

고온 환경하 응력 확산에 의한 금속시편내 격자결함 재분포

윤선진[†] · 조용무¹

(주)디팜스테크[†] · 동서울대학교 항공기계과¹

Redistribution of Vacancy Concentration in Metal Specimens under Stress-induced Diffusion at a High Temperature

Seon-Jhin Yoon[†] · Yong-Moo Cho¹

DPAMSTECH Co., Ltd.[†]

Dept. of Aerospace & Mechanical Engineering, DONG SEOUL University¹

(Received February 26, 2018 / Revised March 20, 2018 / Accepted April 01, 2018)

Abstract: In this study, we calculated the redistribution of vacancy concentration in metal specimens induced by stress-induced diffusion at a high temperature. To deduce the governing equation, we associated the unit volume change equation of strains with a differential equation of vacancy concentration as a function of stress using the stress-strain relationship. In this governing equation, we considered stress as the only chemical potential parameter to stay in the scope of this study, which provided the vacancy concentration equation as of stress gradient in metals. The equation was then mathematically delineated to derive an analytical solution for a transient, one-dimensional diffusion case. With the help of Korhonen's approximation and the boundary conditions, we successfully deduced a general solution from the governing equation. To visualize the feasibility of our solutions, we applied the solution to two different stress-induced cases - a rod with fixed concentrated stresses at both ends and a rod with varying concentrated stresses at both ends. Although it is necessary to legitimize the model in the future for improvement, our results showed that the model can be used to interpret the location of structural defects, the formation of vacancy, and furthermore the high temperature behavior of metals.

Key Words: Concentration, Creep, Diffusion, Stress, Vacancy

1. 서 론

일정 응력하에서 금속은 탄소성 변형을 하고 체적과 치수는 변하게 된다. 특히 금속이 고온 환경에서 장시간 노출되는 경우 금속 원자가 확산에 의한 질량 이동(Fig. 1)을 하는 비가역 변형이 온다. 극심한 금속 원자의 이동은 질량 손실로 인한 단면적 변화(area reduction), 국부적 체적 변화(local volume change), 공동(void)의 형성 등을 유발하여 기계적 강성을 저하시킨다. 특히 금속이 반도체 칩, PCB, 커넥터와 같은 통전을 목적으로 도입된 경우 금속배선의 단면적이 감소하면 전기 저항값이 증가

하고 주열 히팅(joule heating)에 의한 열응력 파손 등의 신뢰성 문제들을 일으킬 수 있다.

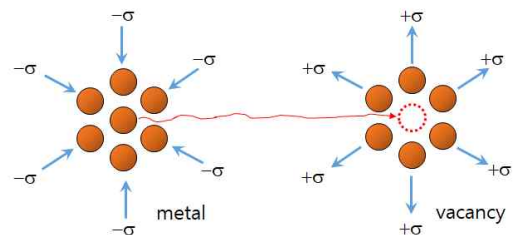


Fig. 1 Stress-induced diffusion at a high temperature

물리적 관점에서 고온 환경하 탄성 에너지를 받은 금속내에서 원자의 이동이 발생하기 위해서는 에너지를 공급하는 화학 포텐셜(chemical potential)과 금속원자와의 맞교환을 위한 격자결함 (vacancy)

[†] 교신저자: 디팜스테크 기술연구소
E-mail: sjyoon@dpmstech.co.kr

의 생성을 필요로 하는데, 화학 포텐셜은 열, 응력, 화학 전위, 전기 전위 등에 의하여 발생하며 격자결함은 주로 결정 입계(grain boundary), 가공 표면(surface) 등과 같이 제조상에서 높은 화학 에너지가 분포된 지점이 주 생성원이다. 이는 금속 원자의 확산 속도가 재료 물성, 제조 방식, 구동 환경 등 다양한 인자들에 영향을 받게 될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 반도체 칩에 많이 쓰이는 알루미늄 박막의 경우 다결정(polycrystalline) 구조로 인하여 입계 확산에 의해 확산거동이 지배를 받게 된다. 이에 반해 구리 박막의 경우는 속칭 대나무(bamboo-like) 결정구조를 가지고 있어 입계 확산 보다는 CMP (chemical mechanical polishing)와 같은 혹독한 연마 공정에 노출된 표면 확산이 지배를 하게 된다^{1,2)}. 입계 확산이나 표면 확산은 상대적으로 느린 격자(lattice) 확산에서 비하여 매우 빠른 확산 속도를 갖기 때문에 재료의 신뢰수명, 궁극적으로 해당 소자나 구조물의 수명 단축에 기여하는 주 요인이라고 할 수 있다. 따라서, 원자 확산에 대한 정량적 해석은 원자 또는 격자결함 농도를 직접적으로 평가하여 재료의 취약점 발생지점을 예측할 수 있게 해 주고, 또한 고온에서 크리프(creep)이나 응력완화(stress relaxation)과 같은 원자 이동에 의한 기계적 거동에 대한 본질적 이해를 규명할 수 있도록 하기에 매우 중요하다고 할 수 있다.

