

文章编号: 1672-8785(2011)01-0010-06

光电器件薄膜附着力评价方法的研究进展

钱大憨^{1,2,3} 贾 嘉^{1,2} 陈柳炼^{1,2,3} 刘福浩^{1,2,3}

刘 飞^{1,2,3} 张立瑶^{1,2,3} 叶柏松^{1,2,3} 李向阳^{1,2}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所传感技术国家重点实验室, 上海 200083 ;

2. 中国科学院上海技术物理研究所中科院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083 ;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 薄膜与衬底的结合性能一直备受关注。在各种情况下, 薄膜的性能都依赖于其与衬底的附着力大小。为了提高附着强度, 需要深刻理解附着力的机理和开发合适的附着力测试技术。从基准附着力、热力学附着能和实际附着力三个不同角度提供了附着力评价途径。作为广泛使用的附着力粘接测试技术, 拉脱法和压带剥落法等方法在大量样品测试方面具有独特优势, 可定性、半定量地评价薄膜附着性能。

关键词: 薄膜; 附着力; 粘接法; 光电器件; 测试技术

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.01.002

Recent Progress in Evaluation of Thin Film Adhesion in Optoelectronic Devices

QIAN Da-han^{1,2,3}, JIA Jia^{1,2}, CHEN Liu-lian^{1,2,3}, LIU Fu-hao^{1,2,3},

ZHANG Li-yao^{1,2,3}, LIU Fei^{1,2,3}, YE Bai-song^{1,2,3}, LI Xiang-yang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The characteristics of the adhesion between a thin film and its substrate have been being much concerned. The performance of the thin film depends on the adhesion between the film and its substrate in all cases. To enhance the adhesion, the adhesion mechanism should be understood fully and the appropriate technology for measuring adhesion is required. The adhesion is evaluated in terms of basic adhesion, thermodynamic adhesion energy and actual adhesion. As the widely used adhesion test technologies, the pull-off test and peel test methods show their unique superiority in dealing with a large number of samples and can be used to evaluate the adhesion performance of thin films qualitatively and semi-quantitatively.

Key words: film; adhesion; bonding method; optoelectronic device; testing technology

收稿日期: 2010-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(60907048); 上海市自然科学基金(09ZR1436200)

作者简介: 钱大憨(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事光电器件的薄膜工艺研究。E-mail: qdh@mail.ustc.edu.cn

1 引言

随着微电子器件和光电器件的发展, 人们逐渐认识到薄膜附着力测量的重要性。早在 1969 年, Henderson^[1] 从器件可靠性的角度详细论述了薄膜与基体结合强度对于传统的分立电子元器件的重要性, 并给出了结合强度和附着力的电子学理论。随着大规模集成电路的发展、器件的微型化以及光电器件的兴起, 目前的光电产品早已不再是由单个分立器件通过简单焊接而成的, 取而代之的是金属薄膜的互连与微小薄膜器件的集成。集成度的提高和器件的微型化对器件的可靠性提出了极高的要求。其中, 薄膜与基底的附着力是影响可靠性的一个重要因素。薄膜附着力的产生机理和测量技术已经引起了人们极大的兴趣^[2]。

早期的附着力研究主要注重薄膜生长过程和结构对附着力的影响, 一般都是从工艺制备过程中寻找薄膜附着力的影响因素, 如薄膜生长方法、基底类型、基底温度和基底清洗等。但所有的前提都是要寻找到有效可行的附着力测试方法。人们为此进行了有益的探讨, 尝试了许多附着力测试手段, 并针对测试结果分析了附着力的产生机理, 提出了一些用来提高附着力的方法, 如对基体进行清洁处理、提高基体温度以及增加合适的过渡层等。

