

薄膜与基体间的附着力测试

崔彩娥, 缪强, 潘俊德

(太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024)

摘要: 薄膜是一种特殊形态的材料, 在微电子等领域得到了广泛的应用。薄膜与基体间的附着性能在很大程度上决定了薄膜应用的可能性和可靠性, 但是, 迄今为止对薄膜与基体间界面的了解还不够深入, 也没有一种通用的测量技术。阐述了薄膜与基体间的附着机理和增加附着力的途径, 介绍了胶粘法、划痕法等各种比较常用的附着力测试方法。

关键词: 薄膜; 基体附着力; 测试

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-3474(2005)05-0294-04

Measuring of Adhesion A trength Between Thin Film and Substrate

CUI Cai-e MIAO Q iang PAN Jun-de

(Taiyuan University of Technology Taiyuan 030024)

Abstract Thin film is a material in special form that has supported the development of micro-electronics. The possibility and reliability for a film to be applied are depended on the adhesion between film and substrate. So far the understanding about adhesion is yet insufficient and there is no measuring method that is common accepted. The main adhesion mechanism is analyzed. Some measuring methods that are used in actual are introduced.

Key words Thin film; Substrate; Adhesion; Measuring

Document Code A

Article ID: 1001-3474(2005)05-0294-04

本文阐述了薄膜与基体间的附着机理和增加附着力的途径, 介绍了目前比较常用的各种附着力测试方法。

1 薄膜的附着机理 对于薄膜附着的名词解释有很多种, 一般可定义为: 薄膜与基体保持接触, 两者的原子互相受到对方的作用, 这样的状态称为附着。在附着中包含着两个物理概念, 其一是把单位面积的薄膜从基体上准静态地剥离下来所需的力定义为附着力, 其二是把上述过程中所需要的能量称为附着能。

薄膜之所以能附着在基体表面上, 是范德瓦耳力、扩散附着、机械咬合、静电引力等综合的作用。一些薄膜材料与基体形成化合物, 这时化学键就是主要的结

合力。

范德瓦耳力是在薄膜原子和基体原子之间普遍存在着的一种力。范德瓦耳力又分为定向力、诱导力、色散力。前两种力来源于永久偶极矩, 而色散力则是由电子在围绕原子核的运动中所产生的瞬时偶极矩而产生的。极性材料中定向力和诱导力的作用较强, 但是大部分材料只有色散力。由于范德瓦耳力产生的是单纯的物理附着, 因而在薄膜附着中一般都较小, 其附着能的范围 $0.04 \text{ eV} \sim 0.40 \text{ eV}$ 。

扩散附着是在薄膜和基体之间通过基体加热、离子注入、离子轰击等方法实现原子的互扩散, 形成一个渐变界面, 使薄膜与基体的接触面积明显增加, 因而附

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (项目编号: 20041065)。

作者简介: 崔彩娥 (1965-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事材料表面改性的研究工作。

着力也就增加了。

机械咬合则是一种宏观的作用。基体的表面总有些微观的凹凸,有时还有微孔或微裂缝。在淀积薄膜时,部分原子进入凹凸之中或微孔、微裂缝中,其效果如同薄膜往基体内钉入了钉子一样,因而也增加了附着力。由于在大多数使用薄膜的元件与器件中薄膜的厚度都很薄,要求基体平整。在实际生产中都力求避免基体有微孔或微裂缝,只有表面不可避免的微观凹凸才起着机械咬合的作用。

薄膜与基体的电荷转移也是增加附着力的原因之一,两种功函数不同的材料互相接触时,它们之间会发生电子转移,在界面两边聚集起电荷,形成所谓双电层。双电层的静电吸引能可用式

$$E = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \quad (1)$$

表示,式 σ 是单位面积上的电荷量, ϵ_0 是真空电容率。由于 σ 受界面态及薄膜与基体面结构的影响很大,难以确定,所以要确切计算双电层引力的数值也很困难。在一般情况下静电吸引约为 $10^4 \text{ N m}^{-2} \sim 10^8 \text{ N m}^{-2}$,不可忽略。

化学键力是指在薄膜和基体形成化学键后的结合力。产生化学键的原因是有的价电子发生了转移,不再为原来的原子所独有。化学键力是一种短程力,其值通常远大于范德瓦耳力,一般约为 $0.4 \text{ eV} \sim 10.0 \text{ eV}$ 。它并不是普遍存在的,只有薄膜与基体界面产生化学键,形成化合物,才表现出来。

