

# PECVD 法制备氟碳聚合物涂层工艺参数 对涂层形貌及性能影响

倪海鹰 陈军\*

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

## Effect of Process Condition on the Morphology and Properties of Fluorocarbon Polymer Coatings by PECVD

NI Haiying, CHEN Jun\*

(College of Polymer Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract** Fluorocarbon polymer coatings are prepared on the surface of copper-plated gold PCB by the PECVD method. AFM is used to characterize the surface morphology of the coatings prepared at different deposition times and deposition platform temperatures. The process dependence of the coatings is analyzed by the measurements of water contact angle and adhesion. The results show that when the deposition platform temperature is lower (50℃) and the deposition time is 10–15 min, the surface of the coating is smooth, the water contact angle on the coating can be 121°, and the adhesion to the PCB is better.

**Keywords** PECVD, Morphology, Property

**摘要** 采用 PECVD 技术在铜镀金印刷电路板(PCB)表面制备了氟碳聚合物涂层,使用原子力显微镜表征了不同沉积时间和沉积平台温度下涂层的表面形貌,并通过水接触角和附着力测试对涂层性能的工艺依赖性进行了分析。结果表明,当沉积平台温度较低(50℃)和沉积时间在 10-15 min 时,此时涂层表面平滑,涂层的水接触角可达 121°,对 PCB 的附着力较好。

**关键词** 等离子增强气相沉积 形貌 性能

中图分类号: TQ

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202302011

目前,高频天线及印刷电路板(PCB)表面敷形保护涂膜主要采用氟碳聚合物、有机硅、丙烯酸共聚物、聚氨酯等水性或溶剂型涂料。其中氟碳材料具有优异的耐候性和低且稳定的介电性能,是目前高频天线及 PCB 的首选<sup>[1]</sup>。

在氟碳聚合物涂膜的制备技术中,等离子体增强化学气相沉积(简称 PECVD)引入了等离子体对前驱体气体分子的激励过程,使前驱体分子处于较高能级,可以在较温和的条件下发生沉积及成膜反应,PECVD 反应温和,对环境友好,是氟碳聚合物涂膜制备的最佳选择之一,获得了广泛的关注和研究。研究者研究在不同放电条件下氟碳聚合物涂膜生长速度、分子结构、表面形貌以及化学特性等数

据<sup>[2-8]</sup>,并对不同环境条件下氟碳涂膜的降解特性进行了评估<sup>[9,10]</sup>,为 PECVD 制备氟碳薄膜提供了坚实的理论基础。但是,目前的研究尚没有系统进行 PECVD 工艺条件与涂层表面形貌和特征参数方面的工作,导致在工业应用时存在数据缺失、工艺条件制定不严谨等问题,影响 PECVD 的进一步应用推广。

本研究在以往 PECVD 制备氟碳涂膜理论基础和性能表征之上,针对实际工业应用的前期准备,进一步深入研究了沉积气体环境和沉积工艺参数对氟碳涂膜的表面形态和物理特性,为 PECVD 制备氟碳敷形涂膜的工业化应用提供了数据支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

主要实验原料如表 1 所示。

表 1 实验原料  
Tab. 1 Materials

| 原料名称   | 规格              | 生产厂家      |
|--------|-----------------|-----------|
| 氩气     | ≥99.999%        | 成都锦宏      |
| 甲烷     | 99.9%           | 成都锦宏      |
| 乙烯     | 99.95%          | 成都锦宏      |
| 八氟环丁烷  | 99.999%         | 福建德尔科技    |
| PCB 基材 | RT/duroid® 5880 | Rogers Co |

### 1.2 实验仪器

实验所使用的主要仪器设备如表 2 所示。

表 2 实验仪器  
Tab. 2 Experimental apparatus

| 实验仪器       | 仪器型号       | 生产厂家     |
|------------|------------|----------|
| 真空等离子体实验平台 | 自制         | 成都同明科技创新 |
| 接触角仪       | SL 100     | 上海梭伦信息科技 |
| 旋转式附着力测试仪  | QFH-HG600A | 台州市艾测仪器  |
| 原子力显微镜     | Icon       | Bruker   |

### 1.3 试样制备

1. 实验选用 PCB 板作为基材。实验前先加热平台至预定温度并稳定 10 min, 然后抽真空至  $1.4 \times 10^{-1}$  Pa, 通入规定流量 20 mL/min 的氩气并放电 1 min 进行清洗, 放电功率 300 W, 频率 28 kHz, 电极间距 8 mm, 重复操作 2 次;

2. 重新抽真空至  $1.4 \times 10^{-1}$  Pa, 通入实验气体, 按照设定时间进行放电处理;