종래 연구에서 고온 응력 환경 하에서 금속의 거동은 전위(dislocation)의 활강, 상승과 같은 기계적 거동을 정상상태에서 응력으로 부터 변형률 속도를 계산하는 크리프 해석이 주류를 이루고 있다³⁻⁵⁾. 이러한 해석들은 금속내부 대칭면을 정상상태에서 질량보존을 이용하여 지배 방정식을 구하였다. 그러나 이들 방정식으로 부터 금속의 기계적 거동을 직접적으로 설명하기는 힘들며, 실제 금속의 거동 예측을 위하여서는 변형률 시험(elongation-to-failure test)과 같은 실험치로부터 구하여진 물성치 상수를 역으로 대입하여 응력 레벨과 적용 온도에 따른 크리프 모드를 설명하는데 주로 사용된다. Rzepka⁶⁾는 Korhonen 방정식을 확장하여 비록 본 연구의 관심 분야인 응력확산은 아니지만 전위확산에 대하여 화학 포텐셜의 개념으로부터 유도되는 응력을 유한요소법을 이용하여 계산하였다. 이는 비교적 널리 알려진 구조 응력 해석 기법을 적용하여 원자 농도를 비롯한 응력 등을 직접적으로 계산할 수 있으며, 나아가서 고온 응력하에서 금속 시편의 거동을 예측

할 수 있는 가능성을 최초로 제시하였다(Fig. 2). 고온에서 금속 시편이 응력에 노출되는 경우 기계적 변형을 하게 된다(Stage 1). 가해진 탄성에너지에 상응하는 금속 원자의 이동이 격자 결함과의 교환에 의해 발생하게 된다.(Stage 2). 원자농도와 격자결함의 재분포는 다시 이를 구조 해석과 연계가 가능하며 원자이동 기준의 크리프나 응력이완의 해석이 가능함을 보여주고 있다(Stage 3).

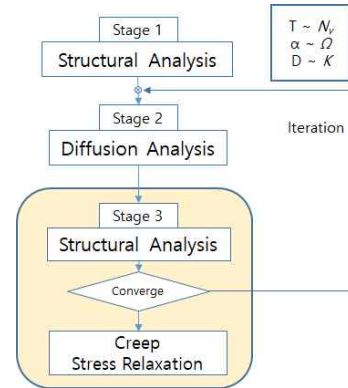


Fig. 2 Flow chart of stress-induced diffusion at a high temperature

본 연구에서는 고온 환경 하에서 금속 내에 형성된 응력으로 인한 격자 결함의 확산에 대한 수학적 모델을 제시하고 궁극적으로 향후 크리프, 응력완화와 같은 기계적 거동을 예측할 수 있는 알고리즘 개발을 위한 모델을 제시하는데 있다. 지배 방정식의 전개에 있어서는 응력-변형률 관계식에서 체적 변화를 도출하는 것으로 시작하여 이를 격자 결함 확산 방정식에 대입하였다. 본 연구에서 확산을 유도하는 구동력(driving force)는 응력이기에 화학 포텐셜에서 응력이외의 항은 무시하였고, Korhonen의 근사 가정을 사용하여 일반해를 유도하였다. 유도되어진 일반해의 응용 예를 제시하기 위하여 양단에 고정 집중하중을 받는 1-D 막대(rod) 모델에 발생한 격자결함 분포와 양단에 집중 하중값이 변화하는 경우의 막대에 대하여 격자결함 분포를 계산하였다.

2. 지배방정식

2.1. 지배방정식

금속내에서 결정입계나 전위 상승에 의하여 격자결함이 생성(generation) 및 재결합(recombination)되

고 이로부터 금속에 변형이 발생하는 경우 단위 체적(V) 변화, 변형률(ϵ), 원자농도(N_L) 관계는 식 (1)과 같이 정의될 수 있다(Fig. 3).

