

TiN 附着膜的应力 - 应变关系 *

章明¹⁾ 嵇宁²⁾ 汪伟¹⁾ 陈昌荣¹⁾ 李家宝¹⁾ 马胜利³⁾

1) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

2) LM3 ESA CNRS 8006, Ecole Nationale Supérieure D'Arts et Métiers, 151 Bd. de l'Hôpital, 75013, Paris, France

3) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

摘要 利用等离子体辅助化学气相沉积法(PACVD)在60Mn钢基片上沉积2.5 μm厚的TiN膜.借助X射线应力分析技术和微拉伸设备,测量该附着膜纵向(加载方向)应力和横向应力及外载应变,进而求其等效应力-等效单轴应变关系,并由此算得它的条件屈服点 $\sigma_{0.1}$ 和 $\sigma_{0.2}$ 分别为4.2和4.4 GPa,加工硬化指数为0.36.用纳米压痕仪测得其硬度为25 GPa,弹性模量为420 GPa. TiN膜在拉伸过程中发生了塑性变形.

关键词 TiN膜, 双轴应力, 应力-应变关系, X射线拉伸实验, 纳米压痕法

中图分类号 TG113.25, TG115.222, O484.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)07-0721-04

STRESS-STRAIN RELATIONSHIP OF A TiN FILM ADHERENT TO SUBSTRATE

QIN Ming¹⁾, JI Ning(JI Vincent)²⁾, WANG Wei¹⁾, CHEN Changrong¹⁾, LI Jiabao¹⁾, MA Shengli³⁾

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) LM3 ESA CNRS 8006, Ecole Nationale Supérieure D'Arts et Métiers, 151 Bd. de l'Hôpital, 75013, Paris, France

3) State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: QIN Ming, Tel: (024) 23971823, E-mail: mqin@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.59931010 and 50272067)

Manuscript received 2002-09-12, in revised form 2002-12-24

ABSTRACT By plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD), TiN film with 2.5 μm thickness was deposited on a strip of spring steel 60Mn, which can be subjected to tensile stress under loading of the film/substrate. Longitudinal and transverse stresses, σ_1 and σ_2 , and applied strain, ϵ_a , for TiN film were measured by X-ray tensile test. On the basis of the experimental results, the effective stress $\bar{\sigma}$ and the effective uniaxial strain $\bar{\epsilon}_t$ were obtained. According to the $\bar{\sigma}$ - $\bar{\epsilon}_t$ relation, the calculated proof stresses, $\sigma_{0.1}$ and $\sigma_{0.2}$, of TiN film are 4.2 GPa and 4.4 GPa, respectively. The hardness and Young's modulus determined by nanoindenter are 25 GPa and 420 GPa, respectively. The plastic flow in TiN film occurs under tensile load.

KEY WORDS TiN film, biaxial stress, stress-strain relation, X-ray tensile test, nanoindentation

薄膜材料的应用愈来愈广泛,它的力学性质对膜基系统的服役行为影响很大,已成为研究热点^[1-3].应力-应变关系和屈服强度作为材料的基本力学性质,一直是薄膜科学研究中的一个焦点.对于薄膜屈服强度测量,人们已建立压痕法^[4,5]、自由膜单轴拉伸法^[6,7]、鼓胀法^[8]及悬臂梁法^[9]等多种测试方法.但由于制样困难、实验

结果不易解释等原因,很难利用这些方法得到具有双轴残余应力的附着膜的应力-应变关系和屈服强度.文献[10-13]应用X射线拉伸实验测量和研究了附着膜的应力-应变关系和屈服强度.他们是借助X射线应力分析技术和微拉伸设备,在对镀膜样施加逐级拉伸载荷的同时,分别测量附着膜加载方向(纵向)的应力 σ_1 和应变 ϵ_a ,由此给出附着膜的应力-应变关系曲线,从而求出附着膜的屈服强度.然而,这些工作只考虑了加载方向应力 σ_1 的变化,未注意到横向应力 σ_2 对屈服强度计算结果的影响.实际上,附着膜的残余应力状态通常都是二维的,而且,由于薄膜和基片的Poisson比值不同,在简单拉伸或

* 国家自然科学基金资助项目 59931010 和 50272067

收到初稿日期: 2002-09-12, 收到修改稿日期: 2002-12-24

作者简介: 章明,男,1975年生,博士生

压缩过程中附着膜的横向应力也会发生变化,从而影响最终的计算结果.近年来,李家宝等人^[14,15]考虑了横向应力对材料屈服的影响,提出了一种利用 X 射线拉伸实验测量具有二维残余应力的金属表面的屈服强度的方法.本工作利用该方法测量了附着在钢基片上的 TiN 膜的应力-应变关系和屈服强度,并进行了讨论.

