

两步压入法——薄膜力学性能的可靠测量方法

田家万 韩增虎 赖倩茜 虞晓江 李戈扬

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030)

摘要: 提出了采用力学探针测量薄膜力学性能的两步压入法。该方法通过大载荷压入展示基体变形对薄膜硬度的影响,从而选择不影响基体变形的小载荷测出薄膜的硬度和弹性模量。对高速钢基片上的 TiN 硬质薄膜,单晶硅片上的金属 Ni 薄膜和(Ti,Al)N/VN 纳米多层膜的测量表明,两步压入法能够测出各种性质薄膜的力学性能,并且具有准确可靠的特点。此外,两步法对(Ti,Al)N/VN 纳米多层膜的力学性能的测量表明,该体系的纳米多层膜存在硬度和弹性模量异常升高的超硬、超模量效应。

关键词: 两步压入法 薄膜 纳米多层膜 硬度 弹性模量

中图分类号: TG115.5.1 O484

0 前言

硬度是评价薄膜的主要力学性能指标,正确测量薄膜的硬度对于控制薄膜的质量和研发新的薄膜材料都具有十分重要的意义。然而,对于仅为微米量级厚度的气相沉积薄膜,采用常用的显微硬度测量仪器和方法难以获得薄膜的真实硬度。例如,对于硬质薄膜,为了消除基体变形的影响,文献[1]曾经提出硬度试验的压痕深度应小于薄膜厚度的 1/5,才能获得准确的薄膜硬度。但也有人提出此比值应该小于 1/10、1/15、甚至 1/20^[2~4],至今尚无定论。另外,针对常用显微硬度仪的试验载荷对于薄膜硬度测量一般偏大的状况,Jonsson 等^[5]曾提出修正公式,试图将较大载荷下测得的硬度值进行经验性的修正后得到薄膜的真实硬度。

由此可见,采用合适的方法使获得的硬度值准确可靠,仍是薄膜研究中亟待解决的问题。提出的采用显微力学探针技术的两步压入法就是一种能准确可靠地测量薄膜硬度和弹性模量的新方法。

1 试验过程

1.1 试验材料

研究选用了三种不同性质的磁控溅射薄膜。

(1) 沉积于高速钢(HSS)基材上的 TiN 薄膜(记为 TiN/HSS)。试样属硬膜/软基复合体。

(2) 沉积于单晶硅片上的 Ni 薄膜(记为 Ni/Si),属软膜/硬基复合体。

(3) 成分调制周期为 1.6 nm 到 48.4 nm 的

(Ti,Al)N/VN 纳米多层膜。

上述薄膜均采用磁控溅射法制备。

1.2 试验设备与过程

薄膜试样的硬度和弹性模量测量采用可连续加载卸载的 Fischerscope H100VP 型力学探针,该设备加载载荷范围为 0.4~1 000 mN,深度方向上位移分辨率为 ± 2 nm。试验还采用美国 Digital Instrument 公司的 Nanoscope IIIa 型原子力显微镜(AFM)观察了 TiN 薄膜的压痕并校核硬度测量结果。

两步压入试验先用较大的载荷对薄膜进行第一步压入试验,根据所得的加载曲线计算得到硬度随载荷变化的关系曲线以确定合适的加载载荷,再采用此载荷进行第二步加载试验,从而得出不受基体变形影响时薄膜的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 测量步骤及 TiN/HSS 体系的力学性能

2.1.1 第一步加载——大载荷压入试验

大载荷压入试验采用的最大载荷为 200 mN。这一载荷对于一般硬度测量而言是很小的,此处称为大载荷是因为在此载荷下压入薄膜能明显地看到基体变形对薄膜硬度值的影响。

