제9회 재료 · 물성 심포지엄
Proc. of the Ninth Conference on Materials and Material Properties
대한금속학회, 1996. 5. 23

DLC 박막의 기계적 성질 평가

안정훈, 박해석, 정증현, 이광렬*, 이상로**, 권동일
서울대학교 공과대학 재료공학부
*한국과학기술원 세라믹스 연구부
**한국기계연구원 박막기술그룹

Evaluation of Mechanical Properties of DLC Thin Films

Jeong-Hoon Ahn, Hae-Seok Park, Jeung-hyun Jeong,
Kwang-Ryeol Lee*, Sang Ro Lee** and Dongil Kwon
School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742
*ivision of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650
**Thin Film Process Group, Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010

ABSTRACT

Microindentation and scratch tests were used to evaluate the 'true' hardness of a DLC film and the interfacial adhesion strength in DLC/WC-Co systems. As the thin-film hardness cannot be measured directly in a microindentation test, we separated this from composite hardness influenced by the substrate. In partitioning of the contributions to the composite hardness from substrate and film, we used plastic-zone volume-law-of mixtures theory. To assess the elastic/plastic indentation stress fields, the spherical and cylindrical deformation types were applied to the substrate and film respectively. In the presence of a perfect interface, the deformation in the softer substrate was restricted by the harder film using interface-strain matching criterion so that the modified plastic zone radius of substrate at interface could be obtained. Additionally, in calculating the plastic-zone radii, we considered the virtual pressures which film and substrate support. On the other hands, in the presence of poor interface, the partial release of plastic-zone confinement in the softer substrate was considered by the interface parameter.

As the critical load measured by scratch test is affected by various parameters besides adhesion, it is difficult to express the critical loads measured in different systems as an interfacial adhesion. To assess the adhesion, firstly the deformations of bimaterials were analyzed by considering indentation, friction and residual strain fields. And then, a model for evaluating adhesion was established which introduced an energy description of film delamination. In this approach, the compressively deformed film in the region ahead of the sliding indenter was considered to reduce its elastic stored energy by delaminating and spalling from the substrate at critical load. In DLC/WC Co system, the interfacial adhesion strength evaluated by this model was constant regardless of film thickness and critical loads which are measured under different scratching speed.

1. 서 론

박막소재의 신뢰성 평가 및 개선을 위한 미세물성의 평가는 기존 경도시험법의 하중 및 운영 시스템을 응용, 보완한 미소경도시험법, 압입균열 시험법, 압입자 이동시험법 및 압입하중 변위 동시측정법 등을 통해 실시하고 있으나, 이에 대한 체계적인 분석이 미진하여 정량적인 데이터로 사용되기에는 어려움이 있다. 따라서, 본 논문에서는 다이아몬드와 유사한 성질, 즉 고경도, 내마모성, 낮은 마찰계수 및 전기절연성 등과 함께 우수한 광학적 특성을 지닌 다이아몬드상 카본(diamond like carbon: DLC)필름의 기계적 성질 중 경도값과 계면접합력을 미소경도시험법(microindentaton test) 및 압입자 이동시험법(scratch test)에 대한 미세역학적 분석을 통해 정량적으로 평가하고자 한다.

먼저 박막의 경도값을 평가하기 위해 간편용이하고 미세물성파악에 유리한 미소경도시험법을 이용하였다. 그러나, 일반적인 미소경도시험법의 하중범위에서는 박막고유의 경도값이 아닌 모재의 영향이 포함된 복합경도값이 측정되므로, 미소경도시험법으로 측정한 복합경도값으로부터 박막의 경도값을 분리해내야 한다. 한편, 이를 위해서는 압입자 아래의 응력상태, 계면특성 및 압입자와 박막표면 사이의 마찰 등에 대한 분석이 이루어져야 하므로, 처음에는 이와 같은 어려움을 피하기 위해 실험적인 접근법이 제안되었다[1,2]. 그리고, 압입자 아래의 응력을 FEM으로 분석하여 모재에 박막이 존재함으로써 생기는 경도값의 변화를 평가하는 방법[3]과 박막과 모재의 경도값이 각각 복합경도값에 기여하는 정도를 압입하중 지탱면적비[4] 및 소성역 부피 혼합율[5~6]로써 나누는 방법 등이 제안되었다. 이 중에서 소성역 부피 혼합율을 이용하는 방법은 박막균열을 통해 관찰되는 하중지탱면적비를 이용하는 방법에 비해 응용상의 제한이 적고 압입깊이에 따른 복합경도값의 변화를 보다 잘 예측할 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 탄소성 압입이론을 박막/모재 시스템에 적용하여 압입자 아래의 응력상태를 분석하고, 이를 기초로 소성역 부피 혼합율 이론을 이용하여 박막의 경도값을 평가하였다.

다음으로 박막의 계면접합력을 측정하는 방법으로는 압입하중을 증가시키면서 시편을 이동시킴으로써 계면분리를 발생시키는 압입자 이동시험법을 이용하였다. 이 방법은 압입균열시험법과 함께 매우 간편하고 거의 비파괴적이며 신속하게 결과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 압입균열시험법에 비해 계면분리의 실험적 관찰이 용이하다는 장점이 있다. 즉, 박막/모재 계의 계면분리가 발생하는 시점의 압입하중을 임계하중으로 정의하며, 이 임계하중값은 광학현미경에 의한 scratch track 관찰, 재료내부에서 결함이 생성될 때 발생하는 AE(acoustic emission) 및 마찰계수의 변화양상 관찰을 통해 쉽게 측정될 수 있다. 그러나, 이러한 임계하중은 계면접합력 외의 다양한 인자에 의해 영향을 받으므로[7], 계면접합력의 정량적인 기준으로 사용하기에는 어려움이 있다. 따라서 본 논문에서는 시편과 접촉하고 있는 압입자의 전방에 발생하는 응력과 변형율을 분석함으로써, 압입자 이동 시험법을 통해 측정된 임계하중값으로부터 계면분리시 축적된 탄성변형에너지를 구하여 계면접합력을 나타내었다[8,9].

2. 실 험

본 실험에서는 WC Co K20과 Si wafer를 모재로 사용하였다. WC-Co의 경우에는 증착면을 diamond grinder에서 연마한 후 3㎛ diamond paste로 연마하였고, Trichloroethylene, 아세톤, 메탄올 용액에서 10분간 초음파 세척을 한 후 에탄올 용액으로 세척하였다. 그리고 Si wafer의 경우에는 에탄올 용액으로만 세척하였고, DLC 박막의 증착은 PECVD를 이용하였으며 초기진공은 7×10^{-4}torr로 하였다.