1 测量原理

薄膜的残余应力往往是二维等拉或等压的,因此可以认为平板试样的纵向和横向是薄膜残余应力的两个主方向.在这种条件下,如果沿纵向对试样逐级加载,薄膜的应力状态将仍然是二维的,而且两个应力的主方向将保持不变.

利用电阻应变片和 X 射线应力分析技术测量薄膜在各级载荷下的纵向外载应变 ε_a 、纵向应力 σ_1 和横向应力 σ_2 .在薄膜变形的弹性段, σ_1 和 ε_a 之间具有线性关系;而在塑性段, σ_1 - ε_a 关系偏离线性规律.

各级载荷下薄膜的等效应力

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2} \quad (1)$$

根据 Hooks 定律,薄膜的等效弹性应变 $\bar{\varepsilon}^e$ 可写作

$$\bar{\varepsilon}^e = \frac{2(1+\nu)}{3E}\bar{\sigma} \quad (2)$$

式中, E 和 ν 分别为弹性模量和 Poisson 比.

文献 [14, 15] 已经证明,可由薄膜塑性形变段的每两相邻测量点的 σ_1, σ_2 和 ε_a 的测量值及 $\bar{\sigma}$ 的计算值,求出由外载应变增量 $\Delta\varepsilon_a$ 所导致的薄膜等效塑性应变增量 $\Delta\bar{\varepsilon}^p$,并进而采用求和方法计算各测量点的等效塑性应变总量 $\bar{\varepsilon}_t^p$.

定义等效单轴弹性应变的新参量

$$\bar{\varepsilon}_t^e = \frac{\bar{\sigma}}{E} \quad (3)$$

并利用以下两式定义等效单轴应变 $\bar{\varepsilon}_t$:

对弹性形变阶段

$$\bar{\varepsilon}_t = \bar{\varepsilon}_t^e \quad (4)$$

对塑性形变阶段

$$\bar{\varepsilon}_t = \bar{\varepsilon}_t^e + \bar{\varepsilon}^p \quad (5)$$

可以证明,在 Descartes 坐标系里,由式 (1) 算出的 $\bar{\sigma}$ 和由式 (4) 或式 (5) 算出的 $\bar{\varepsilon}_t$ 之间的关系曲线,即是具有二维残余应力的薄膜的等效应力-等效单轴应变曲线,它可以与常规单轴拉伸实验得到的应力-应变曲线直接比较^[14,15].因此,可以利用常规单轴拉伸实验求取条件屈服点的方法来求取薄膜的屈服强度.

2 实验方法

本工作所用基材为经 830 °C 淬火和 600 °C 回火的 60Mn 弹簧钢,其成分(质量分数, %)为: C 0.59,

Si 0.27, Mn 1.06, P 0.038, S 0.0045, 余为 Fe. 将其加工成拉伸试样后进行磨削、抛光和超声波清洗.利用等离子体辅助化学气相沉积法 (PACVD) 沉积了 2.5 μm 厚的 TiN 膜,沉积条件为:脉冲直流电压为 600 V,脉冲频率为 20 kHz,工作气压为 400 Pa,沉积温度为 520 °C.

利用 XP 纳米压痕仪测定了 TiN 膜的硬度以及弹性模量.

X 射线应力测试在 SEIFERT-TS 四轴衍射仪上进行.自制的微拉伸加载架固定在衍射仪的试样台上.采用单轴拉伸加载方式逐级加载,把敷贴在试样正、反两面上的 5 只电阻应变片的读数的平均值作为各级载荷下的外载应变 ε_a .采用 $\sin^2\psi$ 法测量各级外加载荷下的薄膜纵向(加载方向)应力 σ_1 和横向应力 σ_2 ,所用的特征 X 射线和衍射晶面分别为 $\text{CrK}\alpha$ 和 $\text{TiN}(220)$.利用纳米压痕实验测得的膜的弹性模量 E 作为其宏观弹性模量对 X 射线弹性常数进行标定.图 1 为 X 射线拉伸实验示意图.