2 增加附着力的方法

了解薄膜在基体的附着机理之后,就可以采取适当的措施来增加薄膜与基体附着力,通常可采用如下几种方法。

2.1 对基体进行清洁处理

基体的表面状态对附着力的影响很大,如果表面有一层污染层,将使薄膜不能和基体直接接触,范德瓦耳力大大减弱,扩散附着也不可能,从而附着性能极差。解决的方法是对基片进行常规的严格清洗,还可利用离子轰击法进行处理。高能离子轰击基体表面可排除表面吸附的气体及有机物,同时还能在一定程度上增加表面的微观粗糙度,使薄膜的附着力增加。

2.2 提高基体温度

淀积薄膜时,提高基体温度,有利于薄膜和基体之间的相互扩散,而且会加速化学反应,从而有利于形成扩散附着和化学键力附着,使附着力增大。但基体温

度过高,会使薄膜晶粒粗大,增加膜中的热应力,从而影响薄膜的其它性能。因此应全面考虑。

2.3 制造中间过渡层

薄膜在基体上的附着和液体在固体表面的润湿可以进行类比。所谓附着得好,就是薄膜材料易于在基体表面“润湿”,这就要求薄膜与基体之间的附着力大于薄膜的内应力,否则不可能构成薄膜。基于这种情况,在制备薄膜时,为了提高薄膜的附着性能可以在薄膜与基体之间加入一种另外的材料,组成中间过渡层。例如金膜在玻璃上附着不好,可以先在玻璃上蒸镀一层很薄的铬或镍铬膜,金膜和铬膜之间形成金属键,也有很大的附着力。这样,通过中间过渡层就解决了金膜在玻璃基体的附着问题。

2.4 采用溅射方法

薄膜和基体材料选定的前提下,采用溅射方法比用蒸镀方法制造的薄膜附着性能好。这是因为溅射粒子的能量较高,既可排除表面吸附的气体,增加表面活性,又有利于薄膜原子间向基体中扩散,因而薄膜的附着力明显得到提高。

3 附着力的测试方法

3.1 胶粘法

胶粘法适用于附着力比较小的薄膜,即薄膜与基体间附着力必须小于薄膜与胶粘剂之间粘结力。所选用的粘结剂固化后其体积收缩率应该很小,一般可采用环氧树脂类的粘结剂。

(1)引拉法。其原理是在薄膜上粘结一个柱状体的拉杆,在拉杆上施加一个垂直于膜面的力,测量拉掉薄膜的力便可得附着力。如果拉掉薄膜的最小拉力为 F ,粘结的底面积为 A ,则单位面积附着力

$$f = \frac{F}{A} \quad (2)$$

利用引拉法测量时,拉力方向一定要和膜面法线方向一致,否则将产生力矩而出现测量误差。另外要求粘结厚度均匀,不影响薄膜性能。

(2)剥离法。在薄膜的表面粘结上宽度一定的附着胶带,然后以一定的角度对附着胶带施加拉力,把附着胶带拉下来后,可根据薄膜被剥离的情况来判断附着力的。这种方法基本上是一种定性测量,当薄膜能从基体上剥离时利用此法也可进行定量计算,原理如图1所示。设薄膜单位面积的附着能为 γ ,则宽度为 b 长度为 a 的薄膜的总附着能 $E = ab\gamma$ 用于剥离该薄膜的力 F 所作的功

$$W_p = (F \cos \theta) 2a \cos \theta = 2Fa \cos^2 \theta = Fa(1 + \cos 2\theta) = Fa[1 + \cos(90^\circ + \theta)] = Fa(1 - \sin \theta)$$