DLC 박막의 경도값을 여러 복합경도값으로부터 구하기 위해 모재 및 박막두께를 달리하였다. 또한 계면접합력의 향상을 위해 증착전에 Ar plasma etching을 30분간 실시한 후 모재 표면온도를 약 100℃로 가열하였고, 증착초기에는 Ar과 CH_4의 조성을 서서히 변화시켰다.

증착시의 CH_4 압력은 0.3torr이며, 증착시간은 20, 30 및 45분으로 변화시켜 박막두께를 달리하였다. 그리고 박막두께는 α-step으로 5회 이상 측정하여 평균한 후 구하였고, 모재의 경도값 및 복합경도값은 Mitutoyo사의 MVK 53을 이용하여 Vickers 압입자로 측정하였다. 이때 압입하중은 10~1000g으로 변화시켰고, 압흔 대각선의 길이는 550배의 광학현미경으로 최소 6회 이상 측정하여 평균하였다.

한편, DLC 박막의 계면접합력을 평가하기 위한 실험으로는 DLC/WC-Co 계의 경우 다음과 같이 증착조건 및 박막두께를 변화시켰다. 먼저 박막/모재 계의 계면접합력에 변화를 주기 위해 Ar plasma etching time을 5, 15 및 30분으로 변화시키고, 증착시간은 30분으로 일정하게 하여 박막두께에 의한 영향을 배제하였다. 다음으로 증착시간을 15, 30 및 45분으로 하여 박막두께를 변화시키고, Ar plasma etching time은 15분으로 고정시켜 계면접합력을 일정하게 하였다. 이와 같이 증착조건과 박막두께를 달리한 시편에서의 임계하중값을 측정하기 위한 압입자 이동시험기로는 AE 검출기가 부착된 CSEM사의 REVETEST를 사용하여 3회 이상 측정 후 평균값을 구하였다. Ar plasma etching을 달리한 시편의 경우에 사용된 압입자의 끝 부분은 반경이 200μm이며, 하중부하속도는 100N/min로 고정시켰다. 한편 압입자의 이동속도는 5, 10, 15 및 20mm/min로 변화시켜 압입자의 이동속도에 따른 임계하중값을 측정하였다. 이와는 달리 박막두께를 달리한 시편의 경우에는 압입자 끝 부분의 반경을 200 및 800μm로 변화시켜 임계하중값을 달리하였으며, 하중부하속도는 100N/min, 압입자의 이동속도는 10mm/min로 고정시켰다. 그리고, 박막 증착시 생성된 잔류응력을 측정하기 위해 200μm 두께의 Si wafer 위에 박막을 증착시킨 후 곡률을 측정하였다.

3. 박막 경도값 환산

3. 1. 모델링

박막/모재 계에서 측정된 복합경도값으로부터 박막의 경도값을 분리해내기 위해 현재 주로 사용되고 있는 압입기구인 compression mechanism[10]에 기초를 둔 소성역 부피 혼합율 이론을 적용하였고, 박막과 모재에서의 소성역 부피를 구하기 위해 Hill의 소성이론[11]에 기초를 두고 있는 탄소성 압입이론을 적용하였다. 이것은 압입하중 증가에 따라 반구형태의 소성역이 확장한다는 실험적인 관찰을 이용한 compression mechanism과 재료내부의 구형 cavity에서 외벽에 가해지는 압력이 증가할 경우 셀 형태의 소성역이 확장한다는 이론적 분석이 유사하기 때문이다. 그러나, 실제 압입시에는 이러한 분석과 달리 표면이 존재함으로써 생기는 변형상의 제한 감소와 함께 계면에 의한 영향을 고려해야 한다.

그러므로, 본 모델링에서는 박막/모재 계의 변형양상을 분석하기 위해 먼저 모재와 박막을 각각 단일소재로 간주하여 기본적인 응력분석을 한 후 모재와 박막이 접함으로써 생기는 변화를 고려하였다.

모재의 경우에는 표면효과가 나타나지 않으므로 구형형태의 변형양상을 적용하였다. 그리고 일정한 압력이 cavity 외벽에 작용하며 재료의 가공경화는 없고, 재료외부의 두께는 무한대이며 압입에 의한 압흔 주위의 재료상승은 경질박막에 의해 제한된다고 가정하였다. 따라서 von Mises 항복조건을 적용하면, Lamé에 의한 탄성응력장 및 소성역에서의 평형방정식으로부터 모재의 응력장은 다음과 같이 된다[11].

$$\sigma_r^s = -\frac{2Y_s}{3}\frac{b_s^3}{r^3} \qquad \sigma_\theta^s = \sigma_\phi^s = \frac{Y_s}{3}\frac{b_s^3}{r^3} \qquad \text{for } r \geq b_s \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$\sigma_r^s = -\frac{2Y_s}{3} - 2Y_s \ln\frac{b_s}{r} \qquad \sigma_\theta^s = \sigma_\phi^s = \frac{Y_s}{3} - 2Y_s \ln\frac{b_s}{r} \qquad \text{for } a_c^s \leq r \leq b_s \quad \cdots\cdots (2)$$

Y_s: 모재의 항복응력 b_s: 모재의 소성역 반경 a_c^s: 모재에서의 cavity 반경

이때, 재료의 경도값을 압입자 직하의 평균압력과 같다고 할 수 있다. 즉, $r=a_c^s$에서 $\sigma_r=-H_s$이

므로, 식 (2)로부터 소성역의 반경 및 항복응력과 경도값은 다음과 같은 관계를 가지게 된다.

$$\frac{H_s}{Y_s} = \frac{2}{3} + 2\ln\frac{b_s}{a_c^s} \qquad H_s: \text{모재의 경도값} \quad \cdots\cdots (3)$$

한편, 소성역 반경의 증가량(db_s)에 대한 cavity 반경의 증가량의 비(da_c^s)는 compressibility relation을 만족할 경우 다음과 같이 된다.

$$\frac{da_c^s}{db_s} = \frac{Y_s}{E_s}\left\{3(1-\nu_s)\frac{b_s^2}{a_c^{s2}} - 2(1-2\nu_s)\frac{a_c^s}{b_s}\right\} \quad \cdots\cdots (4)$$

E_s: 모재의 탄성계수 $\qquad \nu_s$: 모재의 Poisson 비

따라서, b_s/a_c^s는 일정하므로 식 (4)로부터 모재의 소성역 반경은 다음과 같이 된다.

$$\frac{b_s}{a_c^s} = \left\{\frac{E_s/Y_s + 2(1-2\nu_s)}{3(1-\nu_s)}\right\}^{1/3} \quad \cdots\cdots (5)$$

