

鼓膜实验法测试薄膜基体界面结合强度的进展*

任凤章¹ 郑茂盛² 刘平¹ 贾淑果² JU Xihua³ 马战红¹ 祝要民¹

1. 河南科技大学材料学院 洛阳 471003

2. 西安交通大学材料学院 西安 710049

3. School of Engineering, The University of Birmingham, Birmingham B296QD, Britain

摘要 评述了用鼓膜实验方法测试薄膜与基体界面结合强度的现状和最新进展,分析了该方法针对圆孔、膜内无残余应力柔性膜试样和矩形孔或圆孔、膜内有残余应力试样(薄膜为柔性膜或刚性膜)所用解析解力学模型建立的薄膜力学性能假设前提条件、能量平衡思路和推导过程.介绍了用硅微技术制备 Si 基体试样的过程,指出了制备方法和解析解力学模型的特点及所存在的问题.给出了该实验方法的应用实例,指出了需要解决非硅基体的制样和薄膜塑性变形阶段力学模型等问题.

关键词 薄膜, 鼓膜实验, 界面结合强度, 力学模型, 残余应力

分类号 TB43

文章编号 1005-3093(2006)04-0346-08

Current status of blister tests for adhesion of thin films to substrate

REN Fengzhang^{1**} ZHENG Maosheng² LIU Ping¹ JIA Shuguo² JU Xihua³
MA Zhanhong¹ ZHU Yaomin¹

1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

3. School of Engineering, The University of Birmingham, Birmingham B296QD, Britain

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59831040, Natural Science Foundation of Henan Province No.0411050100, Young Key Teacher Project in University of Henan Province (2005-461), Major Science and Technology Project of Henan Province No.0424290064.

Manuscript received July 13, 2005; in revised form April 29, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0379)65318870, 64231572,

E-mail: renfz@mailst.xjtu.edu.cn

ABSTRACT The current status and the new progress of blister tests for measuring interfacial adhesion strength between film and substrate are reviewed in this article. The assuming precondition for the thin film's mechanics behavior, the argument means related to energy-balance and the deduction of the analytical mechanics models in blister test for the thin films with circular window and thin films with rectangular/square window, which have and have no residual stress, are analyzed especially. The micro-machining process fabricating free-standing thin film window on Si substrate is introduced. Stressed is the status of the mechanical model and fabrication technique of specimens used in the test, including their advantages and disadvantages, and some application samples of blister test are given. Moreover, the future work should be carried out in the establishment of the mechanical model in plastic deformation phase and the fabrication of non-silicon substrate specimen.

KEY WORDS thin film, blister test, interfacial adhesion strength, mechanical model, residual stress

对于各种薄膜型电子和光学元器件, 薄膜与基体

间界面的结合强度关系到其稳定性和可靠性^[1]. 因此, 薄膜与基体间界面的结合强度的表征和测试一直人们关心的问题. 测试膜基结合强度的方法有垂直拉伸实验、划痕实验、微压痕实验、剥离实验和鼓膜实验等. 鼓膜实验 (Bugle test/Blister test)(国内还有称之为鼓泡实验或鼓胀实验)法是较早用于膜基结合强度的实验方法之一^[2]; 垂直拉伸实验较为直观, 力

* 国家自然科学基金 59831040、河南省自然科学基金 0411050100、河南省高等学校青年骨干教师资助计划 (2005-461) 和河南省科技攻关 0424290064 资助项目.

2005 年 7 月 13 日收到初稿; 2006 年 4 月 29 日收到修改稿.

本文联系人: 任凤章

学模型简单且实验设备简单普通, 但测试范围受到粘结胶粘结强度的限制^[3]; 划痕实验和微压痕实验通常用薄膜破坏的临界载荷来表征界面结合强度. 但是, 临界载荷是界面结合强度和薄膜与基体的弹性和塑性行为的综合表现, 不能很好地表征界面的结合强度^[4]; 剥离实验因裂纹尖端张开角度较大存在大量的塑性耗散能而使膜基界面结合强度评估困难. 与之相反, 鼓膜实验法因裂纹尖端张开角度较小而减小了裂纹尖端的塑性耗散能, 使膜基界面结合强度评估容易^[5]. 同时, 鼓膜实验法还克服了剥离实验中因膜厚较小而装夹困难以及剥离过程中使剥离臂拉断的缺陷^[6]. 可见, 用鼓膜实验法既能测定膜基界面的结合强度, 又能测量薄膜的弹性模量、屈服强度、断裂强度和膜内的残余应力^[7].

在国外, 自 1961 年 Dannenberg^[8] 用鼓膜实验法测定薄膜与基体间界面的结合强度以来, 在试样设计、制备和力学理论模型研究等方面都有很大的进展^[9,10]. 在国内, 作者所在课题组研制了“薄膜力学测试鼓泡仪”(专利号 ZL03218886.2, 2004), 测试了钢基体有机薄膜的弹性模量、残余应力和膜基界面结合能^[11~13]; 考虑了剥离实验中薄膜尖端的塑性耗散功^[14], 将鼓膜实验和剥离实验进行了实验对比研究, 为鼓膜实验法的正确性提供了其它实验佐证; 研究了鼓膜实验中界面滑移对界面结合能测试结果的影响^[5], 提出了比例位移模型, 解决了困扰人们的膜基分离过程中界面结合能变化的问题.

随着硅材料应用范围的扩大, 鼓膜实验法会得到更加广泛地应用^[15,16]. 本文评述用鼓膜实验法测量膜基界面结合强度的原理、试样制备和解析解力学理论模型等方面的问题, 以期促进这个方法的应用和研究.