3. 如果需要分布通入多种气体进行沉积处理, 则第 2 步完成后重新抽真空至  $1.4 \times 10^{-1}$  Pa, 通入第二种气体进行放电处理。

### 1.4 测试和表征

#### 1.4.1 水接触角测试

使用接触角仪测试薄膜与去离子水之间的接触角, 按照 GB/T 30693-2014 的规定进行。

#### 1.4.2 附着力测试

附着力的测量使用型号为 QFH-HG600A 的旋转式附着力测试仪, 根据 GB/T9286-2020 的规定进行。

#### 1.4.3 表面形貌分析

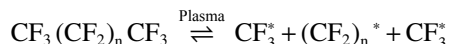
通过原子力显微镜对样品进行表面形貌观测。

扫面频率: 1 Hz, Amplitude Setpoint: 160 mV, Drive Amplitude: 480 mV

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积时间影响

沉积时间是影响 PECVD 涂层的重要因素, 由于 PECVD 条件下氟碳单体聚合反应是一个竞争反应: 即反应过程中, 正向的聚合反应和逆向的断链解聚反应是同时进行的, 其反应为:



在脉冲放电 (占空比 < 20 %) 情况下, 薄膜可能的沉积机理是: 氟碳单体分解产生  $\text{CF}_2$  自由基,  $\text{CF}_2$  自由基直接聚合生成 PTFE-Like 结构薄膜, 其成分为  $(\text{CF}_2)_n$  链状结构, 以  $\text{C}_4\text{F}_8$  薄膜为主<sup>[11]</sup>。在低占空比情况下,  $\text{CF}_2$  自由基密度很低, 此时以  $\text{C}_4\text{F}_8$  开环形成的前驱为主生成 PTFE-like 薄膜; 随着占空比的增加,  $\text{CF}_2$  浓度随之增加, 当占空比大于 50 % 时可以认为  $\text{CF}_2$  和  $\text{C}_4\text{F}_8$  形成的前驱气相组成非常相似, 可认为这两种气体同时沉积形成薄膜, 此时气体中阴离子主要为  $\text{F}^-$ , 阳离子主要为  $\text{C}_n\text{F}_m^+$  (包括  $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{CF}^+$ 、 $\text{CF}_2^+$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5^+$  和  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ )<sup>[12,13]</sup>。

但是使用 PECVD 方法, 也可将氟碳聚合物分解产生  $\text{CF}_2$  自由基并耗散在气相中<sup>[10]</sup>。

在这个过程中, 时间的影响可能体现在涂层生成速度之上, 可以通过判断不同处理时间对涂层厚度及表面形态的影响进行表征。作者首先针对含氟单体进行了研究, 以获得其反应时间对其形貌及结构的影响。

根据图 1 可以看出, PECVD 制备的 F-C 涂层的反应仍然以点状沉积的形式进行。在沉积时间为 5 min 时, 沉积点明显, 表现在 AFM 的峰高值差距大, 且分布广泛, 最大差值为 60 nm; 随着沉积时间的增加, AFM 的峰高值差距大, 且分布变窄, 差值由 60 nm 迅速下降至 20 nm; 说明此时涂层沉积变得更为均匀, 反应为正向进行; 但时间过长的话, 其刻蚀速度将超过聚合速度, 反应在 AFM 表征结果上则是高度差增加, 高差分布变宽, 此时 AFM 的峰高值差增加到 30 nm。

不同沉积时间下涂层厚度、粗糙度和水接触的变化规律类似, 结果如表 3 和表 4 所示, 均在反应时间为 15 min 时出现极值, 其原因可能是 PECVD 工艺下其聚合过程为 F-C 分子链段不断聚合和断链

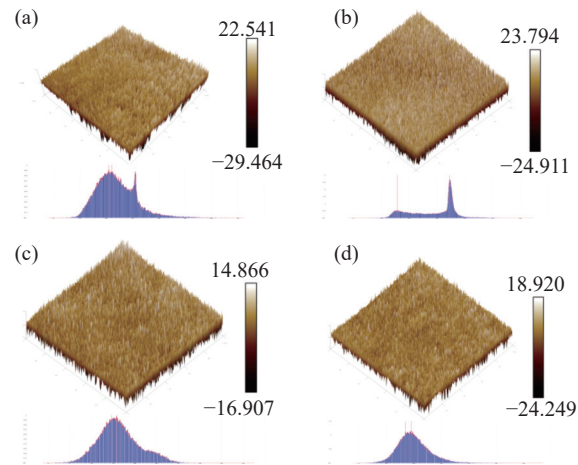


图1 不同沉积时间下涂层表面形貌及其高度差分布

Fig. 1 Morphology and distribution of altitude difference of layer under different depositing time. (a)5 min, (b)10 min, (c)15 min, (d)20 min