다음으로 박막의 경우에는 표면효과에 의한 변형상의 제한감소와 함께 주로 반지름 방향의 변형에 의해 소성역이 확장할 것이라는 점을 고려하여 실린더 형태의 변형을 적용하였다. 모재의 경우와 같은 가정을 하고, z축 방향의 변형은 없다고 가정할 수 있는데, 이것은 압흔 주위의 재료상승이 경질박막의 경우 거의 없기 때문이다. 따라서 von Mises 항복조건을 적용하면, 탄성응력장에서의 u=Ar+B/r(u: 반지름 방향의 변위)라는 관계 및 소성역에서의 평형방정식으로부터 박막의 응력장은 다음과 같이 된다[11].

$$\sigma_r^f = -\frac{Y_f}{\sqrt{3}}\frac{b_f^2}{r^2} \quad \sigma_\theta^f = \frac{Y_f}{\sqrt{3}}\frac{b_f^2}{r^2} \quad \sigma_z^f = 0 \qquad \text{for } r \geq b_f \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\sigma_r^f = -\frac{Y_f}{\sqrt{3}} - \frac{2Y_f}{\sqrt{3}}\ln\frac{b_f}{r} \quad \sigma_\theta^f = \frac{Y_f}{\sqrt{3}} - \frac{2Y_f}{\sqrt{3}}\ln\frac{b_f}{r} \quad \sigma_z^f = 0 \quad \text{for } a_c^f \leq r \leq b_f \quad \cdots\cdots (7)$$

Y_f: 박막의 항복응력 $\quad b_f$: 박막의 소성역 반경 $\quad a_c^f$: 박막에서의 cavity 반경

모재의 경우와 같은 과정으로부터 다음의 관계식들을 얻을 수 있다.

$$\frac{H_f}{Y_f} = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{2}{\sqrt{3}}\ln\frac{b_f}{a_c^f} \qquad H_f: \text{박막의 경도값} \quad \cdots\cdots (8)$$

$$\frac{da_c^f}{db_f} = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{Y_f}{E_f}\left\{\frac{5-4\nu_f}{2}\frac{b_f}{a_c^f} - \frac{3(1-2\nu_f)}{2}\frac{a_c^f}{b_f}\right\} \quad \cdots\cdots (9)$$

E_f: 박막의 탄성계수 $\qquad \nu_f$: 박막의 Poisson 비

$$\frac{b_f}{a_c^f} = \left\{\frac{\sqrt{3}\,E_f/Y_f + 3(1-2\nu_f)}{(5-4\nu_f)}\right\}^{1/2} \quad \cdots\cdots (10)$$

이상과 같은 이론적 분석을 탄소성 압입이론에 적용하기 위해 모재와 박막에서의 cavity를 결정해 주어야 한다. 먼저, 압입시 발생하는 압입흔적의 부피와 소성역 부피가 비례한다는 실험적인 관찰과 위에서 설명한 이론적 분석에서 cavity의 부피와 소성역의 부피가 비례한다는 사실로부터 식 (11)과 같이 압입에 의해 생긴 압흔의 부피와 cavity의 부피가 같다고 가정할 수 있다[12]. 이때 압흔의 부피 계산시에는 Vickers 압입자를 적용하였다.

$$\frac{1}{3}\frac{D^2}{2}\cdot d = \frac{2\pi}{3}a_c^{s3} = \pi a_c^{f2} t \quad \cdots\cdots (11)$$

$$D = 2\sqrt{2}\tan\phi \cdot d$$

D: 압흔 대각선의 길이 $\quad$ d: 압입깊이

ϕ: 압입자 면각의 반 $\quad$ t: 박막두께

따라서, 모재와 박막의 cavity 반경은 다음과 같이 압입깊이로부터 구해질 수 있다.

$$a_c^s = [(2\tan^2\phi/\pi)]^{1/3}\cdot d \qquad a_c^f = 2\tan\phi/\sqrt{3\pi t}\cdot d^{2/3} \quad \cdots\cdots (12)$$

박막/모재 계에서 계면접합이 좋을 경우 연질모재의 변형은 그림 1에서와 같이 경질박막에 의해 제한받게 되고, 이러한 제한 정도는 식 (13)과 같이 박막과 모재에서의 변형률이 계면에서 일치해야 한다는 조건으로부터 결정되어질 수 있다. 이때, 식 (1)과 (6), 즉 모재와 박막의 탄성응력장으로부터 반지름 방향의 탄성변형율을 구하여 식 (13)에 대입하면, 계면에서의 제한된 모재의 소성역 반경(b_s^*)을 구할 수 있다.

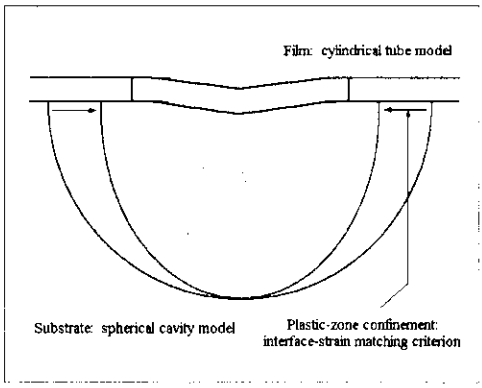

Fig. 1. Plastic-zone morphology in case of hard film on soft substrate.

$$\varepsilon^s_{r=b_s} = \varepsilon^f_{r=b_s^*} \quad \text{for } r \geq b_f \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

$$b_s^{*2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{(1+\nu_f)}{(1+\nu_s)}\frac{E_s}{E_f}\frac{Y_f}{Y_s}b_f^2 \quad \cdots\cdots (14)$$

계면접합에 의해 제한된 모재의 소성역과 박막의 소성역을 타원형 및 실린더 형태로 가정하고, 압입혼적에 의한 부피변화는 주위의 탄성영역에 의해 수용되므로 소성역의 부피에는 영향을 미치지 않는다고 가정하면 각각의 소성역 부피는 다음과 같이 된다.

$$V_s^* \approx \frac{2\pi}{3} b_s^{*2} b_s \qquad V_f \approx \pi b_f^2 t \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (15)$$

한편, 단일소재로 간주했을 경우의 모재와 박막에 해당하는 소성역 반경은 식 (3)과 (8)에 의하여 각각의 경도값 및 항복응력과의 관계가 이루어지는데, 박막/모재 계에서는 H_s와 H_f 대신에 실제 작용하는 압력, $V_s^*H_s/V^*$와 V_fH_f/V^*를 대입하여야 한다. 따라서 압입시 발생하는 모재와 박막에서의 소성역 반경은 다음과 같이 변하게 된다.