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{dN_L}{N_L} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \quad (1)$$

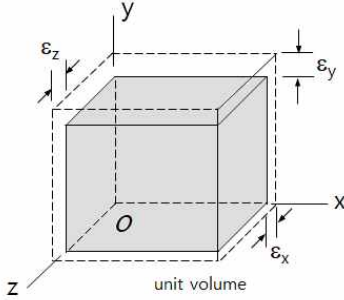


Fig. 3 Element of material subjected to normal strains ϵ_x , ϵ_y , and ϵ_z .

별크 금속에 대한 체적변화(ΔV)-응력-변형률 방정식을 이용하여 마이크로 역학(micromechanics) 관점의 금속 원자의 농도(N_L)와 응력(σ)의 관계는 유효 탄성계수 B 를 이용하여¹⁾ 표현될 수 있다.

$$\frac{dN_L}{N_L} = -\frac{d\sigma}{B} \quad (2)$$

식 (2)는 잘 알려진 격자결함에 대한 식 (3)의 확산 방정식으로 연계될 수 있다⁷⁻⁸⁾.

$$\frac{\partial N_v}{\partial t} = -\frac{\partial J_v}{\partial x} - \frac{N_L}{B} \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad (3)$$

여기서 격자결함(N_v) 플럭스(J_v)는

$$J_v = -\frac{D_v N_v}{kT} \nabla \mu \quad (4)$$

$$\mu = \mu_o + \Omega k T N_v + \Omega \sigma - |z^*| e \rho j \quad (5)$$

로 정의되며 D_v 는 격자결함의 확산계수, 화학 포텐셜 μ 는 금속 원자의 농도차, 응력차, 전위차에 의하여 격자결함의 확산을 유도하는 구동력, Ω 는 원자 볼륨, kT 는 볼츠만 상수, z^*e 는 유효전하, ρ 는 비저항, j 는 전류밀도이다. 본 연구개발에서는 전위차에 의한 확산은 고려하지 않으므로 식 (5)에서 마지막 항은 무시를 하고 식 (4), (5)를 식 (3)에 대입한 후 x 방향에 대한 1차원 확산에 대하여 정리를 할 수 있다.

$$\left(\frac{N_v B \Omega}{N_L k T} + 1 \right) \frac{N_L}{B} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\Omega D_v N_v}{k T} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right] \quad (6)$$

앞서 금속 내에서 응력을 받아 전위 상승이 일어나면 격자결함의 이동이 발생하고 (반대순서의 경우도 가능하다), 이 경우 소수의 격자결함이동으로도 원자 이동의 평형상태를 유지할 수 있는 Korhonen 근사법은

$$\frac{N_v}{N_L} \frac{B \Omega}{k T} \ll 1 \quad (7)$$

로 표현된다. 따라서 식 (6)은 식 (8)과 같이

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_a B \Omega}{k T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \right] \quad (8)$$

$$D_a = D_v N_v / N_L \quad (9)$$

의 매우 간략한 형태로 표현될 수 있다. 평형상태에 있는 격자결함 농도와 응력의 관계는 식 (2)에 보이는 금속 원자의 농도와 응력의 관계와 유사하게 수학적으로 하기와 같이 초기격자결함(N_{vo})을 이용하여 정의 된다⁹⁾.

$$N_v = N_{vo} \exp \left[\frac{\Omega \sigma}{k T} \right] \quad (10)$$

이 관계식을 응력에 대하여 식 (8)에 대입하여 식 (3)-(7)에 이르는 과정을 N_v 에 대하여 재 유도하면 식 (11)과 같은 지배방정식이 도출 가능하다.

$$\frac{\partial N_v}{\partial t} = \frac{D_a B \Omega}{k T} \frac{\partial^2 N_v}{\partial x^2} \quad (11)$$

2.2. 일반해

상기의 식 (11)은 수학적으로 잘 정의된 상 미분 방정식으로 적당한 경계 조건, 초기 조건을 가지는 경우에 대하여 일반해를 구할 수 있다¹⁰⁾.

$$N_v(0, t) = N_o \quad (12)$$

$$N_v(l, t) = N_l \quad (13)$$

$$N_v(x, 0) = f(x) \quad (14)$$

경계 및 초기 조건은 식 (10)에 의하여 용의하게 정의되며, 초기 함수 $f(x)$ 와 경계조건 (N_o , N_l)을 고려하는 경우 N_v 는 시간과 공간에 대한 변수 분리에 의하여 식 (15)의 일반해 형식으로 표현이 가능하다.

