

## 무전해 Ni-P도금층/WC-Co기판 상에 다이아몬드 막 제조

김 진 오 · 김 헌 · 박 정 일\* · 박 광 자\*

명지대학교 화학공학과, \*국립기술품질원 무기화학과  
(1997년 3월 20일 접수, 1997년 8월 14일 채택)

## Diamond Films on Electroless Ni-P Plated WC-Co Substrates

Jin-Oh Kim, Hern Kim, Jeong-Il Park\*, and Kwang-Ja Park\*

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea

\*Dept. of Inorganic Chem., Korea Inst. of Technology and Quality, Kwachon 427-010, Korea

(Received March 20, 1997, Accepted August 14, 1997)

**요약 :** 초경공구(WC-Co)의 성능 향상을 목적으로 고경도, 높은 열전도도의 특성 등을 가진 다이아몬드 막을 코팅하고 있으나 WC-Co 기판 표면의 특성상 문제점으로 인하여 코팅의 어려움이 있다. 이 문제의 해결을 위하여 WC-Co기판 위에 중간층을 도입한 후 다이아몬드 막을 증착시키는 새로운 방법을 고려하였으며 중간층의 제조에 무전해 Ni-P도금법을 사용하였다. 무전해도금을 위한 WC-Co기판의 전처리, 무전해도금 및 열처리, 다이아몬드 막 증착의 공정에 대하여 조사하였다. 형성되는 계면의 구조와 성분, 계면간의 밀착력 등을 Scratch Tester, Roughness Tester, SEM/EDS, XRD, Raman Spectroscopy를 사용하여 분석하였다. 무전해도금의 전처리로서 산에 의한 방법과 다이아몬드 분말에 의한 방법을 사용하였으며 두 경우에 모두 WC-Co기판의 표면조도의 감소, 표면 Co성분의 감소, 그리고 밀착력 저하가 관찰되었다. 무전해도금층의 열처리시 영향을 조사하였으며 온도 증가에 따라 Ni 결정이 형성되며 이로 인하여 도금의 밀착력이 증가되며 Ni 결정이 성장함을 관찰하였다. 또한 열처리된 Ni-P도금 위에서 다이아몬드막 증착 실험을 실시하였으며 증착온도를 증가시킴에 따라 다이아몬드 형성이 증가되어 800°C 일때 양호한 다이아몬드 막을 얻을 수 있었다. 본 연구의 방법 및 실험조건은 WC-Co를 비롯하여 다이아몬드 막 형성이 어려운 소재들의 코팅에 효과적으로 이용될 수 있다.

**Abstract :** Diamond films which have high hardness and thermal conductivity can be used to improve the performance of WC-Co as a cutting tool material. However, it is difficult to get such coatings of good uniformity and adhesiveness due to the surface characteristics of WC-Co. To get better coatings, some techniques, such as the surface treatment of substrate or the formation of interlayer between substrate and diamond film, have been tried. In the present work, the nickel interlayer is formed onto WC-Co by electroless Ni-P plating, which is introduced as a new method, and then diamond film is deposited on the interlayer. Formation and uniformity of three layers, i.e., substrate, electroless plate, and diamond film, and the adhesiveness of interlayers were studied. To investigate the effects of pretreatment on electroless plating, two different methods such as acid treatment and diamond powder treatment were used. The effects of heat treatment of the electroless plated surface on adhesiveness between the substrate and the interlayer were examined. It was found that as the temperature increases, the Ni crystals grow and then result in improved adhesiveness. Diamond film coatings of pure diarnond phase were obtained at 800°C. It is concluded that the heat treated electroless Ni-P plating can be effectively used as a interlayer between WC-Co substrate and diamond film.

### 1. 서 론

다이아몬드는 결정질 탄소의 한 종류로서 현존하는 물질 중 가장 높은 경도를 가지며 내마모성, 열전도성, 광투과성 등이 매우 우수하여 어떤 재료보다도 좋은 기계적, 열적, 광학적, 전기적 성질을 가지고 있으므로 내마모성 재료나 초경피막 재료

로 사용되고 있다[1]. 이러한 고기능성을 지니는 다이아몬드의 최우선 응용분야의 하나는 절삭공구에의 이용이다. 절삭공구의 성능은 보통 경도와 인성으로 평가될 수 있는 데 인성과 경도가 모두 큰 경우가 가장 이상적인 소재이다. 그러나 일반적인 소재의 경우에 기본적인 특성상 경도가 높은 경우는 인성이 낮고, 인성이 높은 경우는 경도가 낮다. 이와 같이 고경도 및