3 实验结果与讨论

图 2 给出了纳米压痕实验得到的载荷-位移曲线,由该曲线算得膜的硬度为 25 GPa,弹性模量为 420 GPa,这与已有的大量实验结果和理论计算结果相近. X 射线应力分析测得的 $\Delta 2\theta$ - $\sin^2\psi$ 曲线呈现较好的线性,这表明膜的织构不强,对应力测量结果不会有很大的影响,图 3 是一实测例.

图 4 是 60Mn 钢基片的单轴拉伸应力-应变 (σ - ε) 曲线,说明基材在 1% 的形变量内接近理想弹塑性.

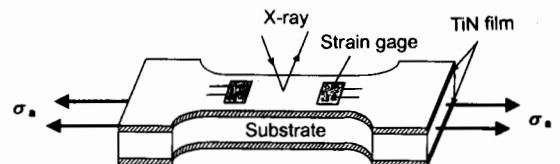


图 1 X 射线拉伸实验示意图
Fig.1 Schematic of X-ray tensile test

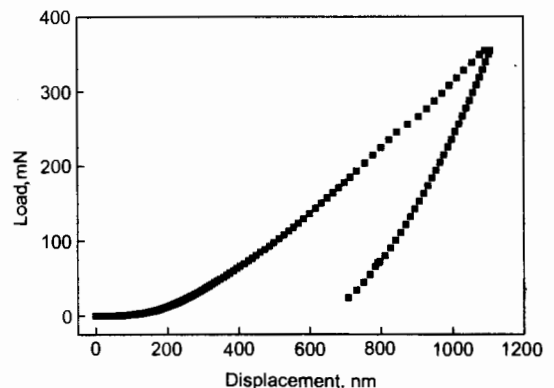


图 2 纳米压痕实验中的载荷-位移曲线

Fig.2 Load-displacement curve in the nanoindentation test

图 5 给出了 TiN 膜在加载条件下的纵向应力 σ_1 和横向应力 σ_2 与纵向外载应变 ϵ_a 之间的关系。

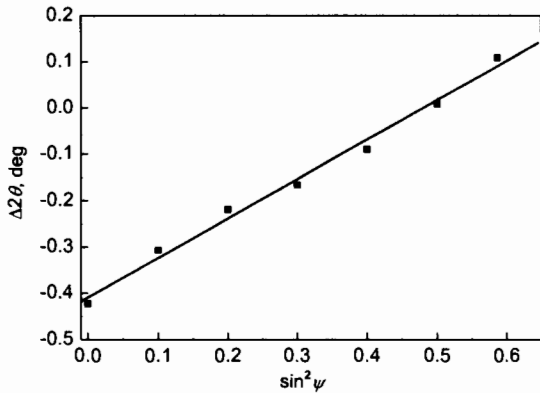


图 3 TiN 膜 $\Delta 2\theta - \sin^2\psi$ 曲线的实测例
Fig.3 An example of $\Delta 2\theta$ vs $\sin^2\psi$ for TiN film

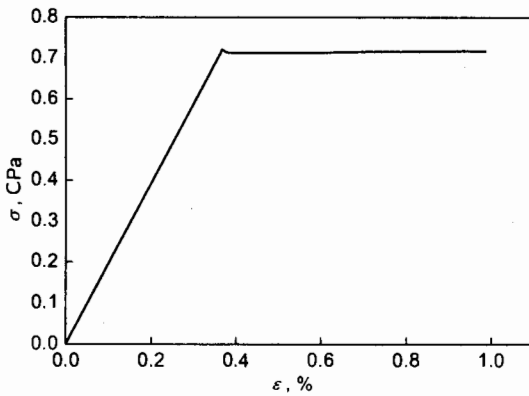


图 4 60Mn 钢基片的 $\sigma - \epsilon$ 曲线
Fig.4 $\sigma - \epsilon$ curve of steel 60Mn substrate