$$N_v(x, t) = v(x) + w(x, t) \quad (15)$$

식 (15)의 일반해를 식 (11)에 역 대입하는 경우 하기와 같은 식의 재 정의가 가능하다.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{D_a B \Omega}{k T} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (17)$$

이 경우 식 (16)으로 부터 식 (18)이 구해진다.

$$v(x) = N_o + \left(\frac{x}{L}\right)(N_l - N_o) \quad (18)$$

식 (17)은 다시 변수 분리에 의하여 식 (19)로 표현이 가능하며 식 (20)과 같이 표현된다.

$$w(x,t) = X(x)\Gamma(t) \quad (19)$$

$$\frac{k T}{D_a B \Omega} \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (20)$$

이때 좌변은 t 의 함수인데 반해 우변은 x 만의 함수이므로 임의의 x, t 에 대하여 좌변과 우변이 다를 수 있는 모순이 발생할 수 있다. x, t 에 대하여 좌변과 우변이 언제나 동일하기 위해서는 식 (20)이 반드시 상수인 경우만 가능하며 시간에 대하여 수렴을 하기 위해 이 상수는 음의 값을 가져야 한다. 이 상수를 $-\lambda^2$ 라고 정의하면

$$\frac{k T}{D_a B \Omega} \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (21)$$

으로 정리되고 이 방정식을 풀기 위하여 경계조건 (12), (13)는 다시

$$w(0,t) = N_o - v(0) \quad (22)$$

$$w(l,t) = N_l - v(l) \quad (23)$$

으로 사용 할 수 있으며 식 (21)이 경계조건 (22), (23)을 만족하기 위해서는 $w(x,t)$ 는 주기함수 중 \sin 함수로서 표현되어져야 한다. 이는 수학적으로

$$w(x,t) = C \cdot \sin(\lambda x) \exp(-\lambda^2 K t) \quad (24)$$

으로 표현되는데 \sin 함수의 해이므로 $w(x,t)$ 가 식 (18), (22), (23)를 만족시키는 λ 값은 사실 무한개의 수가 존재하게 된다. 이는 수학적으로

$$\lambda = \frac{n\pi}{L} \quad (25)$$

으로 표현되며 식(17)을 만족하는 $w(x,t)$ 는 x 에 대하여 선형방정식이므로 하기의 무한급수로 표현될 수 있다

$$w(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin(\lambda x) \exp(-\lambda^2 K t) \quad (26)$$

따라서 식 (15)로 부터 일반해는

$$N_v(x,t) = v(x) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin(\lambda x) \exp(-\lambda^2 K t)$$

$$K = \frac{D_a B \Omega}{k T} \quad (27)$$

로 정의될 수 있는데 c_n 은 무한급수이므로 단순히 급수 밖으로 직접적으로 빼낼 수 없으므로 직교 정규성 관계를 이용하여 $\sin(\lambda x)$ 를 곱하고 적분하여

$$c_n = \frac{2}{L} \int_0^L [f(x) - v(x)] \sin(\lambda x) dx \quad (28)$$

관계에서 구할 수 있게 된다. 여기서 $f(x)$ 가 $u(x)$ 와 유사한

$$f(x) = f_1 + \left(\frac{x}{L}\right)(f_2 - f_1) \quad (29)$$

의 선형함수로 정의되는 경우

$$c_n = \frac{2[(f_1 - N_o) + (-1)^{m+1}(f_2 - N_L)]}{n\pi} \quad (30)$$

로 표현될 수 있다.

3. 결과

3.1. 양단에 집중하중을 받는 1-D 막대에 유도 되는 격자결함 분포

Fig. 4는 무응력 상태(stress-free) 상태하 막대(rod)에 대하여 양단에 일정한 그러나 방향이 반대인 정수압(σ)에 노출된 경우에 대한 1-D 모델을 보여주고 있다. 계산을 위하여 유효 확산 계수는 $K=D_a B \Omega / k T=1, k T=4.11 \times 10^{-21}$ Joule, $\Omega=5 \times 10^{-30} m^3 / \text{atom}$ 을 가정하였다. 이러한 집중하중을 가지는 해석모델은 주기적으로 열응력에 노출되는 구조물에 적용될 수 있다.



Fig. 4 A Rod with stresses at both ends.