$$\frac{V_s^*}{V^*} = \frac{KY_fb_s/Y_s}{t+KY_fb_s/Y_s} \qquad \frac{V_f}{V^*} = \frac{t}{t+KY_fb_s/Y_s} \quad \cdots\cdots (16)$$

$$V^* = V_f + V_s^* \qquad K = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{(1+\nu_f)}{(1+\nu_s)}\frac{E_s}{E_f}$$

$$b_s = a_c^s \exp\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{H_s}{Y_s}\frac{KY_fb_s/Y_s}{t+KY_fb_s/Y_s} - \frac{2}{3}\right)\right\}$$

$$b_f = a_c^f \exp\left\{\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{H_f}{Y_f}\frac{t}{t+KY_fb_s/Y_s} - \frac{1}{\sqrt{3}}\right)\right\} \quad \cdots\cdots (17)$$

이와 같이 계면접합이 완벽할 경우 제한된 모재의 소성역 부피와 박막의 소성역 부피를 식 (14) 및 (17)로부터 구하여 소성역 부피 혼합율 이론에 적용함으로써, 박막의 경도값을 복합경도값(H_c)으로부터 구할 수 있게 된다.

$$H_c = \frac{V_f}{V^*}H_f + \frac{V_s^*}{V^*}H_s \quad \cdots\cdots (18)$$

지금까지는 계면접합이 완벽하여 박막과 모재의 변형율이 계면에서 일치한다는 가정을 두고 연질모재에서의 소성역을 제한하였다. 그러나, 박막/모재 계에서 계면접합이 나쁠 경우에는 압입하중에 의해 계면분리가 발생하게 되며, 이러한 계면분리가 발생할 경우 계면접합에 의해 제한된 모재의 소성역 반경은 어느 정도 확장하게 된다. 따라서, 계면분리에 의한 모재의 소성역 제한의 부분적인 감소를 의미하는 계면상수, κ를 도입하였고, 이에 계면에서의 모재의 소성역 반경은 b_s^*가 아닌 κb_s^*가 된다. 이때, 계면상수는 박막과 모재의 압입하중에 따른 변형정도의 차이 및 계면접합력에 의존하게 된다.

$$H_c = \frac{V_f}{V^*}H_f + \frac{V_s^*}{V^*}\kappa^2 H_s \qquad V^* = V_f + \kappa^2 V_s^* \quad \cdots\cdots (19)$$

3. 2. 실험결과 및 고찰

DLC 박막의 경도값을 복합경도값으로부터 분리해내기 위하여 먼저 압입깊이에 따른 모재의 경도값 및 복합경도값을 Vickers 압입자로 생성시킨 압흔 대각선 길이를 측정함으로써 다음과 같이 구하였다.

$$H_V = 2\cos 22^\circ \frac{L}{D^2} \ (kg/mm^2) \quad for \ \phi = 68^\circ \quad \cdots\cdots (20)$$

미소경도시험의 하중범위에서는 압입깊이가 감소함에 따라 경도값이 지수적으로 증가하는 양상을 보이므로, 식 (21)의 Meyer의 관계식[13]으로 모재의 경도값을 나타낼 수 있다.

$$H = q\,d^{m-2} \qquad q: \text{재료상수} \quad m: \text{ISE 지수} \quad \cdots\cdots (21)$$

$$\text{WC Co: } H_s = 1763\ d^{1.982-2} \quad for\ d \geq 2.559\mu m$$

$$H_s = 2318\ d^{1.687-2} \quad for\ d \leq 2.559\mu m$$

$$\text{Si: } H_s = 1606\ d^{1.666-2} \quad for\ d \leq 5\mu m \quad \cdots\cdots (22)$$

그리고 WC-Co와 Si 위에 증착한 DLC 박막두께는 증착시간이 20, 30 및 45분인 경우에 각각 1.02, 1.42 및 1.89㎛이며, 이러한 박막/모재 계에서 측정된 복합경도값 및 식 (22)에서 구해지는 압입깊이에 따른 모재의 경도값을 계면분리가 발생하지 않는 경우의 모델링에 적용하여 박막의 경도값을 구하였다. 이때, WC-Co 및 Si의 탄성계수와 Poisson의 비는 각각 607.6GPa, 0.22 및 113GPa, 0.42로 두고, DLC 박막의 경우에는 200GPa, 0.25로 가정하였다.

먼저 WC-Co에 서로 다른 두께의 DLC 박막을 입힌 경우에 대해 복합경도값 및 모재의 경도값과 이들로부터 계산된 박막의 경도값을 그림 2에 나타내었다. 이때, 압입깊이에 따른 모재와 박막의 경도값 변화를 fitting을 통해서 점선 및 실선으로 나타내었다. 그림 2에서 박막두께가 서로 다른 경우 측정되는 복합경도값은 박막두께가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이나, 복합경도값으로부터 계산된 박막의 경도값은 박막두께에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있다. 따라서, DLC 박막의 경도값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_f = 3584 \cdot d^{1.649-2} \quad \cdots\cdots (23)$$

DLC/Si 계의 경우에 측정된 복합경도값 및 모재의 경도값과 이들로부터 계산된 박막의 경도값을 그림 3에 나타내었다. 마찬가지로 박막두께가 증가함에 따라 측정된 복합경도값은 증가하는 경향을 보이고 있으나, 복합경도값으로부터 계산된 박막의 경도값은 박막두께에 상관없이 일정하며 다음과 같다.

$$H_f = 2239 \cdot d^{1.578-2} \quad \cdots\cdots (24)$$

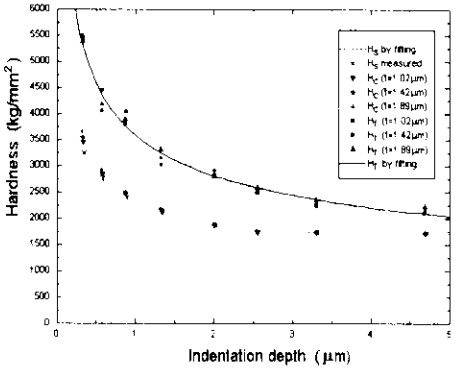

Fig. 2. H_f calculation from H_c, H_s and t in DLC/WC-Co systems.

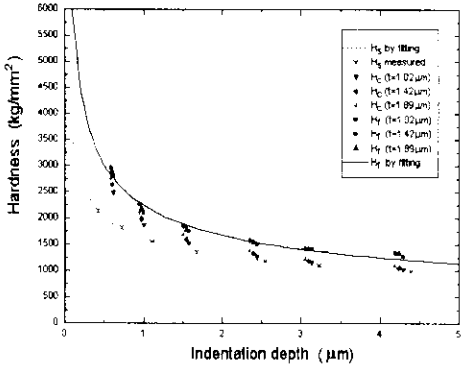

Fig. 3 H_f calculation from H_c, H_s and t in DLC/Si systems.