由于附着力的影响因素较多, 薄膜与衬底接触界面的性质复杂, 因此由不同附着力测试手段得到的附着力数据的可比性较差, 至今仍然没有一种统一的评价手段。尽管很多国家已经建立了自己的相应标准, 但是这些标准所使用的材料和方法不尽相同, 也只能在有限的范围内使用, 甚至有时它们所测得的附着力相差较大。由于微电子器件在不断发展, 人们只有掌握可靠的薄膜附着力测量技术, 并采取统一标准对器件的薄膜附着力进行定量测试, 才能定量描述附着力的影响因素和评价薄膜的附着性能。本文通过调研相关文献, 介绍了附着力机制和附着力测试技术方面的研究进展。

2 薄膜附着力

在研究薄膜附着力时, 首先当然要搞清楚什么是薄膜附着力。但是这个问题并不简单, 直到今天仍存在分歧。文献 [3] 认为, 当薄膜与基体保持接触时, 两者的原子互相受到对方的作用, 该状态被称为附着。而文献 [4] 则认为, 薄膜与基体之间的电荷移动是构成附着的主要原因。实际上, 界面处的附着力是多种因素相互作用的结果。这些分歧源于界面处作用力的复杂性以及薄膜材料与体材料的区分。目前普遍认为, 附着力是指薄膜 (厚度小于 1 μm) 与衬底的结合强度。Mittal 把附着力划分为基准附着力、热力学附着能和实际附着力三类^[6]。

2.1 基准附着力

基准附着力反映了当薄膜与基体接触时在界面处所形成的相互作用力。该作用力的大小取决于界面处的结合形式, 通常包括化学键或分子间结合力、机械锁合作用和由电荷移动引起的静电引力等。结合能的大致数值见表 1。

表 1 各种结合方式下的结合能数值^[7]

结合方式	能量 (cal/mol)
化学键	
离子	140 ~ 250
共价	15 ~ 170
金属	27 ~ 83
分子力结合	
	(kcal/mol)
氢键	< 12
偶极子	< 5
色散力	< 10
偶极子 - 感应偶极子	< 0.5

2.2 热力学附着能

热力学附着能是从材料表面能的角度来反映附着能力的。表面能的相对大小决定某种材料能否与另一种相浸润并形成均匀的粘附层^[8]。

$$W_{fs} = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (1)$$

式中, γ_f 和 γ_s 分别表示薄膜和衬底的表面自由能; γ_{fs} 为薄膜和衬底结合后的界面自由能。

式(1)反映了薄膜和衬底接触前后的自由能变化^[6]。若薄膜材料的表面能比衬底材料的高,则沉积过程中容易形成原子团。

以上两种附着力都是对薄膜与衬底接触界面处的作用能的表征。对于化学沉积薄膜,使用热力学附着力表征比较方便。而对于物理汽相沉积薄膜,其生长过程是非平衡的,且表面自由能与沉积工艺有关。由于参数多变,表面自由能并不确定。这两种表征方法都是从理论上进行计算的,且处理过程非常复杂,有时甚至会得到相反的结果。例如 E. Barthel 等人通过实验发现,当采用相同工艺时,在 ZnO 上生长的 Ag 膜的附着能比在 Ag 上生长的 ZnO 膜的大^[9]。

2.3 实际附着力

实际附着力的定义有助于实验测定,它可以通过实验进行测量。大多数测量结果通常可用力或能量的形式来表达,即将薄膜从衬底上分离所需的能量或单位面积上最大的力定义为附着力^[10]。该定义避免了繁琐的理论处理,给实验测量带来了很大方便。但通过大量测量实践发现,这种表征也存在不足之处:一方面,在测试过程中会受到薄膜附着失效判断的影响,不同的失效判断手段与标准所得到的结果往往不同;另一方面,附着力的实际测量值会受基准附着力、内部结构和外界因素的影响。因此,测量数据与测量手段及外界因素有关。对于给定的薄膜衬底系统,不同研究者会采用不同的测量手段,所测得的附着力数据也没有可比性。