1 鼓膜实验法的基本原理

用鼓膜实验法测量薄膜力学性能(包括膜基界面结合强度)的装置如图 1 所示^[17~19]. 实验时, 将基体上带孔的薄膜试样装在载物台上, 在独立膜一侧逐渐增加均匀压力, 使独立膜中心的挠度(即独立膜的最大挠度, 也就是膜中心鼓起的高度)增大(图 2a). 当压力增大到一定程度时, 在孔的边缘处膜与基体开始分离, 裂纹向外扩展(图 2b). 实验时测量独立膜中心的挠度和施加的压力, 并观察孔边缘处膜与基体的结合情况, 得到膜的中心挠度 h 与压力 p 的关系以及膜与基体开始分离时的临界压力 p_c 和临界挠度 h_c (图 3)^[20]. 当 $h < h_c$ 时, 依据压力与挠度的变化规律和适当的力学理论模型, 可求得薄膜的应力-应变曲线以及弹性模量和残余应力. 当 $h > h_c$ 时, 根据压力与挠度的变化情况和适当的力学理论模型, 可求得膜与

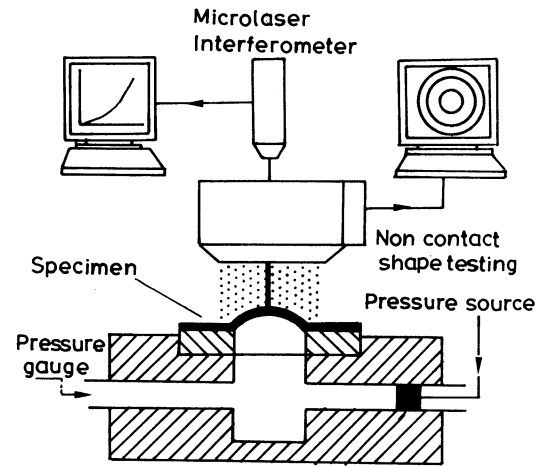


图 1 鼓膜实验装置示意图^[17~19]

Fig.1 Schematic diagram of blister/bulge testing apparatus^[17~19]

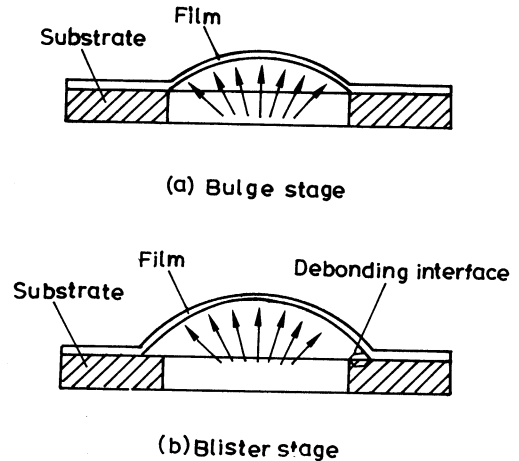


图 2 鼓膜过程中独立膜形态变化

Fig.2 Profile of free-standing film in bulge test and blister test (a) Bulge stage, (b) Blister stage

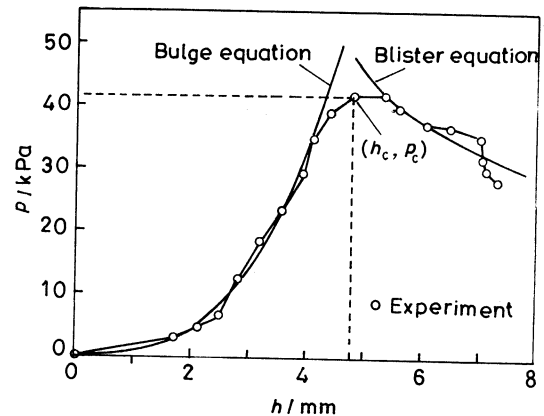


图 3 鼓膜过程中压力 p 与中心挠度 h 关系^[20]

Fig.3 Experimental relation between inflation pressure p and maximum height h of the bulge/blister test^[20]

基体界面的结合强度. 在通常的实验条件下, 膜与基体之间界面的裂纹一旦形成就将失稳扩展, 因此通常只用开始分离点的临界压力 p_c 和挠度 h_c 的值, 结合适当的力学模型求出膜与基体界面的结合强度.

2 鼓膜实验法试样的制备

用鼓膜实验法测量膜与基体间界面的结合强度受到诸多因素的限制, 试样的制备是其中之一, 即如何制备出基体上有孔的独立膜试样. 近年来, 人们将半导体工业中的微细加工技术 (硅微技术) 用于制备鼓膜实验试样, 明显地提高了试样的尺寸精度^[21~23], 也扩大了鼓膜实验法的应用范围.

测量薄膜型的胶带与一些硬的基体间的结合 (粘) 强度, 可采用先在基体上加工出孔洞 (圆孔、方孔或矩形孔), 然后再将胶带张紧粘贴在基体上的方法制备试样. 对通常的膜基试样, George 等^[24] 采用在基体上磨削加工孔洞的方法制备试样. 但是, 这样的试样很难保证精度, 且易损伤薄膜.

制备电子元件的硅材料上往往覆盖有各种薄膜, 这些元件的失效往往是膜与基体分离造成的. 对硅基体上直接沉积金刚石膜或离心敷涂有有机膜的试样, 可采用下面方法 (硅微技术) 制备鼓膜试样: 在硅基体上要加工的孔周围涂敷石蜡或用光刻技术构图, 然后用 KOH/CH₃OH 混合溶液 (薄膜是有机膜试样还可以用 HF/HNO₃ 溶液) 腐蚀硅基体形成孔洞, 可以在不损坏薄膜的情况下制得试样. 如果在硅基体上有 SiN_x (或 SiO₂) 阻挡层, 在阻挡层上面又有所需的其它薄膜, 测量这些薄膜与阻挡层之间界面的结合强度时, 其试样的制备过程为^[25,26]: 第一步, 在 Si 基片两侧气相沉积 SiN_x (或 SiO₂) 薄膜; 第二步, 在一侧的 SiN_x 膜上用光刻技术和离子刻蚀方法开出所需尺寸的方形或矩形窗口 (也可开出较大尺寸的圆形窗口); 第三步, 用 KOH/CH₃OH 混合溶液腐蚀掉 Si 基体, 制得 SiN_x 独立膜; 第四步, 在 SiN_x 膜上制备所需的单层或多层膜; 第五步, 用等离子刻蚀等方法去掉独立膜上的 SiN_x 膜层, 制备出单独的所需独立膜.