그림 2와 3의 DLC/WC-Co 및 DLC/Si 계에서 계산된 DLC 박막의 경도값이 차이를 보이는 것은 계면접합력 차이 때문이다. 즉 DLC/Si 계의 경우 낮은 계면접합력으로 인해 압입시 계면분리가 발생하고, 이러한 계면분리에 의해서 연질모재에서의 소성역 제한이 감소하기 때문이다. 따라서, 계면상수, κ를 도입하여 보정할 수 있고, 이 상수는 DLC/WC-Co 계에서의 박막경도값, 즉 식 (23)을 이용하여 구하였으며 그림 4에 나타내었다.

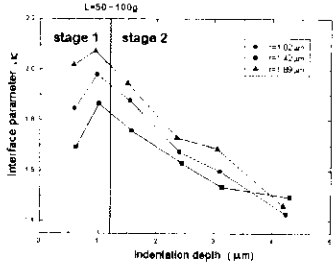

Fig. 4. Interface parameter(κ) in DLC/Si systems.

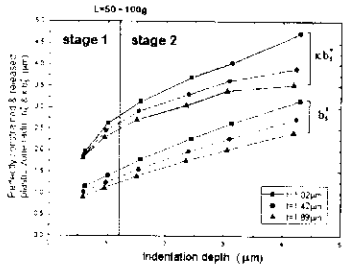

Fig. 5. b_s^* and κb_s^* in DLC/Si systems.

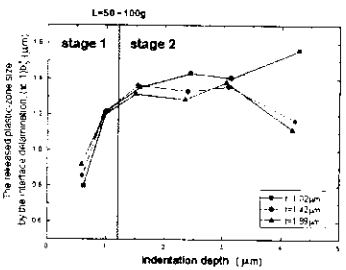

Fig. 6. $(\kappa-1)b_s^*$ in DLC/Si systems.

계면상수, κ는 제한된 모재의 소성역 반경(b_s^*)에 대한 계면분리에 의해 확장된 모재의 소성역 반경(κb_s^*)의 비를 의미한다. 이 상수는 그림 4에서 보는 바와 같이 압입하중 50g 이하에서는 압입하중이 증가함에 따라 증가하나, 압입하중 50g 이상에서는 감소하는 경향을 보이게 된다. 그러나, 이러한 계면상수의 압입하중에 따른 경향은 압입하중 50~100g 사이에서 변화할 것으로 생각되며, 이에 압입하중이 작은 경우를 단계 1, 압입하중이 큰 경우를 단계 2로 하였다. 그리고, 이러한 경향은 그림 5에서와 같이 단계 1에서는 압입하중 증가에 따른 b_s^*의 확장속도보다 κb_s^*의 확장속도가 크기 때문이고, 단계 2에서는 b_s^*의 확장속도는 거의 변하지 않는 반면 κb_s^*가 확장하는 속도는 감소하기 때문이다. 한편, 계면분리에 의해 모재의 소성역 반경이 확장되는 정도, $(\kappa-1)b_s^*$를 그림 6에 나타내었다. 이 그림에서와 같이 $(\kappa-1)b_s^*$는 단계 1에서는 압입하중이 증가함에 따라 증가하고, 단계 2에서는 거의 일정함을 알 수 있다.

그림 7과 8에서 $r=\kappa b_s^*$인 지점에서의 박막과 모재에서의 반지름 방향의 응력상태를 살펴보면, 단계 1의 경우 박막과 모재에서의 응력이 압입하중이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있으나, 단계 2에서는 거의 일정함을 알 수 있다. 한편, 비교적 큰 압입하중에서 계면분리가 안정되게 진행할 때에는, 박막/모재 계의 계면접합력 크기에 의해 계면균열 끝부분의 응력상태가 결정된다고 볼 수 있다. 따라서, 비교적 큰 하중에서 일정한 응력상태는 계면접합력을 상호 · 비교하는 척도로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

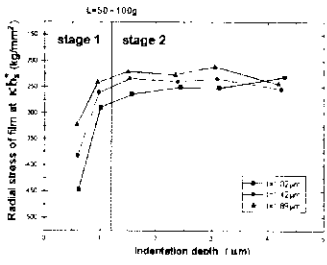

Fig. 7. Radial stresses at κb_s^* in DLC films.

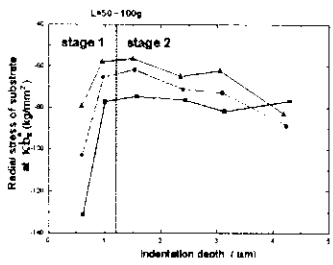

Fig. 8. Radial stresses at κb_s^* in Si substrates.

4. 박막과 모재의 계면접합력 환산

4. 1. 모델링

압입자 이동시험시 박막과 모재의 계면분리현상이 발생할 때에 해당하는 하중을 임계하중(critical load)으로 정의하여 이 값을 통해 계면접합력의 정성적 비교를 하고 있다. 이러한 임계하중에서의 계면분리현상은 압입자 이동시험시 압축응력이 가장 크게 발생하는 압입자 전방의 박막과 모재의 계면에서 발생하는데, 이 현상을 바탕으로하여 임계하중으로부터 계면접합력으로의 환산을 다음과 같이 하였다.

먼저, 구형의 압입자로 하중을 가할 때 압입자 전방의 모재에서 발생하는 응력과 변형률을 경질모재를 압입하는 경우에 발생하는 blister 응력의 영향을 고려한 탄성응력, 압입자의 이동에 의해 발생하는 마찰응력 그리고 박막내에 존재하는 잔류응력에 의한 변형률을 함께 고려하여 분석한 후, 이를 통해 모재와 계면접합상태를 이루고 있는 박막의 변형률로 환산하였다. 이러한 분석을 바탕으로 박막에 축적된 탄성변형에너지를 구하여 이 값이 임계값에 도달했을 때 박막과 모재의 계면분리현상과 깨짐현상이 발생한다는 Griffith의 에너지 수지개념을 통해[8,9] 박막과 모재의 계면접합력을 평가하였다.

먼저 수직하중에 의해 발생하는 응력을 살펴보면, 박막이 모재보다 경질인 경우에 박막은 압입자에 의해 가해지는 압입하중을 모재에 전달하는 역할을 하므로, 압입하중 L이 가해질 때 압입자와 시편의 접촉반경 a에서 발생하는 응력은 다음과 같다.

$$\sigma_{xx} = \frac{L}{2\pi a^2}(1-2\nu_s) \qquad \sigma_{yy} = -\frac{L}{2\pi a^2}(1-2\nu_s) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (25)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

위의 식에서 x축의 방향은 압입자의 이동 방향과 평행하며 y축의 방향은 시편의 표면에서 x축과 수직한 방향을 나타낸다. 그러나, 식 (26)과 같은 응력해석은 탄성해에 바탕을 두고 있으므로 모재에서 소성변형이 심하게 발생하는 경우에는 잘 맞지 않게 된다. 따라서, 소성변형에 의해 탄성역에서 발생하는 응력을 Yoffe에 의한 blister 응력장을 이용하여[14] 보정하면 다음과 같다.

$$\sigma_{xx} = \frac{L}{2\pi a^2}(1-2\nu_s) - \frac{B}{a^3}4(2-\nu_s) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (26)$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{L}{2\pi a^2}(1-2\nu_s) + \frac{B}{a^3}4(1-2\nu_s)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

위의 식에서 B는 blister 응력장의 세기를 결정하는 상수로서 소성변형역의 크기에 의해 결정된다.