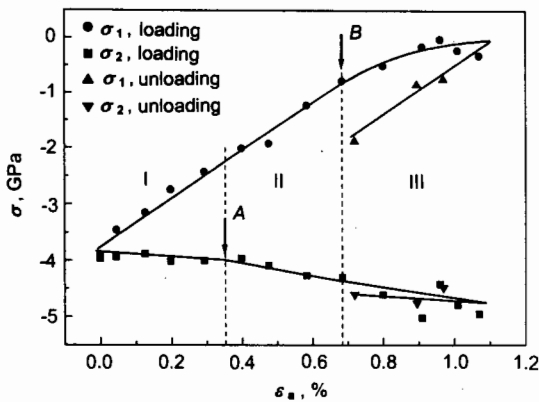


图 5 TiN 附着膜的纵向应力 σ_1 、横向应力 σ_2 与外载应变 ϵ_a 之间的关系

Fig.5 Longitudinal and transverse stresses, σ_1 and σ_2 , vs applied strain, ϵ_a , for TiN film on the steel substrate (I—elastic region for film and substrate, II—elastic region for film and plastic region for substrate, III—plastic region for film and substrate; A—yield point of substrate, B—yield point of film)

在图 5 中 I 区 (箭头 A 的左侧), 膜与基片都处于弹性形变阶段. 在纵向, 由于施加了拉伸载荷, TiN 膜原有的较大残余压应力值逐渐减小; 在横向, 由于 TiN 的 Poisson 比 ($\nu \approx 0.2$) 小于基材的 Poisson 比 ($\nu \approx 0.3$), 在加载过程中, 薄膜承受来自基片的压力, 所以薄膜横向压应力值 σ_2 逐渐增大.

在图 5 中 II 区 (箭头 A 和 B 之间), 基材发生塑性变形, 而 TiN 膜依然保持弹性. 由图 4 可知, 基材几乎是理想弹塑性的, 因此当它发生塑性变形后, Poisson 比 ν 便由弹性阶段的 0.3 变为 0.5. 然而, 此时 TiN 膜的 Poisson 比 ν 依然是 0.2, 两者差距拉大, 所以薄膜横向压应力值 σ_2 继续增加, 而且与 I 区相比, $\sigma_2 - \epsilon_a$ 曲线变得更陡.

在图 5 中 III 区 (箭头 B 的右侧), TiN 膜发生塑性变形和形变强化. 此时膜的 Poisson 比 ($0.2 < \nu < 0.5$) 与基材的 Poisson 比 ($\nu \approx 0.5$) 的差距仍然存在, 因此薄膜的横向压应力 σ_2 值进一步增大.

卸载时, TiN 膜与基材的回复变形均是弹性的, 膜的 $\sigma_1 - \epsilon_a$ 卸载线与 I 区的弹性加载线几乎平行. 这表明膜与基材的结合是牢固的, 未发生脱粘. 由于在加载过程中 TiN 膜与基材的塑性变形量相差很大, 完全卸载后 TiN 膜的纵向残余应力发生了严重的弛豫.

图 6 为利用本文第 1 节介绍方法对图 5 所给数据进行处理得到的 TiN 膜的等效应力 $\bar{\sigma}$ 与等效单轴应变 $\bar{\epsilon}_t$ 的关系曲线. 图中箭头所指计算点对应于图 5 中箭头 B 所指测量点, 为弹性形变段和塑性形变段的分界点; 图中的两条点划线分别为求取残留塑性应变等于 0.1% 和 0.2% 的条件屈服点 $\sigma_{0.1}$ 和 $\sigma_{0.2}$ 的作图线. 计算结果为: $\sigma_{0.1} = 4.2$ GPa, $\sigma_{0.2} = 4.4$ GPa, 加工硬化指数为 0.36.

在加载前和卸载后, 利用扫描电镜检查了膜的表面形貌, 图 7 给出了卸载后的扫描电镜照片, 从图可见膜未开裂. 前面已经指出, 在加载过程中膜也未脱粘. 这些表明

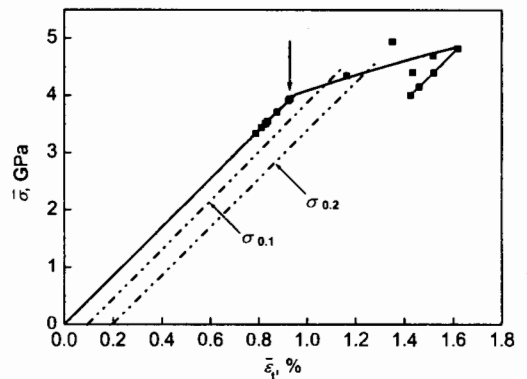


图 6 TiN 膜等效应力 $\bar{\sigma}$ 与等效单轴应变 $\bar{\epsilon}_t$ 之间的关系

Fig.6 Relationship between effective stress $\bar{\sigma}$ and effective uniaxial strain $\bar{\epsilon}_t$ of TiN film