3 鼓膜实验法测量薄膜弹性模量和膜内残余应力

在鼓膜实验中, 为了测量膜基界面的结合强度, 需要知道薄膜的弹性模量和膜内的残余应力. 根据 $h < h_c$ 阶段 $p-h$ 关系曲线 (图 3) 和适当的力学模型^[12], 可求得弹性模量和残余应力. 常用的解析解模型主要有 Itozaki^[27] 的圆形独立膜试样的球面薄膜方程、Timoshenko^[28] 圆形独立膜试样最小能量法方程、以及 Vlassak^[21] 和 Vlassak 等^[29] 的方形和矩形独立膜试样最小能量法方程.

对于圆形独立膜试样, Beams 等^[30] 假定独立膜

鼓起的形状为球冠状, Itozaki^[27] 基于这种假设, 并根据力学平衡条件导出了膜内有残余应力的方程 (即球面薄膜方程) 为:

$$\frac{p}{h} = \frac{4t}{a}\sigma + \frac{8tY}{3a^4}h^2 \quad (1)$$

其中 p 为加载的均匀压力, h 为薄膜中心挠度, a 为圆孔半径, t 为薄膜厚度, Y 为薄膜双向模量, 等于 $E/(1-\nu)$, E 为薄膜的弹性模量, ν 为薄膜的泊松比, σ_0 为薄膜内残余应力. 虽然 Catlin 等^[31] 和 Papiron^[32] 的实验表明鼓起的薄膜并非真正的球冠, 但 Small 等^[33] 的有限元分析表明式 (1) 具有相当高的精度.

对于矩形独立膜试样 (矩形窗口尺寸为 $2a \times 2b$, $2a$ 为短边), Vlassak^[21] 和 Vlassak 等^[29] 求出了无残余应力试样的挠度函数 (压力 p 与挠度 h 的关系式). 对有残余应力的试样, 他们把外加载荷 p 分解为 p_1 和 p_2 两部分, 并认为由 p_1 平衡膜内的残余压应力, 而 p_2 则平衡膜内的拉伸应力. 根据力学平衡条件可求出 p_1 的解析式, 而 p_2 的解析式就是无残余应力试样的压力 p 与挠度 h 的关系式. 最后求得的压力 p -挠度 h 的关系为:

$$p = p_1 + p_2 = c_1 \frac{\sigma_0 t}{a^2} h + c_2 \frac{tY}{a^4} h^3 \quad (2)$$

$$\frac{p}{h} = c_1 \frac{\sigma_0 t}{a^2} + c_2 \frac{tY}{a^4} h^2 \quad (2')$$

其中 c_1 是边长比 (b/a) 的函数, 对于方孔试样 ($a = b$)^[29], $c_1 = 3.393$. c_2 由一个函数 $g(\nu, b/a)$ 确定, 对方孔试样, 可取 $c_2 \approx (0.800 + 0.062\nu)^{-3}$. 其余参数与 (1) 式相同. Lin^[34] 的有限元分析也表明式 (2') 具有相当高的精度. 由 (1) 和 (2') 式可以看出: p/h 与 h^2 为线性关系. 利用 (1) 和 (2') 式拟合实验数据, 可求得膜内残余应力 σ_0 和双向模量 Y ^[35,36]. 式 (1) 和 (2') 只适用薄膜处于线弹性状态, 且膜内的残余应力为拉应力 (或膜内无残余应力). 式 (1) 和 (2') 比较简单, 又具有相当高的精度, 被广泛使用.

Karimi 等^[17] 用低压化学气相沉积技术 (LPCVD) 在 N 型 Si 基体上制备出低应力的 SiN_x 薄膜 (膜厚 $t=465$ nm), 并用标准微细加工技术制备出方形 SiN_x 独立膜 (约 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) 试样, 再用射频磁控溅射技术在 SiN_x 薄膜上制备出 TiN_y 薄膜. 对 SiN_x 膜试样和 SiN_x+TiN_y 复合膜试样, 用鼓膜法分别测得它们的压力 p -挠度 h 曲线. 根据 (2') 式, 测得其弹性模量和残余应力. 对于单独的 SiN_x 膜, 测得其弹性模量 $E=225 \pm 10$ GPa, 残余应力 $\sigma=227 \pm 15$ MPa. 对于 SiN_x+TiN_y 复合膜, 已知 SiN_x 的弹性模量和残余应力, 根据简单混合法则 (式 (3))^[37] 提

取 TiN_y 的弹性模量和残余应力. 实验测得 TiN_y 的弹性模量 $E=106\sim 260$ GPa, 残余应力 $\sigma=110\sim 450$ MPa. 并得出了 TiN_y 弹性模量和残余应力随负偏压、Ti 与 N 的比例、 TiN_y 密度变化的规律.

$$M_{\text{composite}} = \frac{t_{TiN}}{T_{\text{total}}} M_{TiN} + \frac{t_{SiN}}{t_{\text{total}}} M_{SiN} \quad (3)$$

其中 M 为弹性模量或残余应力, t 为膜厚.

4 用鼓膜实验法测量膜基界面结合强度的解析解力学理论模型

根据鼓膜实验中 $h > h_c$ 阶段的 $p-h$ 关系曲线(裂纹失稳扩展取 (h_c, p_c) 点)和适当的力学模型, 可求得膜基界面结合强度. Willians^[38]、Bennett 等^[39]和 Storakers 等^[40]用传统的断裂力学理论分析了大挠度情况下荷载大小和应力应变非线性特性对界面结合能的影响. Jensen^[41]、Jensen 等^[42]、Rice^[43]、Cao^[44]和 Evans^[45]用现代界面断裂力学的观点分析了独立膜鼓起过程中裂纹尖端荷载混合度的变化, 并指出在膜鼓起过程中荷载混合度的变化非常明显, 对界面结合能有明显影响. 后来, Jensen 等^[46]研究了膜内残余应力的作用, 发现膜内残余应力对界面结合能以及裂纹扩展类型混合度有明显的影响. Jensen 等^[47]研究了裂纹非稳态扩展中裂纹尖端形态的变化. 虽然他们的研究具有力学上的严谨性, 但给出的界面结合能大多为数值解. 人们最关注的是, 能给出简单明了应用方便的解析解的模型.