두 번째로, 압입자 이동시험에서 발생하는 응력은 위의 압입하중에 의한 응력외에 마찰에 의한 응력도 함께 발생하는데 이는 Hamilton과 Goodman에 의한 응력해석을 통해[15]구할 수 있다. 따라서, 식 (26)의 응력에 이러한 영향을 고려하여 압입자의 전방에 발생하는 총 응력을 구해보면 다음과 같다.

$$\sigma_{xx,eff} = \frac{L}{2\pi a^2}\left[(1-2\nu_s) - (4+\nu_s)\frac{3\pi\mu}{8}\right] - \frac{B}{a^3}4(2-\nu_s) \quad \cdots\cdots (27)$$

$$\sigma_{yy,eff} = -\frac{L}{2\pi a^2}\left[(1-2\nu_s) + \frac{9\pi\nu_s\mu}{8}\right] + \frac{B}{a^3}4(1-2\nu_s)$$

$$\sigma_{zz,eff} = \sigma_{xy,eff} = \sigma_{yz,eff} = \sigma_{zx,eff} = 0$$

위 식에서 마찰의 영향을 고려했을 때 압입자의 전방에 보다 큰 압축응력이 부가됨을 알 수 있다.

이러한 응력분석을 바탕으로 다음과 같은 가정을 통해 압입자 전방의 박막에서 발생하는 변형률을 평가할 수 있는데, 먼저 박막과 모재의 계면접합이 유지되는 경우에 계면에서 박막과 모재의 변형률은 일치한다는 것이다. 이는 이러한 조건이 만족되지 않는다면 계면에서 박막과 모재의 변형률이 불일치되어 계면접합이 이루어지지 않을 것이기 때문이고, 다음으로 박막이 충분히 얇아 두께에 따른 변형률의 변화를 무시할 수 있다는 것이다. 따라서, 모재 표면의 응력분석을 바탕으로 박막과 모재의 계면에서 발생하는 변형률을 식 (28)과 같다.

$$\varepsilon_{xx,eff} = \frac{1}{E_s}[\sigma_{xx,eff} - \nu_s \sigma_{yy,eff}]$$

$$= \frac{1}{E_s}\left[\frac{L}{2\pi a^2}(1+\nu_s)\left[(1-2\nu_s) - (4-3\nu_s)\frac{3\pi\mu}{8}\right] - \frac{B}{a^3}8(1-\nu_s)(1+\nu_s)\right] \quad \cdots\cdots (28)$$

$$\varepsilon_{yy,eff} = \frac{1}{E_s}[\sigma_{yy,eff} - \nu_s \sigma_{xx,eff}]$$

$$= \frac{1}{E_s}\left[-\frac{L}{2\pi a^2}(1+\nu_s)\left[(1-2\nu_s) - \frac{3\pi\mu\nu_s}{8}\right] + \frac{B}{a^3}4(1-\nu_s)(1+\nu_s)\right]$$

이러한 변형률 외에 z방향의 변형률도 존재하게 되지만, z방향의 모재의 변형은 박막의 변형을 유발하지는 못하므로 x와 y방향의 변형률만 고려하면 된다.

위의 식 (28)을 이용하여 박막의 단위체적당 축적되는 탄성변형에너지를 구할 수 있는데, 이때 한가지 고려해야 할 점은 박막내에 존재하는 잔류응력에 의한 영향이다. 즉, 박막은 모재의 변형에 의해 변형되기 전에 박막내에 존재하는 잔류응력에 의해 탄성변형에너지가 축적되어 있는 상태이므로 이러한 영향을 식 (28)에서 계산한 변형률에 잔류응력에 의한 biaxial 변형률을 중첩하여야 한다. 따라서 박막내에 축적된 탄성변형에너지를 다음과 같이 평가할 수 있다.

$$U_{elastic} = \frac{E_f}{2}\left[\left(\varepsilon_{xx,eff}^{tot}\right)^2 + \left(\varepsilon_{yy,eff}^{tot}\right)^2\right] = \frac{E_f}{2}\Sigma\varepsilon^2 \quad \cdots\cdots (29)$$

$$\varepsilon_{xx,eff}^{tot} = \varepsilon_{xx,eff} + \varepsilon_{res} \qquad \varepsilon_{yy,eff}^{tot} = \varepsilon_{yy,eff} + \varepsilon_{res}$$

이와 같이 박막내에 축적된 탄성변형에너지는 압입하중에 의해 증가하며, 임계값에 도달했을 때 이러한 탄성변형에너지가 방출되면서 박막과 모재의 계면분리현상이 발생하게 된다. 만일, 압입자 전방에서 박막과 모재의 계면분리현상이 반경 c인 반원영역에서 발생하였다고 하면 이때 박막에 축적된 총에너지는 다음과 같을 것이다.

U = 탄성변형에너지 - delamination에 의한 계면에너지 - spallation에 의한 계면에너지

$$= \frac{E_f}{2}\Sigma\varepsilon^2 \cdot \frac{\pi c^2}{2} \cdot t - W \cdot \frac{\pi c^2}{2} - 2(\pi+2)\, c\, \gamma_f \cdot t \quad \cdots\cdots (30)$$

$W = \gamma_s + \gamma_f - \gamma_{sf}$, γ_s, γ_f: 모재와 박막의 표면에너지, γ_{sf}: 계면에너지

t: 박막의 두께

위 식에서 W는 열역학적인 관점에서의 계면접합력을 나타내고 있다. 실제로 계면에서 분리현상이 발생하여 균열이 생성되었다고 하면, 균열첨단에서의 박막과 모재의 소성변형에 소모된 일도 함께 고려해야 하나 모재와 박막이 경질의 재료인 경우에는 이러한 영향이 상당히 작을 것이고 계면분리현상도 brittle fracture를 나타내므로 이러한 영향을 무시할 수 있을 것이다.