Fig. 5는 제안된 1-D 해석 모델에 대하여 양단에 $\pm 400 \text{MPa}$ 의 응력이 가해지는 경우 무차원화된 격자 결함 (N_v/N_o)을 계산한 결과를 보여주고 있다. 초기 격자 결함 N_o 이 시간의 함수로서 재 분포되는 과정에서 초기값으로부터 막대의 양단을 중심으로 하여 최대 1.62, 최소 0.61 까지 증감하는 분포를 보여주고

있으며, 시간이 경과함에 따라 정상 상태의 선형분포로 수렴하기 위하여 점진적인 확산이 이루어지고 있음을 볼 수 있다.

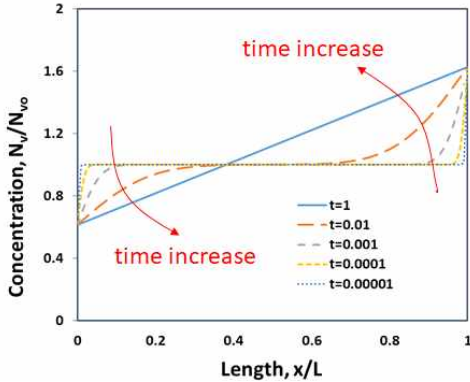


Fig. 5 Vacancy concentration on a rod with constant stresses ($\pm 400\text{MPa}$) at both ends.

Fig. 6은 Fig. 5에서 보여진 집중 하중에 의한 격자 결함의 분포가 정상 상태로 진행된 후에 하중의 제거를 통하여 격자 결함이 다시 환원되는 과정을 최초 격자결함 농도 변화이전대비 보여주고 있다. 이러한 격자 결함의 재 분포는 향후 응력이완이나 크리프 해석등과 같이 확산-구조를 연계시키는 경우에 유용하게 사용될 수 있다.

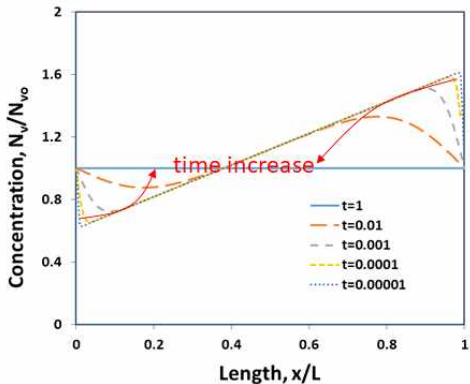


Fig. 6 Redistribution of vacancy concentration on a rod with constant stresses at both ends.

3.2. 양단에 변화하는 집중하중을 받은 막대에 유도되는 격자결함 분포

Fig. 7은 무응력 상태 상태하 막대에 대하여 양단에 일정 응력이 가해진 후 일정한 시간이 지나서 격자 결함의 분포가 정상상태에 도달한 후 다시 2차

응력이 다시 가해져 이에 상응하는 격자 결함의 재 분포가 이루어지는 경우를 위한 1-D 모델이다.



Fig. 7 A Rod with varying stresses at both ends.

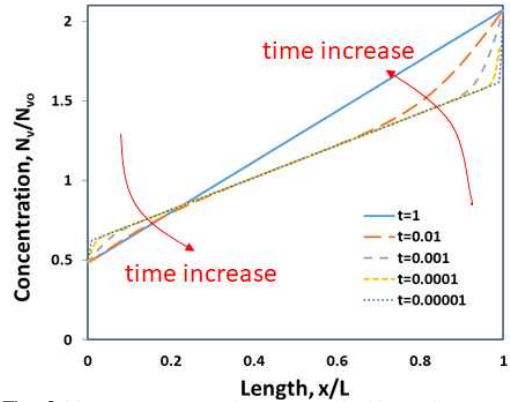


Fig. 8 Vacancy concentration on a rod with varying stresses ($\pm 400\text{MPa} \rightarrow \pm 600\text{MPa}$) at both ends.

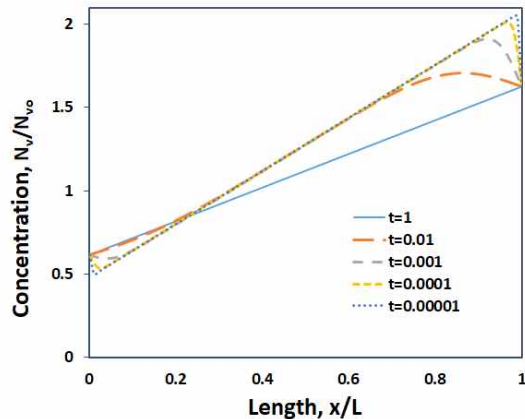


Fig. 9 Redistribution of vacancy concentration on a rod with varying stresses ($\pm 600\text{MPa} \rightarrow \pm 400\text{MPa}$) at both ends.