图 1 给出了高速钢基体及两种不同厚度的 TiN/HSS 膜/基复合体在最大载荷为 200 mN 时的加载卸载曲线。图 1 中各曲线可分为加载段和卸载段。在加载段中,压头压入试样的深度随载荷的增加而增加。由于载荷是连续施加的,对应于每一个载荷值,压头都有一个压入深度,根据压头形状可以计算出压头与试样的接触面积,因而可得到试样的受载硬度 HU(亦称广义硬度, Universal hardness)。其计算公式为^[6]

$$HU = F/A$$

式中 F ——载荷

A ——压头与试样的接触面积

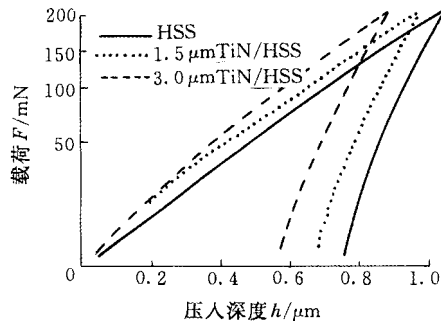


图1 大载荷下 TiN/HSS 试样的加卸载曲线

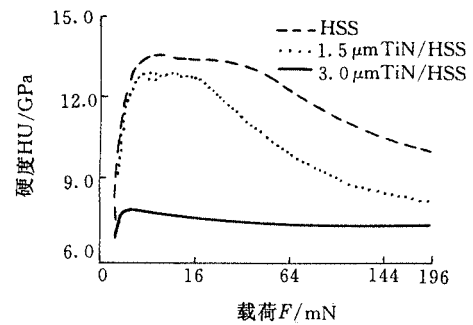
可见,对于同样类型的压头(文中采用四棱锥的维氏压头),受载硬度 HU 与按照传统方法测量的卸载硬度 HV 有相同的计算公式,其差别在于 HU 计算中压头与试样的接触面积以试样受载条件下压头的压入深度给出,而计算 HV 时,接触面积是卸去载荷后测量压痕对角线得到的。显然, HU 的面积计算既包含了试样的弹性变形部分,又包含了其塑性变形部分,所得的硬度值要低一些,而 HV 因面积计算中仅考虑了压头卸载后试样的塑性变形部分,所得的硬度值较高。

由图1加载曲线计算出的受载硬度 HU 随载荷和压头压入深度的变化如图2所示。由图2a可见,基体高速钢的硬度随载荷变化的曲线基本上为一水平直线,表明高速钢硬度随加载载荷的变化很小。从 HU 硬度上看并不存在所谓小载荷下的压痕尺寸效应。TiN/HSS 复合体的硬度则随载荷的增加表现出明显的变化:载荷小于约3 mN,曲线的上升段源于载荷接近力学探针最小载荷以及薄膜表面粗糙度引起的扰动,不反映材料的真实性能。当加载载荷大于3 mN后,薄膜/基体复合体的硬度值出现一段平台区,表明此载荷范围内压头前端的应变区(包括塑性应变和弹性应变)仅限于硬度较高的薄膜内部而未影响到基体,此时的硬度值是 TiN 薄膜的真实硬度;随着载荷的继续增大,复合体的硬度经过平台区后逐步降低,说明此时压头压入试样所造成的应变影响区已逐步扩展到基体,得到的硬度是薄膜与基体共同作用的结果。

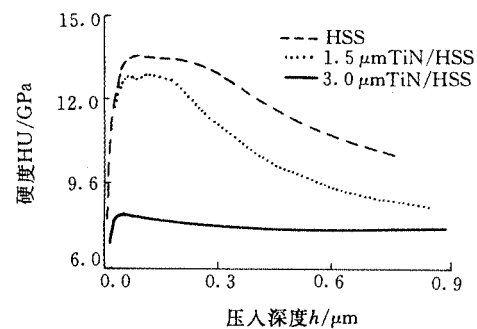
从图2a还可以发现,对薄膜厚度不同的试样,在硬度随载荷变化的曲线中,平台区的硬度值及其所对应的载荷范围均存在着差异。厚膜试样表现出硬度值更高及对应的载荷范围更宽的特点。厚膜试样平台区的增宽显然是由于需要较大的载荷才能使薄膜中的应变区影响到基体,而其平台区硬度较高