4.1 圆孔和膜内无残余应力柔性膜试样的力学模型

4.1.1 Gent 等的模型^[20,48] 对于圆孔试样, 假设薄膜完全柔性(即无弯曲刚度)和膜内无残余应力, 在线弹性变形情况下, 鼓起膜在距孔中心 r 处 ($r < a$) 的挠度 $w(r)$ 为

$$w(r) = \left(\frac{pa^4}{Et}\right)^{1/3} \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n} [1 - (r/a)^{2n}] \quad (3)$$

其中 a 为膜鼓起部分的最大直径; $A_0 = 1/B_0$, $A_2 = 1/(2B_0^4)$, $A_4 = 5/(9B_0^7)$, $A_6 = 55/(72B_0^{10})$, $A_8 = 7/(6B_0^{13})$, $A_{10} = 205/(108B_0^{16})$,, 在泊松比 $\nu=0.3$ 时, $B_0=1.713$; p 为加载的均匀压力; t 为薄膜厚度; E 为弹性模量.

鼓起膜下面的体积(即膜下胀起的体积) V 和中心挠度 h 分别为

$$V = \int w(r) 2\pi r dr = C_1 \pi a^2 w(0) = C_1 \pi a^2 h \quad (4)$$

$$h = C_2 \left(\frac{pa^4}{Et}\right)^{1/3} \quad (5)$$

当 $\nu=0.3$ 和 0.5 时, $C_1=0.518$ 和 0.519 , $C_2=0.662$ 和 0.595 .

当膜基界面裂纹向外扩展 Δa 时, 外力所做功的增量 ΔW 、界面裂纹扩展消耗的能 ΔW_1 和膜内弹性应变能增量 ΔW_2 之间有如下关系:

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 \quad (6)$$

$$\Delta W = \int p(dV)_p = p \Delta V \quad (7)$$

$$\Delta W_1 = 2\pi a G \Delta a \quad (8)$$

其中 G 为膜基界面结合能.

由式(4)、(5)和(7)可得:

$$\Delta W = p \left(\frac{\partial V}{\partial a}\right)_p \Delta a = [10pV/(3a)] \Delta a \quad (9)$$

由式(4)、(5)还可求得 ΔW_2 为:

$$\begin{aligned} \Delta W_2 &= \int p(dV)_a = p \left(\frac{\partial V}{\partial a}\right) \Delta a / 4 \\ &= \Delta W / 4 = p \Delta V / 4 \end{aligned} \quad (10)$$

由式(6)~(10)可求得膜基界面结合能 G 为:

$$\begin{aligned} G &= \frac{5C_1 C_2}{4} \left(\frac{1}{Et}\right)^{1/3} (pa)^{4/3} = \frac{5C_1}{4} ph \\ &= 0.389pV/a^2 = 0.649ph \end{aligned} \quad (11)$$

若能使裂纹稳态扩展, 则可用 $h > h_c$ 阶段任意一点的 h 和 p 值计算 G 值; 若裂纹失稳扩展则只能用临界挠度 h_c 和临界压力 p_c 的值计算 G 值.

4.1.2 Jensen 模型^[49] 忽略圆孔试样基体弹性变形的影响, 若膜内无残余应力且膜处于弹性变形状态, 根据能量平衡原则和裂纹扩展形式的混合情况, 可导出膜基界面结合能

$$G = \frac{6(1-\nu^2)}{Et^3} (M^2 + t^2 N^2 / 12) \quad (12)$$

其中 E 、 ν 分别为薄膜的弹性模量和泊松比, t 为薄膜厚度, N 为薄膜的内应力平行于膜基界面的分量, M 为薄膜所受弯矩. N 和 M 值可由非线性的 Karman 板壳方程解得^[50]. 极坐标 (r, θ) 下的 Karman 板壳方程为

$$\frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \left[\frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Delta}{dr} \right) - \frac{\Delta}{r} \right] + \int_0^r p r dr = \Phi \Delta \quad (13)$$

$$\frac{1}{Et} \left[\frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Phi}{dr} \right) - \frac{\Phi}{r} \right] = -\frac{1}{2} \Delta^2 \quad (14)$$

其中 $\Delta(r) = -dw/dr$, $w(r)$ 为薄膜中间面的挠度; $\Phi(r)$ 为满足平面平衡条件的应力函数, 膜内径向应力 N_{rr} 和周应力 $N_{\theta\theta}$ 与 Φ 的关系为: $N_{rr} = \Psi/r$, $N_{\theta\theta} = d\Psi/dr$.

在大挠度和薄膜厚度较小的条件下,可忽略薄膜的弯曲刚度(绝对柔性膜),由式(13)和(14),以及一些边界条件,可求得^[50]:

$$M = \frac{t}{4} \sqrt[3]{p^2 E t a^2 / \sqrt{3(1-\nu^2)} \gamma},$$

$$N = \sqrt[3]{p^2 E t a^2} \gamma \quad (15)$$

其中 a 为膜鼓起部分的最大直径, p 为加载的均匀压力, γ 为泊松比 ν 的函数.

把式(15)代入式(12)中,可求得界面结合能为^[50]:

$$G = \frac{ph}{f(\nu)} \left[\frac{1}{8\gamma} + \frac{\gamma^2(1-\nu^2)}{2} \right] \quad (16)$$

其中 $f(\nu) = \sqrt[3]{3(1-\nu)/(7-\nu)}$; $\gamma = g(\nu)$, 当 $\nu=0.33$, γ 数值解为 0.339, 当 $\nu=0.45$, γ 数值解为 0.362. 此式比式(11)具有更高的计算精度,但需先求出对应泊松比 ν 下的 γ 的数值解.