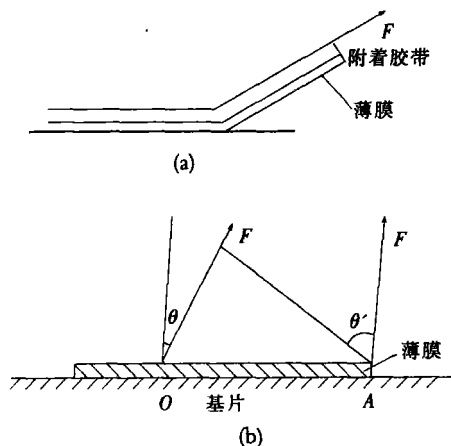


图 1 剥离法原理图

如果认为是静态剥离并忽略薄膜弯曲时产生的弹性, 则 F 所作的功近似等于薄膜的总附着能, 即 $W_p = E$, 于是 $abr = Fa(1 - \sin \theta)$ 即

$$F = \frac{b\gamma}{1 - \sin \theta} \quad (3)$$

式中 F 随 θ 角的变化而变化, 不能真正反映薄膜的附着性能。当所加剥离力与薄膜垂直, 即 $\theta = 0$ 时, 式 (3) 简化为

$$F = b\gamma \quad (4)$$

根据测量所得的 F 便可计算出附着力 $\gamma = F/b$ 。如果要直接计算单位长度的附着力 f 根据定义并采用上述方法 ($\theta = 0$) 进行剥离可得 $f = \gamma$ 。可见, 附着力的和附着能 γ 相同。

(3) 拉倒法。在薄膜表面上垂直粘结一根直棒, 向棒端施加一个平行于薄膜表面的力, 测量棒倒时施加的力 F 就计算出附着力 f 原理如图 2 所示。

假如直棒是边长为 a 、高度为 h 的方柱棒, 薄膜单位面积所受到的力 $f(x)$ 的分布如图 4(b) 所示, 并有 $f(x) = -kx$ 。在 dS 面积的薄膜上所受的力为 $f(x)dS$ 根据力矩平衡条件可得

$$Fh = \int_{-a/2}^{a/2} f(x) dS = \int_{-a/2}^{a/2} x(-kx)a dS = - \int_{-a/2}^{a/2} kax^2 dx = -ka \frac{a^3}{12} = -\frac{ka^4}{12}$$

故得

$$k = -\frac{12hF}{a^4}$$

如果把 $f(x)$ 最大值看成是附着力, 则得

$$f\left(\frac{a}{2}\right) = -kx = \frac{12hF}{a^4} \frac{a}{2} = \frac{6hF}{a^3} \quad (5)$$

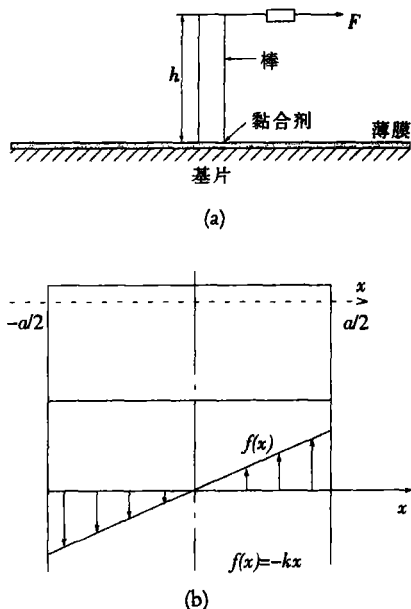


图 2 拉倒法原理图

可见测量出 F 便可计算出附着力 f 这是一种简便而又经常使用的方法。

3.2 直接法

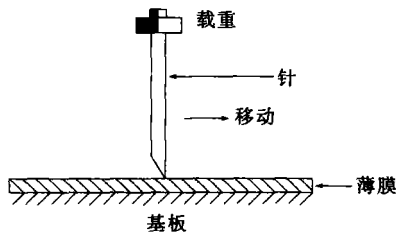
如果薄膜的附着力很强, 用粘结法无法测量, 即粘结面剥离而薄膜仍然附着, 就要将作用力直接施加到薄膜上使其剥离基体的方法称为直接法。直接法中有划痕法、摩擦法、离心法等。此处重点介绍划痕法, 原理如图 3 所示。

将一根硬质针的尖端垂直地放在薄膜表面上, 钢针尖端的半径是已知的 (一般为 0.05 mm), 在钢针上逐渐加大垂直载荷, 直到把薄膜刻划下来为止。一般把刚刚能将薄膜刻下来的载荷称为临界载荷, 并用其作为薄膜附着力的一种量度。用光学显微镜观察划痕以确定临界载荷, 一般为几克到几百克。