Fig. 8은 무응력 상태에서부터 시작한 1-D 막대에 대하여 양단에 400MPa의 응력이 가해진 후 유효 확산 계수 $K=D_a B_0/kT=1$ 에 대하여 일정 시간이 지나서 최대 2.07, 최소0.48를 가지는 정상 상태로 격자 결함이 분포가 된 후 ($t=0.00001$) 다시 600MPa의 응력 수준으로 변화가 되었을 때 최대 1.62, 최소0.61를 가지는 격자 결함의 재분포가 이루어지는 과정

참고문헌

을 시간의 함수로서 보여주고 있다. Fig. 9는 Fig. 6에서와 마찬가지로 응력이 반대방향으로 가해지는 경우 (600MPa에서 400MPa으로) 격자 결함이 재분포되는 과정을 본 연구에서 제안하는 일반해를 가지고 예측할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결론 및 토의

본 연구에서는 고온 환경하에서 금속 내에 형성된 응력으로 인한 격자 결함의 확산에 대한 수학적 모델 제시를 통하여 정량적으로 격자 결함의 농도를 계산하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 무응력 상태하 막대에 대하여 양단에 $\pm 400\text{MPa}$ 의 응력이 가해지는 막대에 대하여 초기 격자결함 대비 최대 1.62, 최소 0.61까지 격자결함의 증감이 예측되었으며, 적절한 응력이완에 의하여 재분포가 가능함을 관찰하였다.

2) 무응력 상태하 막대에 대하여 양단에 $\pm 400\text{MPa}$ 의 응력이 가해지는 막대에 대하여 다시 $\pm 600\text{MPa}$ 의 응력이 가해지는 경우 최대 2.07, 최소 0.48까지 격자결함의 재분포가 관찰되었다.

3) 상기 1), 2)의 결과는 소량의 격자 결함 생성만으로도 금속 시편의 기계적 거동이 충분히 지배될 수 있다는 Kohomen 가정과 잘 부합하고 있음을 보여주고 있다.

4) 본 연구에서 제시된 모델은 초기 응력에 대한 격자결함 분포를 성공적으로 계산하였으며, 확산-응력 연계 해석을 통해 향후 확장이 가능함을 보여주고 있다.

후기

본 연구는 산업기술평가관리원 우수기술연구센터사업 (10077292)의 일환으로 진행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

- 1) Korhonen, M.A., Borgesen, P., Tu, K.N. and Li, C.Y., "Effects of microstructure on the formation, shape, and motion of voids during electromigration in passivated copper interconnects", J. Appl. Phys. vol.73, p.3790, 1993.
- 2) M. Hauschildt, M. Gall, S. Thrasher, P. Justison, L. Michaelson, R. Hernandez, H. Kawasaki and P. Ho, "Statistical Analysis of Electromigration Lifetimes and Void Evolution for Cu Interconnects", MRS Symposium Proceedings, vol. 812, p.379, 2004.
- 3) Herring, C., "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid", J. Appl. Phys., vol. 21, p. 437, 1950.
- 4) Ashby, M.F., "A first report on deformation-mechanism maps", Acta Metallurgica vol. 20 p. 887, 1972.
- 5) Mohamed, F.A. and T.G. Langdon, "Deformation mechanism maps based on grain size", Met. Trans. vol.5 p. 2339, 1974.
- 6) Rzepka, S., Korhonen, M.A., Weber, E.R. and Li, C.-Y., "Three-Dimensional Finite Element Simulation of Electro and Stress Migration Effects in Interconnect Lines", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 473, p. 329, 1997.
- 7) Clement, J.J. and Thompson, C.V., "Modeling Electromigration-Induced Stress Evolution in Confined Metal Lines", J. Appl. Phys., vol. 78, no. 2, pp. 900-904, 1995.
- 8) Clement, J.J., "Reliability Analysis for Encapsulated Interconnect Lines Under DC and Pulsed DC Current Using a Continuum Electromigration Transport Model", J. Appl. Phys., vol. 82, no. 12, pp. 5991-6000, 1997.
- 9) Balluffi, R.W. and Granato, A.V., "Dislocations, Vacancies and Interstitials," in Dislocation in Solids, edited by F.N.R. Nabarro, pp. 1-133, 1979.
- 10) Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C., "Conduction of Heat in Solids", Clarendon, Oxford, 1947.