

# 薄膜硬度计算方法

周亮 刘亚龙 聂文杰 郭永泽

(哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

**文 摘** 为了将薄膜本征硬度从所测复合硬度中提取出来, 目前有很多计算或描述的模型和方程。本文介绍了目前提出的计算薄膜硬度的方法和模型, 对各方法和模型进行了分析比较, 并对其未来发展方向进行了展望。

**关键词** 薄膜, 硬度, 计算方法

## Calculating Method in Thin Films Hardness

Zhou Liang Liu Yalong Nie Wenjie Guo Yongze

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** To obtain the instinct hardness of the films alone from the experimental measurements, several models or functions exist to describe this phenomenon. Most models or functions at present are introduced compared and analyzed, their advantages and disadvantages are presented, and the future tendency of nano-indentation hardness calculation and measurement methods is presented.

**Key words** Thin films, Hardness, Calculating method

### 0 引言

薄膜制造技术是微电子器件和微光电器件的基础, 各类薄膜广泛应用于各类微电子机械系统。在微纳尺度下, 由于薄膜具有尺寸效应和表面效应等, 传统的检测和评定方法已经不再适用。通过测量硬度来研究材料的其他特性已经成为一种重要的研究手段。纳米压痕试验目前被广泛用来测定薄膜材料的硬度<sup>[1-5]</sup>。

薄膜硬度测量中, 尤其在薄膜厚度非常小时, 因为在压痕过程中基体也有部分塑性变形, 硬度测量结果很难完全避免基体的影响。此现象会在压痕深度超过薄膜厚度 1/10 时更加显著<sup>[6-7]</sup>。这种情况下, 得到的硬度为薄膜和基体的复合硬度而不是薄膜本征硬度。如何从膜基系统中成功地分离出薄膜的真实硬度是当前的研究热点之一。过去研究者用力学和实验方法建立了很多模型, 以期能计算得到薄膜的真实硬度。本文主要介绍了 9 种薄膜硬度的计算方法。

### 1 薄膜硬度的计算方法

#### 1.1 Bückle 模型

最早的模型是由 Bückle<sup>[8]</sup>提出的, 薄膜系统的复合硬度表示为

$$H_c = H_s + a(H_f - H_s) \quad (1)$$

式中,  $H_s$  表示基体硬度,  $H_f$  表示薄膜硬度,  $a$  表示所测硬度与薄膜和基体相关程度的参数, 其表达式随硬度模型不同而不同。之后提出的大部分模型都是基于 Bückle 模型的形式。

#### 1.2 Jönsson-Hogmark 模型

一个较为成功的模型是 Jönsson 和 Hogmark (J - H)<sup>[9]</sup>提出的面积等效模型, 如式(2)所示, 面积等效模型原理如图 1 所示。

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (2)$$

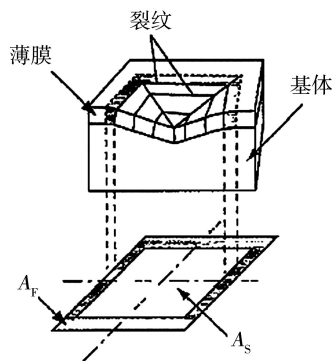


图 1 面积等效模型原理图

Fig. 1 Schematic description of equivalent area model

收稿日期: 2009-08-29

基金项目: 哈尔滨工业大学科研创新基金 (HIT. NSRIF. 2008. 42) 资助项目

作者简介: 周亮, 1975 年出生, 博士, 副教授, 主要从事微纳米检测技术工作。E-mail: lzhou75@163.com

式中,  $A_F$ 、 $A_S$  分别是薄膜与基体塑性变形面积,  $A$  是压痕总投影面积,  $A = A_S + A_F$ 。J - H 模型认为在整个压痕面积上只有一部分薄膜对复合硬度有贡献(图 1 中  $A_F$ ), 而其余部分只起了将压头作用力传递给基体的作用。

通过几何推导, Jönsson 和 Hogmark 将(1)式中  $a$  表达为

$$a = 2C \left( \frac{t}{d} \right) - C^2 \left( \frac{t}{d} \right)^2 \quad (3)$$

式中,  $t$  为膜层厚度,  $d$  为压痕深度,  $C$  是一个与压痕几何形状及界面特性相关的常数。对于薄膜较硬时 ( $6.3 < H_F / H_S < 12.9$ ),  $C \approx 14 \sin^2 11^\circ \approx 0.5$ ; 其他情况,  $C \approx 7 \sin^2 22^\circ \approx 1$ 。