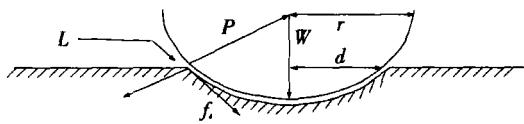
在垂直载荷作用下, 钢针尖端下的基体表面严重变形。薄膜因随基体变形而延伸, 因此在薄膜和基体之间产生剪切力, 其中在压痕 L 处的剪切力最大。当垂直载荷达到临界值 W 时, 压痕 L 处的剪切力增大到足以断裂薄膜对基体的附着, 这种使单位面积的薄膜从基体上剥离所需要的临界剪切力 f 等于附着力 f 。

可根据式

$$f_s = \sqrt{\frac{W}{\pi r^2 P - W}} P$$



(a) 测量装置示意图



(b) 球面针尖压薄膜时的情况

图 3 划痕法原理图示

进行计算, 式中, r 是针尖的曲率半径, P 是基体在 L 点处给与针的反作用力, 可以认为它和薄膜的布氏硬度大致相同。由上式可见, 若使薄膜剥离所

加的垂直载荷越大, 表明膜的附着力也越大。当 P 值未知时, 则可根据测出的压痕宽度 d 按

$$d = 2a = \sqrt{\frac{W}{\pi P}}$$

求出 P 。划痕法受薄膜硬度的影响十分明显, 因此只是一种定性的测试方法。

4 结束语

薄膜对于基体的附着是物理、化学、电学和机械的综合作用的结果, 也牵扯到复杂的表面现象, 因此对给出一个意义明确且为人们普遍接受的附着力定义并规定一个标准的测试方法是比较困难的。尽管如此, 我们仍可从薄膜附着的机理分析入手, 选择合适的测试方法以指导生产。

参考文献

- [1] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998 143 - 147
- [2] 王浪平, 涂江平, 杨友志等. 离子注入技术 [J]. 中国有色金属学报 2001 11(3): 367 - 371
- [3] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (上册) [M]. 机械工业出版社, 1991 176

收稿日期: 2005 - 08 - 12

(上接第 293 页)匀后方可使用。一般通过观察颜色和流线形条纹是否消失加以判断。在材料配制时, 必须对材料进行除气处理, 可采用常压 - 真空交替进行。对粘度大或可操作时间短的材料, 应在混料前对各组份分别除气, 再对混合后的材料除气。

灌封时, 灌封底面应尽可能水平向上放置如图 4 所示, 用注射器等工具将灌封料注入需灌封的部位。应尽量避免产生和埋入气泡, 使截留空气最少。

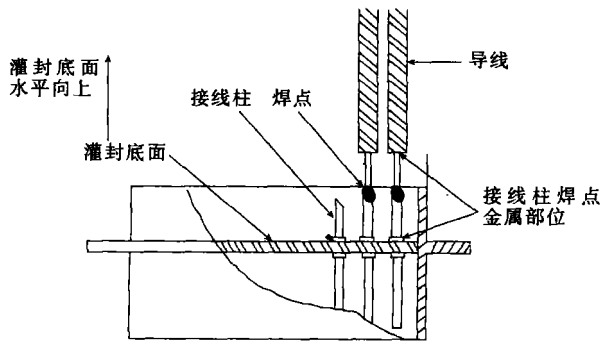


图 4 电连接器接线柱水平向上示意图

(7) 固化

按所选用灌封材料规定的固化条件进行固化。固化过程中不允许工件倾斜、震动。

(8) 热缩密封

如军用电子设备要求电连接器水密, 则可于灌封材料完全固化后, 用高收缩比 (收缩比大于 3 : 1) 的自带密封胶的热缩套管或热缩胶带, 对连接器进行整体密封。

3 结束语

采用上述工艺措施对军用电子设备电连接器进行防护, 基本可以杜绝环境因素对连接器造成的损害, 有效提高连接器的可靠性, 从而为设备的正常工作提供有利的保障。

参考文献

- [1] 电子科学研究院. 电子设备三防技术手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000
- [2] 工程材料实用手册编辑委员会. 工程材料实用手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [3] 国家科委科学技术研究成果管理办公室. DJB - 823 电接触固体薄膜保护剂的研究与应用 [M]. 北京: 科学文献出版社, 1987.

收稿日期: 2005 - 08 - 01