이때, 계면분리영역이 dc만큼 성장할 때 풀리는 박막에 축적된 탄성변형에너지가 계면분리영역의 성장에 필요한 모든 에너지를 공급하기에 충분하다면 균열성장이 일어날 것이고, 만일 충분하지 못하다면 하중을 증가시켜야 할 것이다. 이러한 조건을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial U}{\partial c} = \frac{E_f}{2}\Sigma\varepsilon^2 \cdot \pi c \cdot t - W \cdot \pi c - 2(\pi+2)\gamma_f \cdot t = 0 \quad \cdots\cdots (31)$$

위의 식을 통해 최종적으로 W를 구해보면 다음과 같다.

$$W = \frac{E_f}{2}\Sigma\varepsilon^2 \cdot t - \frac{2(\pi+2)}{\pi}\frac{\gamma_f}{c}t \quad \cdots\cdots (32)$$

이 때, γ_f/c의 값은 계면접합력이 일정한 계에서 박막의 두께를 달리하며 평가한 단위체적당 축적된 탄성변형에너지를 다음과 같이 수식화함으로써 구할 수 있다.

$$\frac{E_f}{2}\Sigma\varepsilon^2 = \frac{W}{t} + \frac{2(\pi+2)}{\pi}\frac{\gamma_f}{c} \quad \cdots\cdots (32)$$

즉, 박막두께의 역수(1/t)에 따른 단위체적당 탄성변형에너지를 plot하였을 때 나오는 직선을 통해 기울기를 평가함으로써 γ_f/c와 계면접합력을 평가할 수 있는 것이다.

4. 2. 실험 결과 및 고찰

Plasma etching 시간을 5, 15, 30분으로 변화시킨 후, DLC 박막을 WC-Co 모재 위에 30 분 동안 증착한 시편에서, 그 각각에 대해 압입자의 이동 속도를 5, 10, 15, 20 mm/min로 변화시켜 가며 측정한 임계하중을 그림 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 etching 시간이 증가함에 따라 임계하중은 증가하고 있고, etching 시간이 일정한 시편에서는 압입자 이동속도가 증가함에 따라 임계하중은 감소하고 있다. 그림 10는 plasma etching 시간을 15분으로 일정하게 한 후, 증착시간을 15, 30, 45분으로 변화시켜 박막을 증착한 시편에 대해 압입자 끝의 반경을 200, 800μm로 변화시키며 측정한 임계하중을 나타내고 있다. 박막의 두께가 증가함에 따라 잔류응력에 의한 탄성변형에너지가 증가하여 임계하중이 감소하고 있으며 압입자 끝의 반경이 증가함에 따라 임계하중은 증가하는 양상을 보이고 있다.

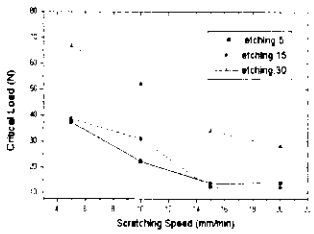

Fig. 9. Variation in the critical load as a function of scratching speed.

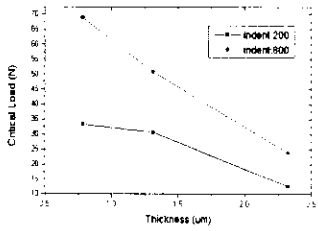

Fig. 10. Variation in the critical load as a function of film thickness.

박막의 두께 증가에 따라 측정한 임계하중과 시편과 압입자 사이에 발생하는 마찰계수를 바탕으로 박막내에 축적된 탄성변형에너지를 구해보면 그림 11과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 박막의 두께 증가에 따라 탄성변형에너지도 증가하고 있는데, 이는 박막내에 축적된 탄성변형에너지가 방출되면서 박막과 모재의 delamination뿐만 아니라 박막의 spallation에 의한 계면도 생성되기 때문이다. 즉, Spallation에 의해 생성되는 계면은 박막의 두께가 증가함에 따라 커지므로 그림과 같이 두께 증가에 따라 탄성변형에너지도 증가하고 있는 것이다. 압입자 끝의 반경이 200μm일 때 평가한 탄성변형에너지를 바탕으로 linear plot을 하면 편차가 매우 적은 일직선이 나오는데, 이를 통해 박막 두께가 0.78, 1.31, 2.32μm일 때의 계면접합력을 평가하면 17.87, 17.81, 17.90J/m^{2}으로 두께에 상관없이 거의 일정하게 나온다. 이와 같이 압입자 끝의 반경이 200μm일 때 평가한 계면접합력과 압입자 끝의 반경이 800μm일 때 평가한 계면접합력을 그림 12에 나타내었다.

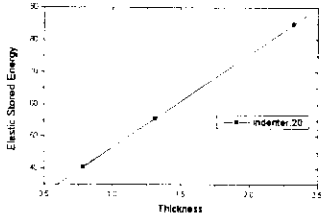

Fig. 11. Plot of film thickness vs. elastic stored energy in film.

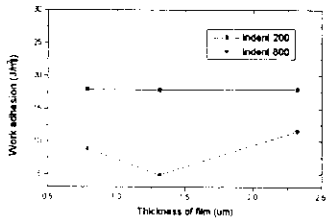

Fig. 12. Variation in the work of adhesion as a function of film thickness.

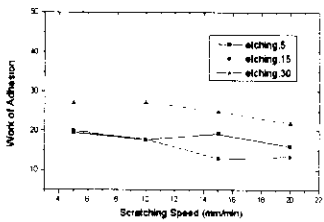

Fig. 13. Variation in the work of adhesion as a function of scratching speed.

압입자 끝의 반경이 800μm인 경우에 박막의 두께가 0.78, 1.31, 2.32μm일 때의 계면접합력은 8.81, 4.85, 11.52J/m^{2}으로 200μm인 경우와 상당히 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 계면분리현상이 발생할 때의 임계하중 측정을 고려하면 알수 있는데, 압입자 끝의 반경이 200μm인 경우에는 압입자의 전방에서 계면분리현상이 발생하나 800μm인 경우에는 압입자의 전방이 아닌 scratch track의 옆부분에서 박막이 깨지는 현상이 지배적으로 발생하였으므로 임계하중의 측정이 곤란하였기 때문이다.