4.1.3 Wan 等的模型 圆形试样膜基界面开始分离后,若裂纹稳态扩展,可用扩展阶段任一点的 h 和 p 值计算 G 值.但是,裂纹一旦形成,便失稳扩展. Wan 等^[51]为解决裂纹失稳扩展问题设计了新的鼓膜实验方法.他们将一定量的气体密封在基体孔内(这时气体的压力为 p_0),然后逐渐减小外界的气体压力 p_e (开始时 $p_e = p_0$).这时,由于薄膜向外膨胀,孔内压力 p_i 变小.随着外界的压力 p_e 减小,膜基开始分离,封闭的气体体积变大,压力变小.由于孔内压力变小,膜基间的裂纹缓慢向外扩展(稳态扩展). Wan 等基于能量平衡准则,导出膜基界面结合能 G 与扩展阶段压力的关系为^[51]

$$G = \frac{5C_1C_2}{4} \left(\frac{1}{Et} \right)^{1/3} (pa)^{4/3} f(p_0, p_i, p_e)$$

$$= \frac{5C_1}{4} ph f(p_0, p_i, p_e) \quad (17)$$

$$f(p_0, p_i, p_e) = \frac{4p_i p_0 - p_i^2 + p_e p_0}{4p_i p_0 - p_i^2 - 3p_e p_0} \quad (18)$$

其中 $p = p_e - p_i$, C_1 和 C_2 同式(4)和式(5).此实验过程比较复杂,需根据膜基结合强度调整孔内外气体起始压力和封闭气体的体积.另外,对于圆形无残余应力柔性或刚性试样, Arjun 等^[52]从第一原理出发,导出了一种更为复杂的膜基界面结合能解析表达式.

4.2 矩形孔(包括方孔)或圆孔、膜内有残余应力试样的力学模型

以上的界面结合能公式不能应用于膜内有残余拉应力的试样.膜内的残余应力影响膜基界面的结合强度,并且有些薄膜也不能视为柔性膜.

4.2.1 Hohlfelder 等的模型 对于矩形孔(包括方孔)或圆孔、膜内有残余应力柔性膜试样, Hohlfelder

等^[53]和 Sizemore 等^[54]认为压力与挠度之间仍有类似式(2)的关系,即

$$p = c_1 \frac{\sigma_0 t}{a^2} h + c_2 \frac{tY}{a^4} h^3 \quad (19)$$

其中 a 为圆孔半径或矩形孔短边半长.对于圆孔试样: $c_1 = 4$, $c_2 = 2.667(1.014 - 0.244\nu)$; 对于方孔: $c_1 = 3.393$, $c_2 = (0.792 + 0.085\nu)^{-3}$; 对于长矩形孔: $c_1 = 2$, $c_2 = 1.33/(1+\nu)$.

鼓起膜下面的体积(即膜下胀起的体积)为

$$V = k_\nu a^2 h \quad (20)$$

其中 k_ν 对圆孔试样等于 1.62, 方孔试样等于 1.94.

Hohlfelder 等^[53]认为压力的功与膜内的应变能之差就是膜基界面结合能,最终求得的界面结合能为^[53]

$$G = ph \frac{k_\nu}{\pi} \left(\frac{4+5\Psi}{4+4\Psi} \right) = ph \frac{k_\nu}{\pi} g(\Psi) \quad (21)$$

$$\Psi = \frac{c_2 Y}{c_1 \sigma_0} \left(\frac{h}{a} \right)^2 \quad (22)$$

其中函数 $g(\Psi)$ 随 Ψ 值变化不大,其值为 1.00~1.25.

在裂纹扩展过程中,式(20)中 a 和 h 都是变化的.若实验中测量的是压力与膜下胀起的体积(充入的液体或气体体积),将式(20)带入式(19)可得

$$h^5 + h^2 \left(\frac{c_1 \sigma_0 V}{c_2 Y k_\nu} \right) - p \left(\frac{V^2}{c_2 Y t k_\nu^2} \right) = 0 \quad (23)$$

若在裂纹扩展过程中界面结合能 G 变化不大,且 h/a 也变化不大,则裂纹扩展速度 da/dt 与体积变化速度 dV/dt 的关系可近似为

$$\left(\frac{da}{dt} \right) \approx \left(\frac{dV}{dt} \right) / (3\sqrt{k_\nu h V}) \quad (24)$$

4.2.2 Allen 模型^[55] 根据 Griffith 能量平衡理论,可导出膜基界面结合能

$$G = \left(\frac{dU_s}{da} \right)_\Delta (da/dA) \quad (25)$$

其中 U_s 为膜内应变能; a 为圆孔半径或矩形孔短边半长; A 为膜基界面裂开面积; Δ 为功共轭位移, $\Delta = \int_A w(r) d^2 r$, $w(r)$ 为距孔中心 r 处的挠度.

均匀压力 p 与共轭位移 Δ 的关系可表示为

$$p = B_1 \Delta^3 + B_2 \Delta \quad (26)$$

其中 B_1 、 B_2 为与鼓起膜形态有关的函数,与 p 和 Δ 无关.

应变能 U_s 可表示为

$$U_s = \int_0^\Delta p d\Delta + U_r \quad (27)$$

其中 U_r 为膜内残余应力引起的应变能. 将式 (27) 代入式 (25) 最终导出的结合能

$$G = \left(\frac{5}{2} \frac{\Delta^4 c_1}{a^{11}} + \frac{3\Delta^2 c_2}{a^7} + \frac{2\Delta^2 c_3}{a^5} \right) (da/dA) \quad (28)$$

这里, 在 $\nu=0.25$ 的条件下, 圆孔柔性膜: $c_1=0.917Et$, $c_2=0$, $c_3=8t\sigma_0/\pi$, $\Delta=a^2h\pi/2$, $da/dA=1/(2\pi a)$, σ_0 为膜内残余应力; 方孔柔性膜: $c_1=0.429Et$, $c_2=0$, $c_3=\pi t\sigma_0/512$, $\Delta=16a^2h/\pi^2$, $da/dA=1/(2a)$; 圆孔刚性膜 (膜较厚且较硬): $c_1=2.42Et$, $c_2=192D/\pi$, $c_3=12t\sigma_0/\pi$, $\Delta=a^2h\pi/3$, $da/dA=1/(2\pi a)$, D 膜的弯曲刚度, $D=Et^3/[12(1-\nu^2)]$.

对于圆孔柔性膜试样, 将上面参数代入式 (28) 得到的结合能为

$$G = 2.22Et(h/a)^4 + 2.00\sigma_0 t(h/a)^2 \quad (29)$$

式 (28) 不仅适用于柔性膜, 还适用于刚性膜, 且比式 (29) 有更高的计算精度.

Sizemore 等^[56] 研究了圆孔有残余应力刚性膜试样的结合能 G 的解析解, 得到类似式 (28) 的表达式, 只是式内参数略有不同. Guo 等^[57] 研究了圆形有残余应力柔性膜试样, 导出了更为复杂的界面结合能解析解, 并用有限元法对解析解的正确性给以证明.