通过薄膜技术几十年的发展以及一些新材料与新技术的应用,相继出现了很多附着力测量方法。它们有定性与定量、破坏与非破坏、机械与非机械之分^[6],也有成核、力学和混合法之分^[11]。目前,附着力测量技术已经有了很大进步,失效判据的规范使测得的实际附着力更能准确地反映基准附着力。其中,机械/力学法是一类比较实用的测量方法。下面介绍一类目前已被广泛使用的附着力粘接测试技术的发展状况。

3 薄膜附着力粘接测试技术

3.1 拉脱法

拉脱法是一种被较早使用的薄膜附着力测量方法^[12-15]。由于其原理简单,操作简便,它至今仍被广泛使用。用粘接剂或焊料把杆状零件粘接在薄膜表面后,借拉力试验机对其施加拉力。当薄膜从基底上脱落时,所测得的力用来表征实际附着力。由于施力方向不同,该方法主要有直接牵引和垂直牵引两种形式。

3.1.1 直接牵引

直接牵引即为垂直于膜面施加拉力,以下是其常见的三种结构。

在早期, R. Jacobsson 等人^[14]通过用图 1 所示粘接结构在薄膜表面和衬底背面上粘接两个完全相同的小钢柱,测出在经过离子轰击的 BK7 玻璃衬底上沉积的硫化锌膜和银膜的附着力分别为 43.8MPa 和 23MPa。这种结构的优点是可

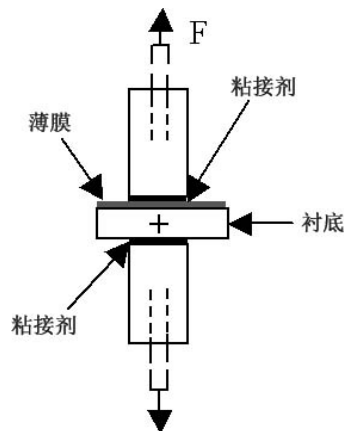


图 1 对准结构

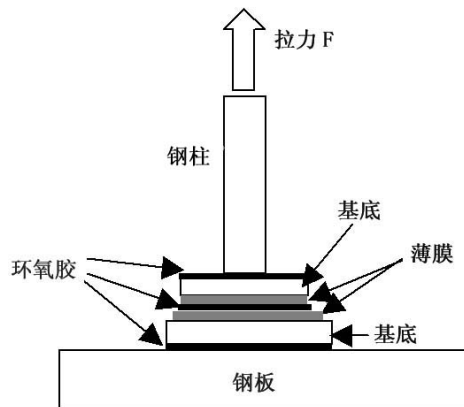


图 2 双层结构

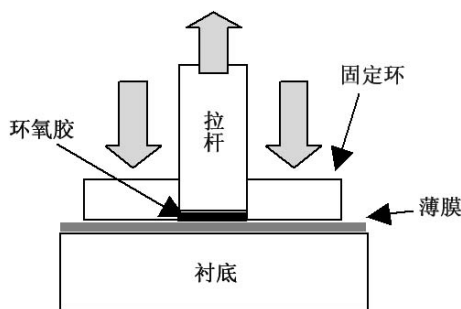


图 3 ASTM D-4541 自对准结构

以通过衬底上的标记 + 进行对准。Donnelly^[16] 采用图 2 所示的双层结构测试了薄膜附着力。与前面不同的是, 该双层结构有两个经过相同工艺制备的薄膜系统, 其中薄膜表面用胶粘接, 两个衬底表面再用环氧胶与拉杆和底盘相连。这种结构的优点在于, 其上下薄膜都会受到力的作用。