Plasma etching 시간이 일정한 시편에서 압입자의 이동속도를 달리하며 측정한 임계하중은 그림 9에서와 같이 큰 차이를 나타내고 있지만 계면접합력으로 환산한 값은 그림 13에서처럼 일정하게 나옴을 알 수 있다. Etching 시간이 5, 15, 30분일 때의 계면접합력은 18.55, 18.93, 27.17J/m^{2}으로 평가되어 etching시간이 증가함에 따라 계면접합력이 향상됨을 알 수 있었다. 압입자의 이동속도가 5, 10, 15mm/min일 때 평가한 계면접합력은 임계하중의 큰 차이에도 불구하고 일정하게 평가되고 있지만, 이동속도가 증가하여 20mm/min일 때에는 그 값이 차이가 나고 있는데 이는 압입자의 이동속도가 증가함에 따라 박막과 압입자 사이에 마모현상이 발생하여 정확한 탄성변형에너지의 측정이 어렵기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

1. 미소경도시험으로 측정된 박막/모재 계의 복합경도값으로부터 박막의 경도값을 분리해내기 위해 소성역 부피 혼합율 모델을 적용하였다. 그리고, 박막과 모재에서의 소성역 부피를 구하기 위해 먼저 모재의 경우에는 구형변형, 박막의 경우에는 실린더변형을 적용하여 기본적인 응력분석을 하였다. 다음으로, 박막/모재 계에서 계면접합이 완벽할 경우 박막과 모재의 계면에서의 변형률이 일치해야 한다는 조건을 이용하여 연질모재에서의 변형을 제한시켰고, 박막과 모재가 받는 실질적인 압력을 고려하여 기본적인 응력분석에서의 소성역 반경을 보정하였다.

한편, 계면접합이 나쁠 경우에 발생하는 압입시의 계면분리에 의한 연질모재에서의 소성역 제한감소를 계면상수, κ를 이용하여 보정하였다.

$$H_c = \frac{V_f}{V^*} H_f + \frac{V_s^*}{V^*} \kappa^2 H_s \qquad V^* = V_f + \kappa^2 V_s^*$$

$$V_s^* \approx \frac{2\pi}{3} b_s^{*2} b_s \qquad V_f \approx \pi b_f^2 t$$

$$b_s = a_c^s \exp\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{H_s}{Y_s}\frac{KY_f b_s/Y_s}{t+KY_f b_s/Y_s} - \frac{2}{3}\right)\right\}$$

$$b_s^{*2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{(1+\nu_f)}{(1+\nu_s)}\frac{E_s}{E_f}\frac{Y_f}{Y_s} b_f^2$$

2. 계면분리가 발생하지 않는 경우(κ=1)에 대한 모델링을 적용하여, 서로 다른 박막두께의 DLC/WC Co 및 DLC/Si 계에서 측정된 복합경도값으로부터 박막의 경도값을 구하였다. 그리고, 이러한 박막의 경도값은 박막두께에 상관없이 일정하였으며, 압입깊이가 증가함에 따라 감소하였다. 먼저 DLC/WC-Co 계의 경우에는 압입하중이 비교적 큰 경우 박막의 경도값이 약 2200kg/mm^{2}로 수렴하였다. 그러나, DLC/Si 계의 경우에는 약 1400kg/mm^{2}이 되었으며, 이는 계면접합이 좋지 않은 DLC/Si 계에서 압입시 계면분리가 발생하기 때문이다. 따라서 DLC/Si 계의 경우에 계면상수를 도입하여 모재에서의 소성역 제한감소를 고려하였다. 한편, 비교적 큰 하중, 즉 계면분리가 안정되게 진행할 경우 계면균열 끝부분의 응력상태는 거의 일정하였으므로, 이 응력상태를 이용하여 계면접합력을 상호 · 비교할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 일반적인 계면접합력의 기준으로 사용되는 압입자 이동시험의 임계하중은 계면접합력외에 다양한 인자에 의해 영향을 받는다. 이러한 문제점의 해결을 위해 압입자 전방에 발생하는 변형율을 경질재료의 압입시 발생하는 blister field를 고려하여 미세역학적으로 분석하면 다음과 같다.

$$\varepsilon_{xx,eff} = \frac{1}{E_s}[\sigma_{xx,eff} - \nu_s\sigma_{yy,eff}]$$

$$= \frac{1}{E_s}[\frac{L}{2\pi a^2}(1+\nu_s)[(1-2\nu_s)-(4-3\nu_s)\frac{3\pi\mu}{8}] - \frac{B}{a^3}8(1-\nu_s)(1+\nu_s)]$$

$$\varepsilon_{yy,eff} = \frac{1}{E_s}[\sigma_{yy,eff} - \nu_s\sigma_{xx,eff}]$$

$$= \frac{1}{E_s}[-\frac{L}{2\pi a^2}(1+\nu_s)[(1-2\nu_s)-\frac{3\pi\mu\nu_s}{8}] + \frac{B}{a^3}4(1-\nu_s)(1+\nu_s)]$$

4. 위의 변형율을 통해 임계하중시의 탄성변형에너지가 방출되면서 박막과 모재의 delamination과 박막의 spallation에 의한 계면에너지가 생성되고, 이러한 조건을 통해 계면접합력을 다음과 같이 평가 할수 있다.

$$W = \frac{E_f}{2}(\Sigma\varepsilon^2)\cdot t - \frac{4(\pi+2)}{\pi}\frac{\gamma_f}{c}\cdot t$$

5. 임계하중시 박막에 축적된 탄성변형에너지에서 박막의 spallation에 의해 생성된 계면에너지를 제외시켰을 때 박막두께, 압입자 이동속도, 압입자 끝의 반경에 영향을 받지 않는 계면접합력으로의 평가가 가능했다.

참 고 문 헌

1. H. Bückle: The Science of Hardness Testing and its Research Applications, J.W. Westbrook and H. Conrad(Ed.), Am. Soc. Met., OH (1973) 453
2. J. Halling: Thin Solid Films, 108 (1983) 103
3. A.K. Bhattacharya and W.D. Nix: Int. J. Solids Struct., 24 (1988) 1287
4. B. Jönnson and S. Hogmark: Thin Solid Films, 114 (1984) 257
5. P.J. Burnett and T.F. Page: J. Mat. Sci., 19 (1984) 845
6. P.J. Burnett and D.S. Rickerby: Thin Solid Films, 148 (1987) 41
7. H.E. Hamilton: J. Vac. Sci. Technol. B. 2 (1984) 816
8. M.T. Laugier: J. Mat. Sci., 21 (1986) 2269
9. S. Venkataraman: J. Adhes. Sci. Technol., 7(12) (1993) 1279
10. L.E. Samuels: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, P.J. Blau and B.R. Lawn(Ed.), ASTM STP 889, Philadelphia (1986) 5

11. R. Hill: The Mathematical Theory of Plasticity, Clarendon, Oxford, London (1950) 97
12. B.R. Lawn, A.G. Evans and D.B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980) 574
13. W.C. Oliver, R. Hutchings and J.B. Pethica: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, P.J. Blau and B.R. Lawn(Ed.), ASTM STP 889, Philadelphia (1986) 90
14. E. Yoffe: Philos. Mag. A, 46 (1982) 617
15. G.M. Hamilton and L.E. Goodman: J. Appl. Mech., 33 (1966) 371

감사의 글

김 상주 교수님 정년퇴임기념 심포지엄에 본 논문을 제출하며, 선생님의 가르침에 감사드리고 오랫동안 건강하시기를 기원드립니다.