5 用鼓膜实验法测量界面结合能的应用举例

Hohlfelder 等^[53] 先用等离子增强型化学气相沉积 (PECVD) 在 Si 基体上制备出 SiN_x 薄膜, 用湿法腐蚀 ($\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶液) 制备出方形孔 SiN_x 独立膜 (约 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$) 试样. 一部分试样 SiN_x 表面用一种粘结助触媒 (adhesion promoter) 处理, 另一部分不处理. 再在这两种试样的 SiN_x 薄膜上用离心

敷涂法制备丙烯酸酯有机膜 (厚度 $13.6\ \mu\text{m}$), 再用离子刻蚀法除去 SiN_x 薄膜, 制成有机膜鼓膜实验试样. 用鼓膜实验测得 3 个表面处理试样和 3 个未处理试样压力与体积 (充入液体体积) 关系曲线 (图 4a). 由式 (21)~(23) 解得表面处理试样和未处理试样丙烯酸酯有机膜与 SiN_x 膜层的膜基界面结合能 G 随体积 V 变化曲线 (图 4b). 图 4b 的曲线上升较快部分是用界面结合能公式得到的曲线, 实际这时膜基并未分离. 表面处理试样界面结合能 G 为 $25\sim 34\ \text{J}/\text{m}^2$, 未处理试样界面结合能为 $0.5\sim 2.0\ \text{J}/\text{m}^2$.

界面裂纹扩展速度 dr/dt 可由式 (24) 计算得到 (即式 (24) 中的 da/dt , 微泵流量 dV/dt 已知). $\log_{10}G_c$ 与 $\log_{10}(dr/dt)$ 关系如图 5 所示 (G_c 即界面结合能 G , 加下标以示与膜基未分离计算 G 值的区分). $\log_{10}G_c$ 与 $\log_{10}(dr/dt)$ 关系曲线可用指数规律 $G_c \propto (dr/dt)^m$ 拟合, 这里 m 为敏感指数, 即由 $\log_{10}G_c$ 与 $\log_{10}(dr/dt)$ 关系拟合直线的斜率. 由图 5 可以看出, 在高压实验 (表面经粘结助触媒处理) 时的敏感指数 m 比低压实验时 (未助触媒处理) 的低. G_c 不是常数, 随着 dr/dt 按指数规律变化是由于裂纹尖端应变能的释放与时间有关. 在较低的裂纹扩展速度下, 应变能有较多的时间释放, 因而裂纹扩张所需的能量较少.

6 鼓膜实验中存在和应进一步研究解决的问题

鼓膜实验不适用于有残余压应力的试样. 如果膜在基体上有残余压应力存在, 制备成试样后, 独立膜处于松弛状态. 由于膜太薄不能承受任何的弯曲应力, 压应力使膜沿周边皱折, 改变了膜的变形行为. 现在所有认为鼓起膜的形状为轴对称的理论模型, 均不能描述这种膜的变形行为. 因而, 目前有残余压应力的试样还无法用鼓膜法测定其力学性能 (如残余应

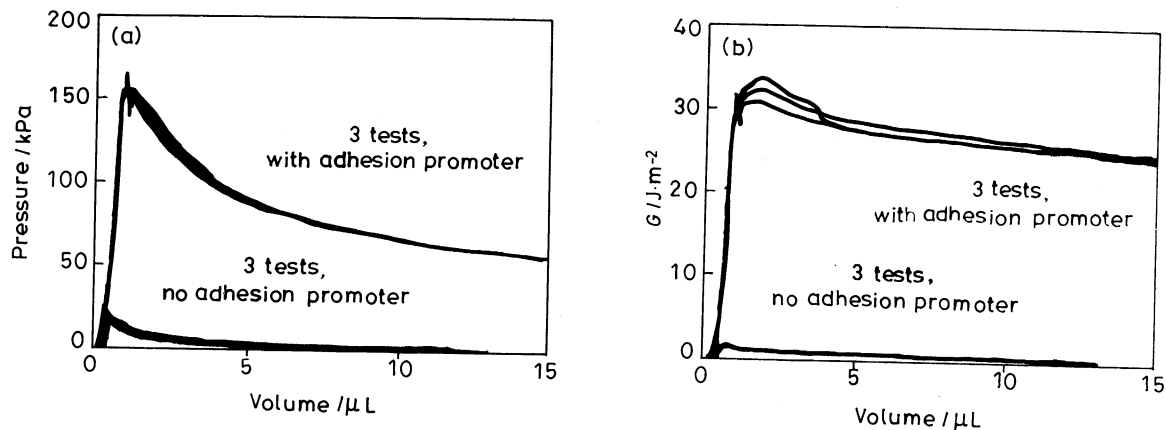


图 4 压力 p 与体积 V 关系曲线 (a) 和界面结合能 G 与体积 V 关系曲线 (b)^[53]

Fig.4 Pressure p vs. volume V (a) and interfacial adhesion energy G vs. volume V (b)^[53]

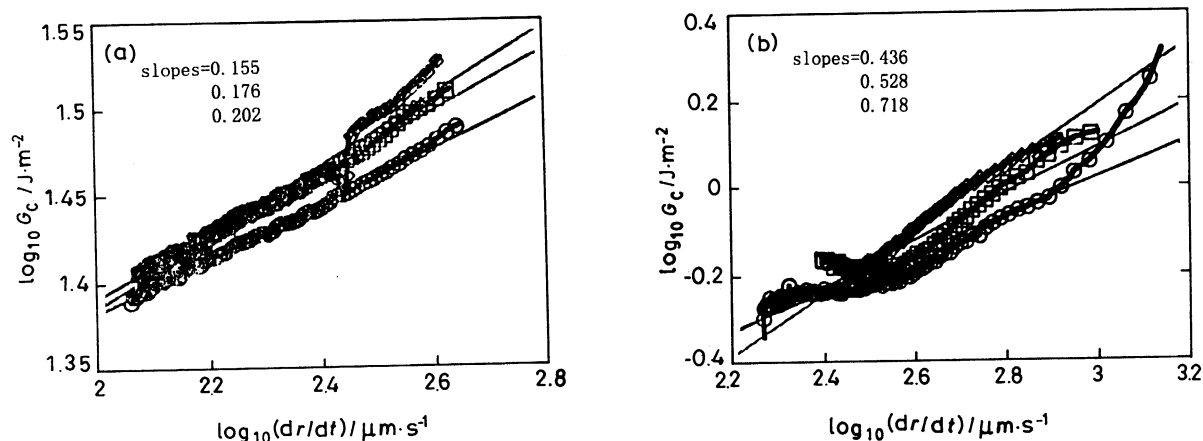


图5 $\log_{10}G_c$ 与 $\log_{10}(dr/dt)$ 关系曲线^[53]