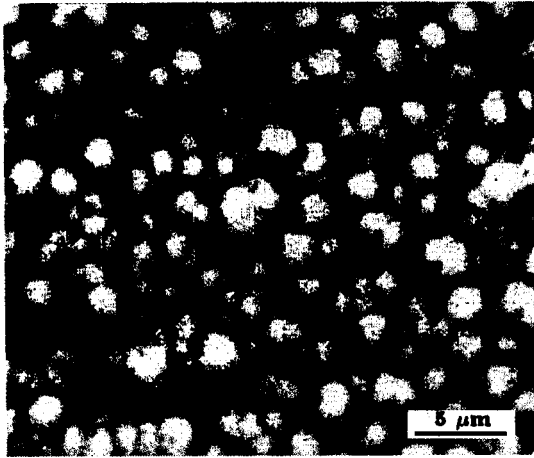


图7 TiN膜卸载后的扫描电镜照片

Fig.7 Scanning electron micrograph of TiN film after unloading

在图5的III区导致 $\sigma_1-\epsilon_a$ 线偏离直线关系的原因不是膜的开裂或脱粘,而是膜发生了塑性变形.根据图5和图6分别算得,在卸载点膜的纵向塑性应变变量 $\epsilon_1^p=0.20\%$,等效塑性应变变量 $\bar{\epsilon}^p=0.46\%$.关于TiN附着膜的塑性形变问题,有待进一步的研究.

4 结论

(1) 存在二维残余应力的TiN附着膜在承受单轴拉伸载荷时,其加载方向的应力-应变曲线与常规整体单轴拉伸实验的应力-应变曲线相似,分作弹性形变段和塑性形变段,弹性段的斜率等于材料的弹性模量.

(2) 由于TiN膜的Poisson比小于钢基片的Poisson比,在单轴拉伸过程中,膜的横向压应力逐渐增大.在钢基片已发生塑性变形、而TiN膜仍处于弹性形变段时,两者的Poisson比相差最大,因而膜的横向压应力增大速

率也最大.

(3) 利用TiN膜的纵向应力和横向应力与外载应变的关系可以求得膜的等效应力-等效单轴应变曲线,由该曲线算得膜的条件屈服点 $\sigma_{0.1}$ 和 $\sigma_{0.2}$ 分别为4.2和4.4 GPa.

(4) 在本实验的加载条件下,TiN附着膜具有塑性形变能力;在等效塑性应变达到0.46%时,薄膜既未开裂也未脱粘.

参考文献

- [1] Chen L Q, Zhao M H, Zhang T Y. *J Mech Strength*, 2001; 23: 413
(陈隆庆, 赵明峰, 张统一. 机械强度, 2001; 23: 413)
- [2] Spaepen F. *Acta Mater*, 2000; 48: 31
- [3] Brotzen F R. *Int Mater Rev*, 1994; 39: 24
- [4] Ma D J, Xu K W, He J W. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 1049
(马德军, 徐可为, 何家文. 金属学报, 1999; 35: 1049)
- [5] Bell T J, Field J S, Swain M V. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1992; 239: 331
- [6] Mearini G T, Hoffman R W. *J Electron Mater*, 1993; 22: 623
- [7] D'Antonio C, Hirschhorn J, Tarshis L. *Trans Metall Soc AIME*, 1963; 227: 1346
- [8] Karimi A, Shojaei O R, Kruml T, Martin J L. *Thin Solid Films*, 1997; 308: 334
- [9] Doerner M F, Brennan S. *J Appl Phys*, 1988; 63: 126
- [10] Ma D J, Xu K W, He J W, Lu J. *Surf Coat Technol*, 1999; 116-119: 128
- [11] Li Z H, Wu G Y, Chen W R, Wang Y Y. *J Vac Sci Technol*, 1996; 14A: 2693
- [12] Noyan I C, Sheikh G. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1993; 308: 3
- [13] David T R, James W D. *J Mater Res*, 1993; 8: 1542
- [14] Li J B. *Chin J Mater Res*, 1998; 12: 287
(李家宝. 材料研究学报, 1998; 12: 287)
- [15] Li J B, Liu F Z, Ji V. *Surf Eng*, 1998; 14: 469