Lalitkumar Bansal 等人^[17] 通过采用美国 ASTM D-4541 拉脱测试标准测试了玻璃衬底上的聚吡咯薄膜的附着力, 其测试结构如图 3 所示。他们采用一个自对准样品夹具, 用 3M DP-460 胶将直径为 12.7mm 的圆柱拉杆与薄膜粘接, 再利用固定环进行对准。测试结果表明, 在温度为 20℃、相对湿度为 65% 的环境下, 经硅烷处理后薄膜的附着力为 2.245MPa, 而未经处理的仅为 0.946MPa。通过分析可知, 硅烷处理增加了薄膜与衬底之间的化学吸附能力。美国航空和航天管理局莱维斯研究中心的研究人员采用相同结构, 将拉杆直径缩小至 1.6mm, 测得沉积在 H-13 钢基底上厚度为 1μm 的 Au 膜的附着力在 55MPa 左右^[18]。

3.1.2 垂直牵引

垂直牵引即为平行于膜面施加拉力, 其中粘接的杆件通常是圆柱体或方柱形杆件。

崔彩娥等人对方柱形杆件的垂直牵引进行了简单的理论计算^[3], 其原理如图 4 所示。他们得出的附着力为

$$P = \frac{6h}{a^3} F \quad (2)$$

式中, a 为方柱形杆件的截面边长, h 为柱体的高度。桑原等人^[19] 则采用了圆形杆件, 他们将其一端抛光后与膜面粘接, 再进行垂直牵引

测量, 同时假设薄膜在剥离前的变形都是弹性变形, 并给出了附着力的计算公式:

$$P = \frac{32 l F}{\pi D^3} \quad (3)$$

式中, l 为圆形杆件的高度, F 为垂直拉脱时所施加的力, D 为圆形杆件的直径。由式 (2) 和式 (3) 可以看出, 对于同一薄膜系统, 负载与杆件截面尺寸的三次方成正比。但通过实验测量发现, 该方法所测得的负载力数据并不是严格地与 D^3 成正比的^[20]。这可能是不同粘接面积会带来不同应力贡献的缘故。上述拉脱法在测量过程中通常会出现以下几种分离情况: 薄膜与基底完全分离; 杆件与薄膜分离, 而薄膜与基底完全不分离; 杆件与薄膜分离, 同时基底表面上有部分薄膜产生分离。这些情况的出现与粘接剂的选择有关, 而且测量过程中要求杆件和施力须严格与膜面保持垂直, 否则会引入剪切力的影响。另外, 为了保证膜面受力均匀, 在实际操作过程中有些问题必须引起注意, 例如: 由于杆件直径较小, 要做到将杆件严格垂直于膜面粘牢并沿垂直于膜面方向施力相当困难; 粘接或焊接会影响界面性质, 引入应力, 并会使拉脱过程中产生的应力分布不均或应力集中。该方法存在一个限制其应用的缺点, 即必须确保膜面的应力分布均匀, 这对衬底厚度有一定的要求。W.Han^[5] 等人利用有限元分析计算得出, 只有当衬底厚度达到 28mm 以上时, 才能避免由应力分布不均给薄膜衬底界面带来的影响。

