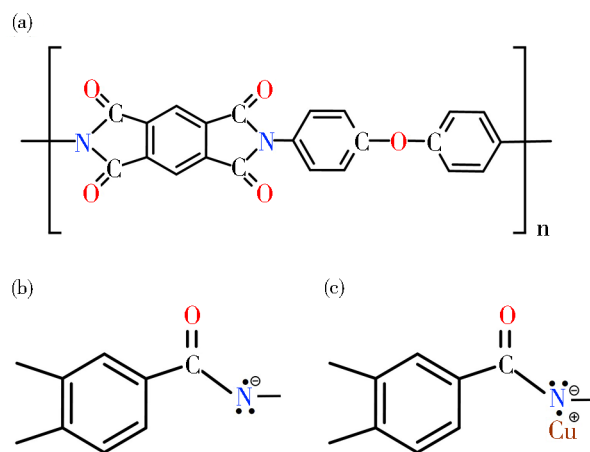


图8 Ar-N₂等离子体刻蚀后PI与Cu的结合机制

Fig. 8 Binding mechanism of PI with Cu after Ar-N₂ plasma etching

3 结论

本文通过对PI基材进行等离子体刻蚀并引入了Cr金属中间层,对比研究其对表面Cu膜的微观结构、致密度、电阻率等方面的影响,分析了结合力强化机制。研究发现对PI基材进行等离子体刻蚀有利于金属薄膜在PI基材表面的沉积,表面Cu膜的结晶性、致密度均有所提高。其中Ar-N₂等离子体刻蚀后的Cu膜致密度提高,表面孔隙等缺陷减少,电阻率下降到 $7.16 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。在经过等离子体刻蚀后PI基材表面粗糙度均有所提升从而能与Cu膜间产生更多的机械交联,增加PI基材与Cu膜的结合力。Ar-N₂等离子体刻蚀除了增加PI基材粗糙度还在PI基材表面形成C-N官能团与Cu膜之间产生C-N-Cu键,使结合力达到4B等级。引入的Cr金属中间层可与Cu膜在界面处形成固溶体,提高结合力到5B级别。

参考文献

- [1] 徐君, 田国峰, 武德珍. 挠性覆铜板的研究进展[J]. 中国塑料. 2017, 31(09): 1-10.
- XU J, TIAN G F, WU D Z. Research progress of flexible copper clad laminates [J]. China Plastics. 2017, 31 (09) : 1-10.
- [2] AKRAM M, JANSEN K M B, ERNST L J, et al. Atmospheric plasma modification of polyimide sheet for joining to titanium with high temperature adhesive [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 65: 63-69.
- [3] LEE C Y, LEE J H, CHOI D H, et al. Effects of nodule treatment of rolled copper on the mechanical properties of the flexible copper-clad laminate [J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84: 2653-2657.
- [4] 郭俊婷, 徐阳. 磁控溅射法沉积纳米Cu薄膜的性能研究[J]. 功能材料. 2015, 46(05): 5123-5127.
- GUO J T, XU Y. Study on the properties of nano Cu films deposited by magnetron sputtering [J]. Journal of Functional

Materials. 2015, 46(05): 5123–5127.

[5] WOO T G, PARK I S, JUNG K H, et al. Effect of N₂ plasma treatment on the adhesion of Cu/Ni thin film to polyimide[J]. Metals and Materials International, 2011, 17(5): 789–795.

[6] 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(05): 369–376.

LIU L L, ZHOU L, TANG W, et al. Rapid deposition of flexible copper clad laminate used Cu film by continuous high power magnetron sputtering[J]. Vacuum and Cryogenics. 2020, 26(05): 369–376.

[7] 李佳君, 刘浩, 左永刚, 等. 磁控溅射铜膜与基底结合强度的分析研究[J]. 材料研究学报. 2016, 30(08): 634–640.

LI J J, LIU H, ZUO Y G, et al. Analysis of adhesive strength between magnetron sputtered copper films and substrate [J]. Chinese Journal of Materials Research. 2016, 30(08): 634–640.