则可能源于内应力的不同。

图2a中横轴也可采用压头压入试样的深度表示,如图2b所示。由图2b可以看出,对1.5 μm 和3.0 μm 的 TiN 薄膜,测量时硬度不受基体影响的压头最大压入深度分别为0.2 μm 和0.3 μm ,由此算得压入试验中压痕深度与薄膜厚度的比值不应超过1/8及1/10。可见,即使对于同一膜/基体系,压入载荷选择不当也将给测量结果带来相当大的误差。



(a) 硬度随载荷的变化



(b) 硬度随压入深度的变化

图2 TiN/HSS 试样硬度随载荷及压入深度的变化

2.1.2 第二步加载——小载荷压入试验

根据图2中所示硬度平台区的载荷范围,选取了15 mN的加载载荷对试样薄膜进行压入试验,所得加卸载曲线见图3。采用 Oliver 公式^[6]可以计算出薄膜的卸载硬度和弹性模量,结果见下表。根据前面的分析,此载荷下由压头压入所造成的应力

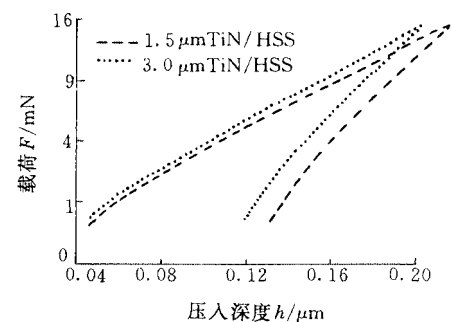


图3 小载荷(15 mN)下 TiN 薄膜的加卸载曲线

应变影响区仅限于薄膜内部, 因而所得的硬度和弹性模量值是 TiN 薄膜的真实性能。同时从测量结果可以看出, 在同一工艺条件下制备的不同厚度的 TiN 薄膜, 由于其内部压应力的不同, 表现出不同的硬度和弹性模量。

表 15 mN 加载条件下不同厚度 TiN 薄膜的力学性质

编号	试样名称	广义硬度 HU/GPa	弹性模量 E/GPa	维氏硬度 HV/GPa
1	1.5 μm TiN/HSS	12.6	336.3	21.0
2	3.0 μm TiN/HSS	13.9	375.3	24.3

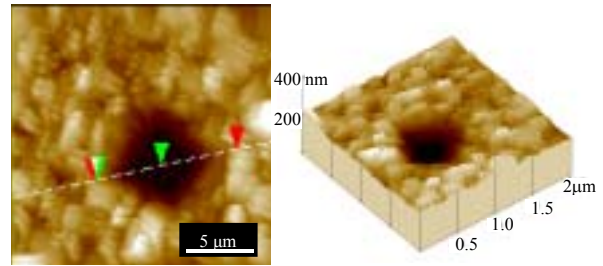
2.1.3 压痕的 AFM 观察

为了校核力学探针所测得的薄膜硬度值的准确性, 采用 AFM 观察了薄膜压痕的形貌。图 4a 是高速钢上 3.0 μm TiN 薄膜在 15 mN 载荷下压痕的 AFM 像。由图 4a 可见薄膜表面呈胞状结构生长, 并显示出约 ± 15 nm 的深度起伏。为准确测量压痕尺寸, 选取了压痕对角线所在截面观测了压痕的深度变化, 如图 4b 所示。图 4b 中的基准线代表了薄膜表面的平均位置。由此可以确定压入残余深度及对角线长度分别为 84 nm 和 1100 nm。对比受载条件下的最大压痕深度约 200 nm, 及由此计算得到的对角线长度 1400 nm, 可见在这一载荷下压痕在卸载后的底部回复率几乎达到了 60%, 而对角线长度的回复仅为 20%。据图 4b 中的压痕宽度计算得到 3.0 μm TiN 薄膜的卸载硬度值为 $HV=23.5$ GPa, 与由加卸载曲线所得的值 $HV=24.3$ GPa 相当。