在薄膜产生裂纹和弯曲的情况下, 如在  $2 < d/t < 3$  时, 以及基体相对薄膜较软的系统, 模型会取得较好的计算结果。但模型在压深很小及无裂纹的情况下不适用, 参数  $C$  的选择存在不合理之处。

### 1.3 Burnett-Rickerby 模型

考虑到基于面积等效模型没有表征压痕过程中真实的塑性变形情况, 很多模型将系数  $a$  和压头下面产生的塑性变形体积联系起来。Burnett 和 Rickerby (B-R) 等<sup>[10-11]</sup> 在 Sargent<sup>[12]</sup> 的基础上根据体积等效原则建立了复合硬度模型[式(4)]。Burnett 等认为压痕下面的塑性变形区域为半球形, 原理图如图 2 所示<sup>[10]</sup>。

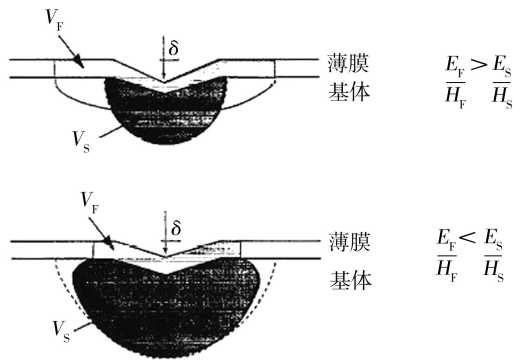


图 2 体积等效模型原理图

Fig. 2 Schematic description of equivalent volume model

$$H_C = \frac{V_F}{V} H_F + \frac{V_S}{V} H_S \quad (4)$$

式中,  $V_F$  和  $V_S$  分别是压痕过程中薄膜和基体产生的塑性变形体积,  $V = V_S + V_F$ 。

当薄膜和基体界面粘合良好并考虑膜、基相互作用时, Burnett<sup>[10-11]</sup> 将一个修正因数  $\chi$  引入模型

$$H_C = \frac{V_F}{V} H_F + \frac{V_S}{V} \chi^3 H_S \quad \text{当 } H_S < H_F$$

$$H_C = \frac{V_F}{V} \chi^3 H_F + \frac{V_S}{V} H_S \quad \text{当 } H_F < H_S \quad (5)$$

式中,  $\chi$  是一个无量纲因子, 反映薄膜对基体塑性变形的约束程度, 是表征膜、基塑性变形区域半径不匹

配的函数

$$\chi = \left( \frac{E_F H_S}{E_S H_F} \right)^m \quad (6)$$

式中,  $E_F$  和  $E_S$  分别为薄膜和基体的弹性模量,  $m$  是一个取决于对应实验数据的参数。

基于体积等效原则的薄膜硬度计算方法在塑性变形主导和压痕深度很小的情况下, 能够有效地将薄膜硬度从复合硬度中提取出来。但是, 此模型的成功应用不仅需要一些复杂的运算来确定各种参数, 还需要很好地估算压痕过程中产生的塑性变形体积(很难有效地实现), 这使得所拟合薄膜硬度结果对输入的数据质量很敏感。很大程度上限制了 B - R 模型的应用, 尤其是系统响应中裂纹起主导作用的压痕过程。

### 1.4 Chicot-Lesage 模型

为了避免如参数  $\chi$  的计算和确定, Chicot 和 Lesage (C-L) 等<sup>[13]</sup> 基于膜、基塑性变形体积叠加原理, 也根据体积等效原则提出了一个模型[式(7)], 参数  $a$  由薄膜和基体塑性变形区域半径倒数之和表示。

$$a = \frac{3}{4} t \left( \frac{1}{b_F} + \frac{1}{b_S} \right) \quad (7)$$

式中,  $t$  为膜层厚度,  $b_F$  和  $b_S$  分别是薄膜和基体塑性变形半径。

通过几何推导参数  $a$  可以表示为薄膜和基体的硬度及弹性模量的方程

$$a = \frac{3t}{2d} \left[ \left( \frac{H_F}{E_F} \right)^{1/2} + \left( \frac{H_S}{E_S} \right)^{1/2} \right] \tan^{1/3} \zeta \quad (8)$$