Fig.5 Plot of $\log_{10}G_c$ vs. $\log_{10}(dr/dt)$ for the tests with (a) and without adhesion promoter (b)^[53]

力、弹性模量和界面结合能), 需要建立起有残余压应力试样的力学模型. Jankowski 等^[58]、Henein 等^[59]和 Yang 等^[60] 分别对有残余压应力的 Ag-Pd 复合膜和 Au-Ni 复合膜试样进行了鼓膜实验, 得出了这两种复合膜具有“超级弹性模量”的错误结论.

鼓膜实验的力学模型都是在薄膜处于线弹性状态下推导出来的. 若膜与基体界面的结合强度比较高, 膜分离时薄膜发生了塑性变形, 而目前塑性变形阶段还没有较完善的力学模型可用, 则无法用鼓膜实验较准确地测量膜基结合强度. 若膜与基体不是沿界面裂开, 也无法用鼓膜实验测量膜基界面结合强度. 同时, 因为模型都是在假设基体完全刚性的条件下导出的, 对于基体较软的试样, 也没有可用的模型. 对于矩形孔试样, 在加载过程中, 薄膜的四个尖角存在应力集中, 往往在膜基未分离时四角处已发生塑性变形甚至断裂, 因而只能测量结合强度很低的试样.

鼓膜实验的试样制备较困难, 难在如何在基体上开孔而又不损坏薄膜. 只有硅基体能通过光刻和湿法腐蚀较方便开出矩形 (包括方形)、和较大的圆形窗口, 其它基体试样则难于制备鼓膜实验试样. 矩形孔试样的裂纹起裂位置、裂纹扩展具体过程、裂纹尖端载荷混合度以及裂纹扩展类型混合度的变化等问题都有待进一步研究.

7 结 语

鼓膜实验法在测量膜与基体界面的结合强度方面有独特的优点, 可测定硅基体上未发生塑性变形薄膜的力学性能. 一般基体的制样问题需要继续探索, 薄膜塑性变形阶段的理论模型尚待建立. 这两方面问题的解决, 将使鼓膜实验法更加广泛地用于薄膜力学性能的测定和研究.

参 考 文 献

- 1 J.L.Yang, O.Paul, Sensors and Actuators A, **97~98**, 520(2002)
- 2 K.Hbaieb, Y.W.Zhang, Materials Science and Engineering A, **390**(1-2), 385(2005)
- 3 JIAN Xiaogang, SUN Fanghong, ZHAO Guowei, LIU Guoliang, CHEN Ming, Diamond and Abrasives Engineering, **129**(3), 3(2002)
(简小刚, 孙方宏, 赵国伟, 刘国良, 陈明, 金刚石与磨料磨具工程, **129**(3), 3(2002))
- 4 P.A.Steinmann, Y.Tardy, H.E.Hintermann, Thin Solid Films, **154**(1~2), 339(1987)
- 5 M.Zheng, Y.J.Su, L.Q.Chen, T.Y.Zhang, Theoretical and Applied Mechanics, **32**(2), 75(1999)
- 6 E.J.Bromley, J.N.Randall, D.C.Flanders, R.W.Mountain, The Journal of Vacuum Science and Technology, **B1**(4), 1364(1983)
- 7 A.Karim, O.R.Shojaei, T.Kruml, J.L.Martin, Thin Solid Films, **308**, 334(1997)
- 8 H.Dannenber, Journal of Applied Polymer Science, **5**(14), 125(1961)
- 9 J.Mougin, M.Dupeux, L.Antoni, Galerie Alain, Materials Science and Engineering A, **359**(1), 44(2003)
- 10 H.M.Jensen, International Journal of Fracture, **94**(1), 79(1998)
- 11 REN Fengzhang, ZHOU Genshu, ZHAO Wenzhen, HU Zhizhong, ZHENG Maosheng, JU Xinhua, Progress in Nature Science, **12**(6), 636(2002)
(任凤章, 周根树, 赵文珍, 胡志忠, 郑茂盛, 鞠新华, 自然科学进展, **12**(6), 636(2002))
- 12 JU Xinhua, REN Fengzhang, ZHOU Genshu, XU Kewei, ZHAO Wenzhen, Rare Metal Materials and Engineering, **32**(4), 313(2003)
(鞠新华, 任凤章, 周根树, 徐可为, 赵文珍, 稀有金属材料与工程, **32**(4), 313(2003))