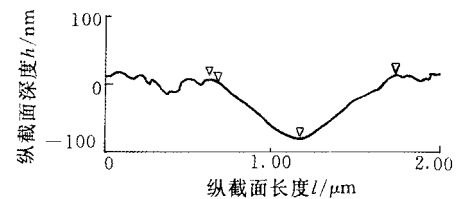
2.2 Ni/Si 体系的力学性能

对于薄膜硬度低而基底硬度较高的软膜/硬基体系, 两步压入法也可以清晰展示出硬度准确测量时对所选载荷的要求, 进而准确测量薄膜的力学性能。图 5 给出了沉积于单晶 Si 上各种不同厚度的金属 Ni 薄膜在大载荷加载后得到的受载硬度随载荷的变化曲线。由图 5 可见, 不同厚度的薄膜对载荷的要求有很大的差异: 对于厚度为 5 μm 的 Ni 薄膜, 能够准确测量其硬度的载荷范围大约在 5~38 mN 之间, 而 Ni 膜厚度为 0.38 μm 时, 硬度-载荷曲线在经过了扰动区以后直接上升, 而未同其他厚度值较大的薄膜一样呈现一个稳定的平台区。说明对于这一厚度条件下的金属 Ni 薄膜, 采用文中试验条件无法准确测量其硬度值, 其原因在于消除薄膜表面粗糙度和系统小载荷下扰动所需的载荷较大, 而薄膜的厚度过小。图 5 中一个明显的结果是随着薄膜厚度的逐渐减小, 硬度平台区的宽度逐渐减小而对应硬度基本不变。说明金属 Ni 薄膜在不同厚度时的硬度基本保持不变, 但对测量载荷的要

求则随膜厚的减小变得越来越苛刻。测量时必须先将这一范围展示出来, 进而选择合适的载荷, 否则测量结果的可靠性将得不到保证。



(a) AFM 像



(b) 纵截面深度测量

图 4 TiN 薄膜压痕形貌

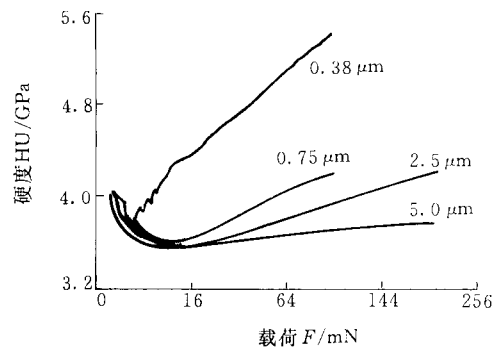


图 5 不同厚度 Ni 薄膜硬度随载荷的变化

在确定了测量所需的载荷范围以后, 采用 10 mN 的小载荷进行压入试验测量了 Ni 薄膜的力学性能, 得到 Ni 薄膜的受载硬度 $HU=3.67$ GPa, 卸载硬度 $HV=4.07$ GPa, 弹性模量 $E=192$ GPa。

2.3 (Ti,Al)N/VN 纳米多层膜的超硬、超模量效应

由于在某些体系中存在力学性能异常升高的所谓超硬度和超模量效应, 纳米多层膜引起了人们的广泛关注。然而长期以来由于在对薄膜硬度的准确测量方面存在着困难, 使得对多层膜是否存在超硬效应有不同的认识^[2,7,8]。准确测量薄膜力学性能对研究纳米多层膜超硬效应具有重要意义。

图 6 给出了采用两步压入法测得的 (Ti,Al)N/VN 纳米多层膜硬度和弹性模量随调制周期的变化, 以及 (Ti,Al)N, VN 单层膜的硬度和弹性模量。由图 6 可见, (Ti,Al)N/VN 多层膜的硬度及弹性模量均高于其组成物 (Ti,Al)N 和 VN 单层膜, 并随调制周期的减小而单调上升, 在调制周期为 1.6 nm 处, 达

到硬度 33.2 GPa 和弹性模量 420 GPa 的最高值, 其增幅比由(Ti,Al)N 和 VN 按照混合法则确定的 ROM (Rule of mixture) 值分别高出约 48%和 28%。