表 3 不同沉积时间下样品的厚度及表面粗糙度

Tab. 3 Thickness and roughness of different depositing time

| 沉积平台时间/min           | 5    | 10   | 15  | 20  |
|----------------------|------|------|-----|-----|
| 厚度 ( $\mu\text{m}$ ) | 18.8 | 16.2 | 4.0 | 9.5 |
| Ra                   | 33.1 | 8.3  | 2.5 | 4.9 |

表 4 不同沉积时间下样品的水接触角

Tab. 4 Water contact angle under different depositing time

| 沉积时间/min            | 5   | 10  | 15  | 20  |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| 水接触角/( $^{\circ}$ ) | 116 | 118 | 121 | 114 |

的过程,反应时间过长将使得断链成分比例也会超过聚合成分比例,从而使得反应时间为 20 min 时,其表面粗糙度较反应时间 15 min 时增加,水接触角重新开始下降。

附着力实验不但是评价涂层性能的一个重要指标,它与涂层的分子结构、涂层的形貌结构及与基体材料的相互作用力密切相关。本文对纯 F-C 涂层对 PCB 的附着力进行了研究,其结果(表 5)表明,随着沉积时间的延长,涂层对基板的附着力逐渐下降,由 0 级下降为 3 级,结合其反应机理和水接触角数据,作者认为:随着反应时间增加导致的降解成分与聚合成分的变化,沉积形成的大分子则会出现降解从而致使涂层强度以及各基材之间的相互作用力下降,附着力变差。

表 5 不同沉积时间对附着力的影响

Tab. 5 Effect of depositing time on adhesive force

| 沉积时间/min | 5 | 10 | 15 | 20 |
|----------|---|----|----|----|
| 分级       | 0 | 1  | 3  | 3  |

2.2 沉积温度

沉积温度其实质是反应温度,和沉积时间一样,也是反应进行的重要因素,研究反应温度对反应进行的影响是研究反应机理的重要方面,也是今后工艺条件制定的关键所在。

图 2 反映了在 10 min 条件下不同基台温度之下涂层表面的状态,可以看出,当温度在 70 $^{\circ}\text{C}$  时,涂层表面相对平滑,说明此时反应速度比较低,而当温度为 50 $^{\circ}\text{C}$  时,其表面粗糙度高,可以看到明显的颗粒物,说明此时反应速度较快,因而导致涂层表面的整体反应速度开始产生不均匀的状态,而且随着基台温度提高,涂层厚度逐渐减薄,说明涂层的沉积过程是涂层聚合反应和解聚反应的竞争,当温度达到 80 $^{\circ}\text{C}$  时,解聚反应速度将超过聚合反应速度,表现为涂层表面颗粒增加,高差分布增加,表面粗糙度也开始上升(表 6)。而水接触角则随温度升高而在逐渐下降(表 7)。

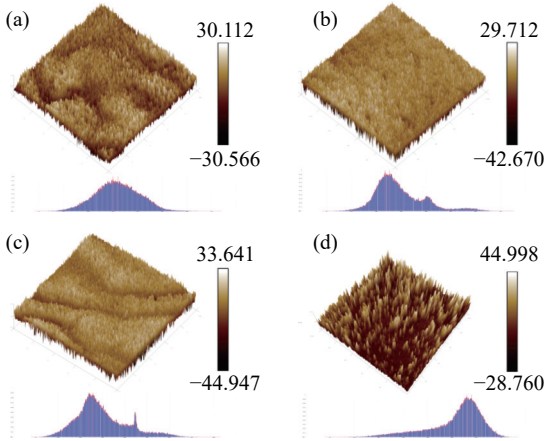


图2 不同沉积时间下涂层表面形貌及其高度差分布

Fig. 2 Morphology and distribution of altitude difference of layer under different temperatures. (a)50 $^{\circ}\text{C}$ , (b)60 $^{\circ}\text{C}$ , (c)70 $^{\circ}\text{C}$ , (d)80 $^{\circ}\text{C}$

表 6 不同平台温度下样品的厚度及表面粗糙度

Tab. 6 Thickness and roughness of different depositing temperatures

| 沉积平台温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 50   | 60  | 70  | 80  |
|----------------------------|------|-----|-----|-----|
| 厚度/ $\mu\text{m}$          | 17.2 | 7.8 | 5.4 | 4.5 |
| Ra                         | 9.2  | 6.7 | 3.1 | 4.1 |