- 13 REN Fengzhang, JU Xinhua, ZHOU Genshu, HU Zhizhong, ZHAO Wenzhen, ZHENG Maosheng, *Rare Metal Materials and Engineering*, **30**(10), 321(2001)
(任凤章, 鞠新华, 周根树, 胡志忠, 赵文珍, 郑茂盛, 稀有金属材料与工程, **30**(10), 321(2001))
- 14 F.Z.Ren, G.S.Zhou, J.Yu, W.Z.Zhao, X.H.Ju, Z.Z.Hu, M.Zheng, *Journal of Advanced Materials*, **35**(4), 3(2003)
- 15 P.Castaing, L.Lemoine, A.Gourdenne, *Composite Structures*, **30**(2), 217(1995)
- 16 M.B.Khan, *Composites*, **26**(3), 223(1995)
- 17 Eiji Makino, Takashi Mitsuya, Takayuki Shibata, *Sensors and Actuators*, **79**(2), 128(2000)
- 18 M.Cieblar, V.Oliva, A.Karimi, J-L.Martin, *Materials Science and Engineering A*, **387~389**(1~2), 734(2004)
- 19 Y.J.Hsu, Y.H.Cheng, Y.L.Chai, G.J.Chen, *The Solid Films*, **418**(2), 189(2002)
- 20 A.N.Gent, L.H.Lewandowski, *Journal Applied Polymer Science*, **33**(5), 1567(1987)
- 21 J.J.Vlassak, *New Experimental Techniques and Analysis Methods for the Study of the Mechanical Properties of Material in Small Volumes* [Ph.D. Dissertation], Stanford (USA), Stanford University(1994)
- 22 D.R.Huston, W.Sauter, P.S.Bunt, B.Esser, *Bulge Testing of Single and Dual Layer Thin Films*, in: *Proc SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, edited by Sullivan, T.Neal (USA, Santa Clara, 2001) p.673~681
- 23 S.Hong, T.P.Weih, J.C.Bravman, W.D.Nix, *Journal of Electronic Materials*, **19**(9), 903(1990)
- 24 I.George, P.Cemeli, B.Bonvalot, M.Wagener, A.Girard, A.Zarudiansky, J.Suski, *Sensors and Actuators A*, **46~47**(1-3), 38(1995)
- 25 S.J.Cho, P.G.Snyder, N.J.Ianno, C.M.Herzinger, B.Johs, *Thin Solid Films*, **455~456**, 645(2004)
- 26 O.R.Shojaei, A.Karimi, *Thin Solid Films*, **332**(1), 202(1988)
- 27 H.Itozaki, *Mechanical Properties of Composition Modulated Copper-Palladium Foils* [Ph.D. Dissertation], Evanston (USA), Northwestern University(1982)
- 28 S.Timoshenko, S.Woinowsky-Krieger, *Theory of Plates and Shells* (New York, McGraw-Hill, 1959) p.400~413
- 29 J.J.Vlassak, W.D.Nix, *Journal Materials Research*, **7**(12), 3242(1992)
- 30 J.W.Beams, *The Structure and Properties of Thin Film* (New York, John Wiley and Sons, 1959) p.183~190
- 31 A.Catlin, W.P.Walker, *Journal of Applied Physical*, **31**(12), 2135(1960)
- 32 R.Papiron, *Journal of Applied Physical*, **32**, 1175(1961)
- 33 M.K.Small, W.D.Nix, *Journal Materials Research*, **7**(6), 1553(1992)
- 34 P.Lin, *The In-Situ Measurement of Mechanical Properties of Multi-Layer Coatings* [Ph.D. Dissertation], Cambridge (USA), Massachusetts Institute of Technology(1990)
- 35 D.Maier-Schneider, J.Maibach, E.Obermeier, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2**, 173(1992)
- 36 O.Tabata, K.Kawahata, S.Sugiyama, I.Igarashi, *Sensors and Actuators*, **20**, 135(1989)
- 37 M.K.Small, J.J.Vassak, S.F.Powell, B.J.Daniels, *Accuracy and Reliability of Bulge Test Experiments*, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by P.H.Townsend, J.E.Sanchez, T.P.Weih, P. Borgesen (USA, San Francisco, 1993) p.159~164
- 38 M.L.Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**(1), 29(1969)
- 39 S.J.Bennett, K.L.Devries, M.L.Williams, *International Journal of Fracture*, **10**(1), 33(1974)
- 40 B.Storakers, B.Andersson, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **36**(6), 689(1988)
- 41 H.M.Jensen, *Acta Metallurgica et Materialia*, **38**(12), 2637(1990)
- 42 H.M.Jensen, J.W.Hutchinson, K-S.Kim, *International Journal of Solid and Structure*, **26**(9~10), 1099(1990)
- 43 J.R.Rice, *Journal of Applied Mechanics*, **55**(1), 98(1988)
- 44 H.C.Cao, A.G.Evans, *Mechanics of Materials*, **7**(4), 295(1989)
- 45 A.G.Evans, J.W.Hutchinson, *Acta Metallurgica et Materialia*, **37**(3), 909(1989)
- 46 H.M.Jensen, M.D.Thouless, *International Journal of Solid and Structure*, **30**(6), 779(1993)
- 47 H.M.Jensen, M.D.Thouless, *Journal of Applied Mechanics*, **62**(3), 620(1995)
- 48 N.Taheri, N.Mohammadi, N.Shahidi, *Polymer Testing*, **19**(8), 959(2000)
- 49 Z.Suo, J.W.Hutchinson, *International Journal of Fracture*, **43**(1), 1(1990)
- 50 H.M.Jensen, *Engineering Fracture Mechanics*, **40**(3), 475(1991)
- 51 K.T.Wan, Y.W.Mai, *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**(11), 4109(1995)
- 52 A.Arjun, K.T.Wan, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**(1), 13(2005)
- 53 R.J.Hohlfelder, H.Luo, J.J.Vlassak, C.E.Dchidsey, W.D.Nix, *Measuring Interfacial Fracture Toughness with the Blister Test*, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by W.W.Gerberich, H.Gao, J.E.Sundgren (USA, San Francisco, 1997) p.115
- 54 J.Sizemore, R.J.Hohlfelder, J.J.Vlassak, W.D.Nix, *Measuring the Adhesion of Diamond thin Films to Substrates Using the Blister Test*, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by S.P.Baker, C.A.Ross, P.H.Townsend (USA, San Francisco, 1995) p.197~207
- 55 M.G.Allen, S.D.Senturia, *Journal of Adhesion*, **25**(4), 303(1988)
- 56 J.Sizemore, D.A.Stevenson, J.Stringer, *Modeling of the Blister Test to Express Adhesive Strength in Terms of Measurable Quantities*, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by P.H.Townsend, J.E.Sanchez, T.P.Weih, P. Borgesen (USA, San Francisco, 1993) p. 165~170
- 57 S.Guo, K.T.Wan, D.A.Dillard, *International Journal of Solids and Structures*, **42**(9~10), 2771(2005)
- 58 A.F.Jankowski, T.Taskalagos, *Thin Solid Films*, **290~291**, 243(1996)
- 59 G.E.Henein, J.E.Hilliard, *Journal of Applied Physics*, **54**(2), 728(1983)
- 60 W.M.C.Yang, T.Taskalagos, J.E.Hilliard, *Journal of Applied Physics*, **48**(3), 876(1997)