式中  $d$  为压痕深度,  $E_F$  和  $E_S$  分别是薄膜和基体的弹性模量,  $\zeta$  是压头两对立面夹角的一半。

C-L 模型除了一些可以从测试中直接获得的数据以外(膜厚和复合硬度), 模型中不包含表征压痕过程中产生的塑性变形区域的参数, 避免了其他复杂参数的选取和确定。但实际上两个模型对实验数据的描述原理相同, C-L 模型也有 B-R 模型对输入数据质量敏感以及不适用于裂纹主导的压痕过程的缺点, 甚至有时无法将两个模型预测曲线区分开来。

### 1.5 Ichimura 模型

Ichimura 等<sup>[14]</sup> 也根据体积等效原则提出了与式(8)相似的表达式。他们在 Burnett 和 Rickerby<sup>[10-11]</sup> 基础上, 将膜基界面约束考虑进来, 其原理图如图 3 所示, 参数  $a$  可以表示为

$$a = 3 \left( \frac{H_F}{E_F} \right)^{1/2} \frac{t}{d} \tan^{1/3} \zeta \quad (9)$$

式中  $t$  为膜层厚度,  $d$  为压痕对角线长度,  $E_F$  为薄膜的弹性模量,  $\zeta$  为是压头两对立面夹角的一半。

Ichimura 模型能够较好的预测在薄膜相对于基体较硬时的薄膜本征硬度, 通过 Ichimura 模型计算的结果更加准确。但薄膜硬度是压痕对角线长度的

方程,压痕对角线在压痕深度很小的情况下,因为压痕本身不规则以及受到压头与试件不垂直、试件表面性能不均匀等因素的影响,无法得到精确的结果,模型很难得到理想的结果。

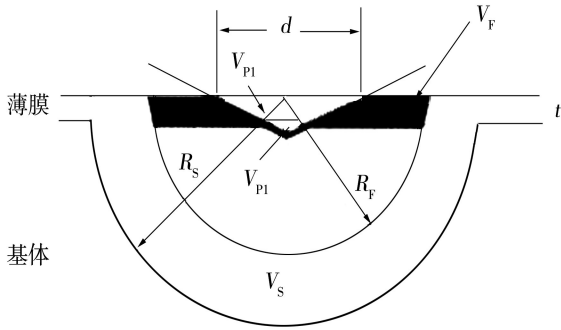


图3 Ichimura 模型原理图

Fig. 3 Schematic description of Ichimura model

### 1.6 Chechenin 模型

在以前提出的模型中,没有模型可以同时描述薄膜软基或软膜硬基的复合硬度。Chechenin 等<sup>[15]</sup>提出改进塑性变形区域的假设,认为在压痕过程中产生的塑性变形区域为椭圆形,如图4所示。

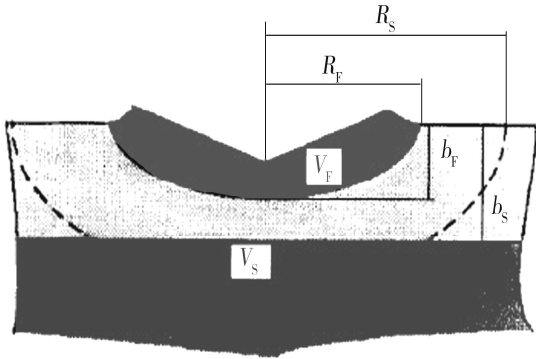


图4 Chechenin 模型原理图

Fig. 4 Schematic description of Chechenin model

硬度测试中与薄膜有关的部分  $a$  可以表示为

$$a = \frac{V_s \chi^{2\text{sgn}(H_F - H_s)}}{V_s \chi^{2\text{sgn}(H_F - H_s)} + V_F} \quad (10)$$

Chechenin 模型对软基硬膜或硬膜软基系统,在相同的一组参数下,模型计算结果与复合硬度的实验值有较好一致性。但是 Chechenin 模型认为在薄膜塑性变形区域接近界面之前,基体就会形成一个塑性变形区域。这个假设更加适合于硬膜软基条件。在软膜硬基时模型的预测结果偏差就会很大。