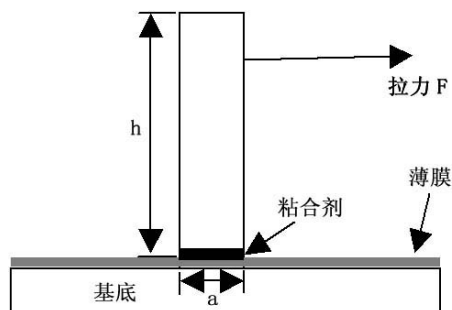


图 4 方柱形杆件的垂直牵引

随着材料学的发展, 更高强度粘接剂的出现, 理论模型的完善以及实验设备上的改进, 拉脱法在薄膜附着力测试研究方面的应用变得更

加广泛。

3.2 压带剥落法

压带剥落法 (scotch tape test/peel test) 是目前比较热门的一类研究方法,最初主要用于测量粘接胶带的粘接力。如果把薄膜附着在衬底上理解为粘接,该方法就可以用于测量薄膜附着力,并会获得成功应用^[21]。当人们需要评价薄膜附着力时,可能首先就会想到使用这类方法,因为其测量过程简单,重复性好。目前,虽然很多国家都发展了自己的标准方法和测试仪器^[22,23],但其基本原理是一样的,即用胶带粘贴薄膜,再通过外力使薄膜与衬底脱落,其中区别在于对胶带的要求和拉力角度及速度不同^[24]。压带剥落法的原理如图 5 所示,当拉的速度较快时,薄膜很容易从衬底上脱落下来。因此人们可在薄膜表面粘贴具有一定宽度的压力胶带,然后沿着某个特定方向(通常是与膜面成 90° 角)并以一定速度牵引胶带的一端,最后根据附着胶带被拉下来后的薄膜剥离情况来判断附着力的多少。Behrndt 等人^[25]使用这种方法研究了氧化硅衬底上的 Au 膜,并通过设置中间过渡层(Ta、Si、Ge、Cr)分析了附着力与 Au 膜厚度、中间过渡层以及后处理工艺、环境、时间之间的关系。他们是用 Au 膜与衬底之间的完全脱落、部分脱落和完全不脱落对附着力进行定性表达的。通过压带测量发现,玻璃衬底上的 Au 膜的附着力与薄膜厚度有很大关系。当薄膜厚度小于 10nm 时,附着力非常大;只有当薄膜厚度大于 17nm 时, Au 膜才会完全脱落。

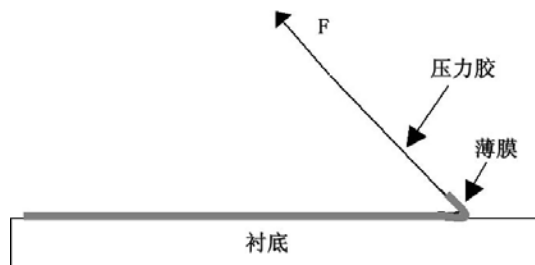


图 5 压带剥落法的原理模型图

试验中通常可观察到三种胶带与膜面分离的情况:薄膜与衬底完全分离;薄膜与衬底完全

不分离;薄膜与衬底部分分离。因此,压带剥落法在使用时具有一定要求,即胶带与薄膜之间的粘附力要大于薄膜与衬底之间的附着力,而测量结果通常又会与胶带类型、所施加的压力以及拉胶带的速度和方式有关。该方法操作起来简单易行,对预测附着力具有一定帮助,可用于大量薄膜样品的快速处理。这种方法虽然很难对实际附着力做出准确测量,但可用于判断附着力的好坏。只要选择了合适的胶带和试验条件,便可对薄膜附着力进行半定量测量。尤其是当薄膜被完全从基体上剥离时,可以进行定量计算。利用文献[3]建立的理论模型能够很好地反映出附着力与其他因素变化之间的关系。因此,对于同一个薄膜和衬底系统,采用不同胶带时测得的附着力数据就具有可比性。文献[26]使用这种方法研究了采用不同胶带对金属薄膜附着性试验方法的影响。该方法的缺点是对附着力的微小变化不敏感,只适用于较小的附着力测量;对粘接剂的依赖性较大,可测量的附着力上限取决于粘接剂的粘接能力。若要将薄膜从衬底上剥离下来,粘接剂的强度须大于粘接剂与薄膜的结合力,同时还必须大于薄膜和衬底的附着力,而且粘接剂不能影响到薄膜和衬底的表面性质。

4 结束语

微电子器件和光电器件的发展对器件薄膜附着力的定量检测提出了很高的要求。发展可靠的薄膜附着力测量技术,需要从基准附着力、热力学附着能以及实际附着力的机理分析着手。拉脱法和压带剥落法等粘接测试技术是一种快速、有效的薄膜附着力定量测量技术。目前,虽然该技术存在一些缺点,所测得的附着力上限也不大,但是其方便、快速的特点也不容忽视。随着材料学的发展和高粘接技术的出现,这种测试技术在薄膜附着力研究方面必将会发挥重要作用。