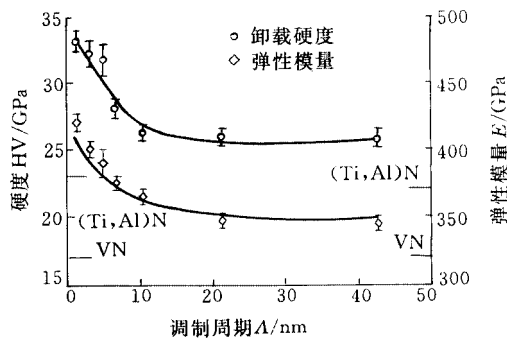


图 6 (Ti,Al)N/VN 纳米多层膜的硬度和弹性模量

由以上试验结果可见, 采用提出的两步压入法测量薄膜的力学性能, 其优点在于可以无须预先知道薄膜厚度而通过较大载荷的压入选择第二步压入的试验载荷, 从而避免了对压入深度与膜厚之比应该是多少的讨论, 获得准确、可靠的薄膜力学性能。例如, 对高速钢基底上 TiN 薄膜的试验表明, TiN 薄膜的厚度为 3.0 μm 时, 采用维氏压头进行硬度测量时的最大载荷应小于 50 mN。显然, 对于采用传统硬度仪(最小载荷 100 mN)时, 用维氏压头对 TiN 类硬质薄膜所得结果的可靠性是值得怀疑的, 遗憾的是以往报道多是采用这样的试验条件。

3 结论

(1) 对硬膜/软基的 TiN 薄膜和软膜/硬基的 Ni 薄膜的测量表明, 力学探针技术的两步压入法, 通过大载荷压入展示基体变形对薄膜硬度测量的影响, 可正确方便地选择试验载荷, 从而测得薄膜的硬度和弹性模量等力学性能。所得结果准确可靠。

(2) 采用两步压入法对(Ti,Al)N/VN 纳米多层膜的测量表明, 该体系的纳米多层膜存在超硬效应。硬度和弹性模量的极值在成分调制周期为 1.6 nm 时出现。

参 考 文 献

- 1 Sundgren J E, Hentzell H T G. A review of present state of art in hard coatings grown from the vapor phase. *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1986, 4(5): 2 259~2 279
- 2 Cammarata R C, Schlesinger T E. Nanoindentation study of the mechanical properties of copper-nickel multilayered

- thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(19): 1 862~1 864
- 3 Stan Vepřek. The search for novel, superhard materials. *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1999, 17(5): 2 401~2 420
- 4 Shinn M, Hultman L, Barnett S A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices. *J. Mater. Res.*, 1992, 7(4): 901~911
- 5 Jönsson B, Hogmark S. Hardness measurement of thin films. *Thin Solid Films*, 1984, 114: 257~269
- 6 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment. *J. Mater. Res.*, 1992, 7(6): 1 564~1 583
- 7 Tsakalakos T, Hilliard J E. Elastic modulus in composition-modulated copper-nickel foils. *J. Appl. Phys.*, 1983, 54(2): 734~737
- 8 Baral D, Ketterson J B, Hilliard J E. Mechanical properties of composition modulated Cu-Ni foils. *J. Appl. Phys.*, 1985, 57(4): 1 076~1 083

TWO-STEP PENETRATION—A RELIABLE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF THIN FILMS

Tian Jiawan Han Zenghu Lai Qianxi
Yu Xiaojiang Li Geyang
(Shanghai Jiaotong University)

Abstract: A two-step penetration method using the microindentation technique is presented to investigate the mechanical properties of thin films. According to the method, a larger load indentation is employed to exhibit the influence of substrate deformation and film thickness on the measured hardness values, then a smaller load selected corresponding to the first step and with which the measurement will not be affected by the substrate is applied to measure the authentic hardness and elastic modulus of the films. Experiments with TiN films deposited on high speed steel, metallic nickel films on single silicon and (Ti,Al)N/VN multilayers show that by using this method, the mechanical properties of most different films can be measured accurately and reliably. Additionally, the results of the experiments on (Ti,Al)N/VN multilayered thin films using this method indicate that there exist superhard and supermodulus effects in this system.

Key words: Two-step penetration method Thin films
Nanomultilayers Hardness Elastic modulus

作者简介: 田家万, 男, 1976 年出生, 硕士研究生。从事薄膜技术的研究工作。