[8] KIM J K, KANG K H, LEE J M. Electrical properties of transferred graphene films on pre-treated polyimide substrate by inductively coupled plasma[J]. Carbon, 2016, 109: 282–289.

[9] NOH B I, YOON J W, JUNG S B. Fabrication and adhesion strength of Cu/Ni - Cr/polyimide films for flexible printed circuits[J]. Microelectronic Engineering, 2011, 88(6): 1024–1027.

[10] 马进, 吴臣国, 吴佩璇, 等. 等离子体轰击致聚酰亚胺表面亲水性研究[J]. 真空科学与技术学报. 2009, 29(06): 664–8.

MA J, WU C G, WU P X, et al. Hydrophilicity of polyimide surface-modified by plasma bombardment [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology. 2009, 29(06): 664–668.

[11] 彭璘, 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阻率研究[J]. 物理学报. 2014, 63(13): 403–408.

PENG J, CHEN G Q, SONG Y C, 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): 403–408.

[12] 陈波, 王德苗, 金浩. 两步溅射法制备纯铜型陶瓷覆铜板的研究[J]. 真空, 2016, 53(05): 22–24.

CHEN B, WANG D M, JIN H. Study of pure copper ceramic CCL fabrication using two-step magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2016, 53(05): 22–24.

[13] AHN W Y, JANG J. Peel strength of sputtered FCCL (Flexible copper clad laminate) using Ar: O₂ mixed gas preprocessing and a Ni-Cr seed layer [J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10: 845–850.

[14] LIAO B, WU X Y, ZHANG X, et al. The study of

polyimide modified by Ni plasma and its adhesion to Cu films [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013, 307: 580–585.

[15] KIM H J, PARK Y J, CHOI J H, et al. Surface modification of polyimide film by coupling reaction for copper metallization [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(1): 23–30.

[16] YANG C H, LEE S C, WU J M, et al. The properties of copper films deposited on polyimide by nitrogen and oxygen plasma pre-treatment[J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1818–1825.

[17] CHO S J, NGUYEN T, BOO J H. Polyimide surface modification by using microwave plasma for adhesion enhancement of Cu electroless plating [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11: 5328–5333.

[18] EOM J, KIM S. Plasma surface treatment of polyimide for adhesive Cu/80Ni20Cr/PI flexible copper clad laminate[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 4530–4534.

[19] EGITTO F, MATIENZO L. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement [J]. IBM Journal of Research and Development, 1994, 38: 423–39.

[20] WANG E Z, SONG Y T, SHANG L L, et al. Plasma surface pretreatment to improve interfacial adhesion strengths of sputtered Cu on polyimide film [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2022, 10(4):045005.

[21] PARK J Y, JUNG Y S, CHO J, et al. Chemical reaction of sputtered Cu film with PI modified by low energy reactive atomic beam[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 5877–5891.

[22] BOUHAMED A, KIA A M, NAIFAR S, et al. Tuning the adhesion between polyimide substrate and MWCNTs/ epoxy nanocomposite by surface treatment [J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 420–429.

[23] PAVLENKO V I, CHERKASHINA N, ZAITSEV S V. Fabrication and characterization of nanocomposite films Al, Cu/Al and Cr/Al formed on polyimide substrate [J]. Acta Astronautica, 2019, 160:489–498.

[24] RUFFINO F, TORRISI V, MARLETTA G, et al. Growth morphology of nanoscale sputter-deposited Au films on amorphous soft polymeric substrates [J]. Applied Physics A, 2011, 103: 939–49.

[25] 张婷, 吴伟, 李承祖, 等. 谈谈金属电导率的经典理论[J]. 大学物理, 2011, 30(01): 29–30,41.

ZHANG T, WU W, LI C Z, et al. On the classical theory of metallic electric conductivity [J]. College Physics, 2011, 30(01): 29–30,41.