表 7 不同平台温度下样品的水接触角

Tab. 7 Water contact angle under different depositing temperatures

| 沉积平台温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 50  | 60  | 70  | 80  |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 水接触角/( $^{\circ}$ )        | 119 | 116 | 118 | 114 |

平台温度对于附着力的影响与延长时间对附着力影响的结果(表 8)相似,提高平台温度不利于涂层对基材的附着,其原因应该是在此条件下由于活性中心增多,相互碰撞机会增多,容易造成链终断,使主链长度下降,分子量变小而使涂层自身强度下降,从而影响了 PCB 基体之间的相互作用,导致附着力下降。

表 8 不同温度对附着力的影响

Tab. 8 Effect of temperature on adhesive force

| 平台温度/℃ | 50 | 60 | 70 | 80 |
|--------|----|----|----|----|
| 分级     | 0  | 1  | 1  | 4  |

### 3 结论

在不同工艺条件下采用 PECVD 法制备的氟聚合物薄膜,通过 AFM 表征和水接触角、附着力数据显示,其形貌结构和性能极大依赖于沉积时间和沉积平台温度。现有功率条件下,在一定温度范围内,沉积平台温度越低,其表面形貌和表面性能更优;而沉积时间为 10–15 min 时,表面形貌和表面性能均比较理想。

### 参 考 文 献

- [1] Zhang Jingliang, Hu Yating, Tao Lianjuan. Fluorocarbon PECVD for high frequency circuit conformal protection [J]. *Electronics Process Technology*, 2022, 7: 204–207 (张靖亮, 胡雅婷, 陶莲娟. 高频电路防护的氟碳化合物等离子气相沉积技术[J]. *电子工艺技术*, 2022, 7: 204–207(in chinese) )
- [2] Liu Xiong-fei, Li You-zhen, Xiao Jian-rong. The research on fluorinated carbon film for VLSI[J]. *Electronic Components & Materials*, 2003, 22(1): 28–30 (刘雄飞, 李幼真, 肖剑荣. 用低介电常数含氟碳膜研究[J]. *电子元件与材料*, 2003, 22(1): 28–30(in chinese) )
- [3] C. Biloiu, I. A. Biloiu, Y. Sakai, et al. Amorphous fluorocarbon polymer (A-C: F) films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition from perfluoro-octane (C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>) vapor. I: deposition, morphology, structural and chemical properties[J]. *J Vac Sci Technol A Vac Surf Films*, 2004, 22(1): 13–19
- [4] Edmund J. Winder, Karen K. Gleason. Gleason, growth and characterization of fluorocarbon thin films grown from trifluoromethane (CHF<sub>3</sub>) using pulsed-plasma enhanced CVD[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78: 842–849
- [5] Gu Jiandong, Li Dongming, Feng Zhiqing, et al. Growth and characterization of amorphous fluorinated carbon films by inductively coupled plasma chemical vapor deposition[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(1): 61–66 (谷建东, 李东明, 冯志庆, 等. ICP-CVD制备氟化非晶碳 a - C: F)薄膜的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(1): 61–66(in chinese) )
- [6] Wei-Chun Ma, Ching-Yuan Tsai, Chun Huang. Investigation of atmospheric-pressure plasma deposited hexafluorobenzene fluorocarbon film[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 259: 290–296
- [7] Yoonyoung Jin, P. K. Ajmera, G. S. Lee et al. Ultralow-k silicon containing fluorocarbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(9): 1193–1204
- [8] Zhang Hai-Bao, Chen Qiang. Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2021, 70(9): 095203.1–095203.16 (张海宝, 陈强. 非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展[J]. *物理学报*, 2021, 70(9): 095203.1–095203.16(in chinese) )
- [9] James Bowen, David Cheneler. The stability and degradation of pecvd fluoropolymer nanofilms[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019(160): 203–209
- [10] Se-Bi Jung, Youn-Jeong Cho, Jihye Lee et al. Investigation of surface properties of fluorocarbon films produced using plasma techniques[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18: 6288–6293
- [11] Lau K K S, Lewis H G P, Limb S J, et al. Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) of fluorocarbon and organosilicon thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 395(1–2): 288–291
- [12] Milella A, Palumbo F, Favia P, et al. Continuous and modulated deposition of fluorocarbon films from c -C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas, plasma process[J]. *Polym*, 2004, 1(2): 164–170
- [13] Shibagaki K, Maeda T, Takada N, et al. Laser desorption time of flight mass spectrometry of fluorocarbon films synthesized by C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>H<sub>2</sub> plasmas[J]. *J Vac Sci Technol A*, 2003, 21(4): 866–873