### 1.7 Korsunsky 模型

Korsunsky 等<sup>[16]</sup>基于压痕过程中薄膜和基体塑性变形能量有关的压痕功,引入无量纲参数提出了一种新的分析理解薄膜系统硬度值的方法。Korsunsky 等认为硬度测试中总能量消耗由两部分构成:基体的塑性变形功  $W_s$  和薄膜裂纹和变形的能量  $W_f$ 。总消耗能量  $W_{tot}$  为

$$W_{tot} = W_s + W_f \quad (11)$$

通过几何推导,在 Korsunsky 模型中式(1)中参数  $a$  表示为

$$a = \frac{1}{1 + k\beta^2} \quad (12)$$

式中,  $k$  是与压痕复合响应模型有关的无量纲材料参数;  $\beta$  是压痕相对深度(对于 Vickers 压头,  $\beta = d/7t$ ,  $d$  为压痕深度,  $t$  为薄膜厚度)。

在 Korsunsky 模型中,复合硬度被认为是  $\beta$  的函数。方程含有一个单独拟合系数  $k$ , 描述大范围复合特性和压头特性(如薄膜脆性、界面结合强度和压头几何形状等)。为了将裂纹主导的薄膜响应也考虑进来,式(12)可以将  $\beta$  的幂指数用  $X$  代替作进一步修改<sup>[17]</sup>,  $X$  取决于压痕过程中塑性变形的模型和几何尺寸( $1 < X < 3$ )。

Korsunsky 模型已经在一系列的薄膜系统中进行测试,对具有充分有效数据的塑性变形或裂纹起主导作用的压痕过程以及各种深度范围的压痕实验结果拟合质量较好。但是,拟合质量的好坏很大程度上仍依赖于  $\beta$  在很大范围时得到的纳米压痕数据,实际应用性受到限制。

### 1.8 Puchi-Cabrera 模型

Puchi-Cabrera 提出了一个新的模型<sup>[18-19]</sup>,将薄膜系统复合硬度的数学计算作为相对压痕深度和薄膜、基体硬度以及表征薄膜在压痕测试中性能的两个材料参数的方程。模型的提出基于以下几个假设:

- (1) 当压痕深度达到薄膜厚度的 0.07 ~ 0.2 倍时,基体开始对复合硬度有影响;
- (2) 当小于以上的范围时,复合硬度主要取决于薄膜的本征硬度值,否则复合硬度主要由薄膜和基体材料塑性变形两部分硬度组成;
- (3) 当没有由基体引起的压痕尺寸效应时,复合硬度被认为是恒定的;
- (4) 在任何压头深度下,复合硬度均可以根据薄膜硬度和基体硬度以及压头下薄膜、基体的体积线性关系给出。

Puchi-Cabrera 等将  $a$  可以表示为

$$a = \exp(-k_p \beta^{n_p}) \quad (13)$$

式中,  $k_p$  和  $n_p$  是与材料相关的系数,表征基体引起的硬度变化。

结果显示所提出的模型可以较为精确地描述各种薄膜系统的硬度值,包括高碳铬钢基体的 Ti 和 TiC 薄膜和 M2 钢的 TiCN 和 CrN 薄膜等。但是计算结果的准确性很大程度上依赖于参数  $k_p$  和  $n_p$  的选取。

### 1.9 Lesage 模型

最近,Lesage 等<sup>[20-21]</sup>提出了基于传统显微硬度测试来简单快速地获得薄膜硬度的模型。前面所介绍的模型无论基于何种假设,都可以认为复合硬度是

薄膜硬度和基体硬度基于加法定律串联关系的方程,即都可以用式(1)表示。可以看出各模型之间的差别仅在于对参数  $a$  的描述不同。

Lesage 等<sup>[20-21]</sup>认为一个单独的串联关系方程无法说明实际的两种行为:压痕过程中基体变化趋势和薄膜变化趋势。他们提出了一种串并联相结合的模型来表征硬度测试中膜、基的变化[式(14)]。

$$\frac{1}{H_C} = \frac{1}{H_S} + a \left( \frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \quad (14)$$

经过进一步推导得:

$$A_p \cdot H_F^2 + B_p \cdot H_F + C_p = 0 \quad (15)$$

式中,  $A_p = f^2 \cdot (f - 1)$

$$B_p = (-2f^3 + 2f^2 - 1) \cdot H_S + (1 - f) H_C$$

$$C_p = f \cdot H_S \cdot H_C + f^2 (f - 1) H_S^2$$

其中,  $f = \left( \frac{t}{d} \right)^m$ ,  $m$  是  $\ln d = f(\ln p)$  的斜率,  $p$  是压痕载荷。