参考文献

<http://journal.sitp.ac.cn/hw>

- [1] A W Henderson. Adhesion in electronics [M]//D J Alner. Aspects of adhesion-5. Cleveland: CRC Press, 1969: 86–104.
- [2] Megan J Cordill, David F Bahr, et al. Recent development in thin film adhesion measurement [J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2004, 4(2): 163–168.
- [3] 崔彩娥, 缪强, 潘俊德. 薄膜与基体间的附着力测试 [J]. *电子工艺技术*, 2005, 26(5): 294–297.
- [4] B N Chapman. Thin-film adhesion [J]. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1974, 11(1): 106–113.
- [5] J Salem, F Sequeda. Influence of ion bombardment and intermediate layers on the adherence of gold to oxide substrates [J]. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1981, 18(2): 149–152.
- [6] K L Mittal. Adhesion measurement of thin films [J]. *ElectroComponent Science and Technology*, 1976, 3(1): 21–42.
- [7] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (上册) [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 174–175.
- [8] 杜经宁, J W 迈耶, L C 费尔德曼. 电子薄膜科学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 24–46.
- [9] E Barthel, P Nael O Kerjan, N Nadaud. Asymmetric silver to oxide adhesion in multilayers deposited on glass by sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 473(2): 272–277.
- [10] 马峰, 蔡珣. 膜基界面结合强度表征和评价 [J]. *表面技术*, 2001, 30(5): 15–19.
- [11] Bull S J, Charker R, Rickerby D S. Review of methods for the evaluation of coating substrate adhesion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1991, 140(1): 583–592.
- [12] J R Frederick, K C Ludema. Adhesion of vapor-deposited aluminum to lime-soda glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1964, 35(1): 256–257.
- [13] S W Ing, Y Chiang. Interface and adhesion studies on evaporated selenium on oxide surfaces [J]. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1969, 6: 809–814.
- [14] B Kruse, R Jacobsson. Measurement of adhesion of thin evaporated films on glass substrates by means of direct pull off method [J]. *Thin Solid Films*, 1973, 15(1): 71–77.
- [15] Bup Ju Jeon, Sangwha Lee, Joong Kee Lee. Adhesion characteristics of copper thin film deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(9): 1839–1846.
- [16] K Donnelly, D P Dowling, M L McConnell, et al. The adhesion of hydrogenated amorphous carbon films on silicone [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1–2): 101–107.
- [17] Lalitkumar Bansal, Mahmoud El-Sherif. Study on adhesion of thin film coatings of polypyrrole on glass substrate for mechanical durability of sensor devices [J]. *SPIE*, 2004, 5527: 105–115.
- [18] 刘金声. 离子束沉积薄膜技术及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 145–147.
- [19] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (上册) [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 177–181.
- [20] K Kuwahara, H Hirota, N Umemoto. Adhesion measurement on thin evaporated films [M]//K L Mittal. Adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coating. Philadelphia: ASTM, 1978: 198–207.
- [21] T Lux. Adhesion of copper on polyimide deposited by arc-enhanced deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133–134: 425–429.
- [22] ASTM D903-04. Standard test method for peel or stripping strength of adhesive bonds [S]. Philadelphia: American Society for Testing Materials, 2004.
- [23] GB/T 2792–1998. 压敏胶粘带 180° 剥离强度试验方法 [S].
- [24] D R Morre. An introduction to the special issue on peel test [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesive*, 2008, 28: 153–157.
- [25] K H Behrndt, K E Haq, I Kobin. Adhesion mechanism of gold-underlayer film combinations to oxide substrates [J]. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1969, 6(1): 148–152.
- [26] 顾瑛, 张得胜. “金属薄膜层附着性” 试验方法 [J]. *微电子技术*, 2000, 28(1): 48–50.