Lesage 模型前提假设是在低载荷下,薄膜的变形起主要作用,薄膜的硬度能够通过低载荷下所测硬度推断计算,所测硬度与 Vickers 压痕对角线长度成反比。通过与其他模型比较可知,用 Lesage 模型获得的计算结果较好,当膜厚已知的情况下得到的薄膜硬度会更加精确。模型的另一个重要特性是可以很好的适用于有效数据较少的情况,而不像其他模型需要用拟合的方法得到薄膜硬度。

## 2 结语

综上所述,要得到薄膜的真实硬度需从以下几个方面进行更深一步研究:

(1) 提高测试仪器的精度,可以在很小的压痕深度下,用测得的复合硬度来表征薄膜硬度;

(2) 对于很小的压痕,由于压痕受到多种因素影响,其形状不规则,可以考虑采用原子力显微镜等手段,得到压痕的真实塑性变形面积和体积;

(3) 采用仿真与试验相结合的方法,量化分析各因素对薄膜硬度的影响规律;

(4) 采用多种测试手段,尽量获得压痕前、压痕过程中和压痕后,薄膜和基体的真实弹塑性变形信息,而不采用估算和假设的方法来推导和计算薄膜硬度。

## 参考文献

[1] Pethica J B, Huthings R, Oliver W C. Method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments [J]. Materials Research, 1986, 1(4): 601-608

[2] Chowdhury S, Laugier M T, Rahman I Z, et al. Nano-indentation combined with scanning force microscope for characterization of mechanical properties of carbon nitride thin films [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177/178: 537-544

[3] Pharr G M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation [J]. Mater. Sci. Eng., 1998, 253(1/2): 151-159

[4] Saha R, Nix W D. Soft films on hard substrates-nano-indentation of tungsten films on sapphire substrates [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, 319/321: 898-901

[5] Oliver W C, Pharr G M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1580

[6] Sun Y, Zheng S, et al. Nucleation enhancement of diamond using diamond-like carbon film synthesized from polymer as an intermediate layer [J]. Thin Solid Films, 1995, 257(1): 28-31

[7] Cai X, Bangert H. Hardness measurements of thin films - determining the critical ratio of depth to thickness using FEM [J]. Thin Solid Films, 1995, 264(1): 59-71

[8] Buckle H, Westbrook J W. The Science of hardness testing and its research applications [J]. American Society for Materials, Metals Park, 1973: 453-478

[9] Jonsson B, Hogmark S. Hardness measurements of thin films [J]. Thin Solid Films, 1984, 114(1): 257-269

[10] Burnett P J, Page T F. Surface softening in silicon by ion implantation [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(3): 845-860

[11] Burnett P J, Rickerby D S. Mechanical properties of wear-resistant coatings. I: modeling of hardness behavior [J]. Thin Solid Films, 1987, 148(1): 41

[12] Sargent P M, Donovan P E. Measurements of micro-hardness of metallic glasses compared with some theoretical predictions [J]. Scripta Metallurgica, 1982, 16(11): 1207-1212

[13] Chicot D, Lesage J. Absolute hardness of films and coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 254(1/2): 123-130

[14] Ichimura H, Rodriguez F M, Rodrigo A. Composite and film hardness of TiN coatings prepared by cathodic arc evaporation [J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 127(2): 138-143

[15] Chechenin N G, Bottiger J, Krog J P. Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films I. The influence of the substrate on the plastic properties [J]. Thin Solid Films, 1995, 261(1/2): 219-277

[16] Korsunsky A M, McGurk M R, Bull S J, et al. On the hardness of coated systems [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 99(1/2): 171-183

[17] Korsunsky D G, Bhat S J. Bull. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 139(1): 63-74

[18] Puch - Cabrera E S. A new model for the computation of the composite hardness of coated systems [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 160(2/3): 177-186

[19] Puchi-Cabrera E S, Berrios J A, Teer D G. On the computation of the absolute hardness of thin solid films [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 157(2/3): 185-196

[20] Lesage J, Pertuz A, Cabrera E S P. Chicot. A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests [J]. Thin Solid Films, 2006, 497(1/2): 232-238

[21] Chicot D, Bemporad E, Galtieri G, et al. Analysis of data from various indentation techniques for thin films intrinsic hardness modelling [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 1964

(编辑 李洪泉)