고인성의 성질을 동시에 만족시키는 단일 소재는 얼기가 힘들다. 따라서 소재의 복합화만이 이러한 요구를 만족시킬 수 있으므로 TiN, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 소재들이 개발된 바 있으며 이들 소재로 코팅한 절삭공구들이 개발되어 사용되고 있다[2-3]. 인성이 좋고 고온강도가 우수한 초경소재는 코팅공구의 모재로 가장 이상적이며 그 위에 경도와 내반응 특성이 우수한 세라믹을 코팅할 경우 절삭성능을 크게 향상 시킬 수 있다. 이러한 세라믹 코팅 소재 중 다이아몬드는 기존의 코팅 피막재료 보다 월등히 높은 경도 및 열전도도, 낮은 마찰계수를 지니므로 절삭공구에서 필요로 하는 가장 이상적인 표면특성을 지닌 소재로 생각되고 있다. 특히 다이아몬드 박막을 입힌 공구는 기존 공구 및 타 세라믹으로 처리한 공구에 비하여 우수한 표면특성과 성능 뿐만 아니라 긴 수명으로 인하여 자동차, 항공기, 전자산업 분야 등 비철금속이나 복합재료의 가공, 초정밀 절삭 분야에서 널리 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

다이아몬드 박막의 CVD 코팅에 관한 연구는 박막의 반응 및 제조공정, 미세구조, 특성 구조 등에 집중되고 있으며 대부분 실리콘 단결정 기판을 사용하여 수행되어 왔다. 절삭공구에 대한 다이아몬드 CVD 박막에 관한 연구에서는 코팅 기판으로 tungsten carbide-cobalt (WC-Co) 초경합금을 사용한다. 그러나 초경합금(WC-Co)에 다이아몬드를 CVD코팅시 문제점은 WC와 Co로 복합조직을 이루고 있는 기판에 열팽창율과 Young's modulus가 전혀 다른 다이아몬드를 어떻게 균일하고 치밀하게 코팅시키는가에 있다. 특히 이러한 문제의 장애요인으로 초경합금 모재의 성분인 Co가 다이아몬드의 균일한 형성을 방해하는 것으로 알려져 있으므로[4] 코팅시 초경합금 기판의 표면에 대한 적절한 전처리가 반드시 필요하다. 그러나 표면의 Co를 표면처리로 제거하더라도 CVD 코팅시 기판내에서 Co가 확산되어 나오게 되므로 다이아몬드 박막의 형성이 용이하지 않다[4-14]. 따라서 본 연구의 목적은 이러한 문제를 해결하기 위하여 WC-Co 기판과 다이아몬드 박막 사이에 중간층을 도입하는 새로운 방법을 제안하는데 있다.

본 연구에서는 WC-Co 초경공구 상에 중간층 도입 방법으로 무전해 Ni-P도금법을 사용한다. 무전해 Ni-P도금은 일반 전식방법이나 전기도금에 비해 그 방법이 간단하고 경제적이며 일반적으로 내식성, 내알칼리성, 내마모성, 납땜성, 밀착성 및 내열성 등이 우수하여 자동차, 항공기, 일반기계, 전자부품, 화학플랜트에 많이 응용되고 있는 방법이다[15]. 이러한 무전해 Ni-P도금된 초경공구 상에 다이아몬드 박막을 증착한 연구는 현재까지 알려진 바 없다. 본 연구에서는 WC-Co 기판의 전처리, WC-Co 기판상에 무전해Ni-P 도금, 그 위에 다이아몬드 CVD박막 증착 등 일련의 단계별 제조 방법을 실험적으로 조사하고 각 단계별로 표면 및 계면간의 밀착력에 대한 영향들을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 무전해 도금 실험

#### 2.1.1. 시편의 전처리

무전해 도금시 도금층의 균일성과 밀착력을 극대화시키기 위하여 시편 표면의 물리적 상태 (조도) 및 화학적 상태 (표면

성분)를 변화시킬 수 있는 전처리 공정으로서 산에 의한 전처리과 다이아몬드 분말에 의한 전처리의 두가지 방법을 고려하였다. 시편으로는 12 mm×8 mm×3 mm 크기의 WC-Co초경합금 (한국야금사)을 사용하였다.

산에 의한 전처리에서는 황산과 과산화수소를 1:9로 혼합제조한 용액을 사용하였으며 약 300초 동안 산처리를 실시하였다. 다이아몬드 분말에 의한 전처리에서는 다이아몬드 분말 (40~60 μm)을 분산시킨 에탄올을 사용하였으며 120분 동안 초음파 진동하에서 전처리를 실시하였다. 전처리후 세정으로서 시편을 아세톤으로 20분간 초음파 세척하고 세정력이 우수한 1,1,1-trichloroethylene(TCE)를 사용하여 10분간 초음파 세척하였다. 또한 TCE 잔류물 및 제 부착된 오염물을 제거하기 위하여 아세톤으로 10분간 초음파 세척하고 시편을 질소로 blowing하였다.

전처리하지 않은 시편, 산으로 전처리한 시편, 다이아몬드 분말로 전처리한 시편 등 전처리 전후의 시편들에 대하여 Roughness Tester (Alpha-Step 500, Tencor)를 사용하여 Roughness (표면조도)의 정량적인 비교를 하였으며 Scanning Electron Microscope / Energy Dispersive Spectrometer (XL-30, Philips)를 사용하여 표면구조 및 표면 성분 변화를 분석하였다.

#### 2.1.2. 무전해 도금

전처리하지 않은 시편 및 전처리한 시편들에 대하여 무전해 Ni-P도금을 실시하였다. 환원제로 0.1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 금속염으로 0.1 M NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 첨가제로 0.1 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O의 성분을 지닌 무전해 Ni-P도금액을 사용하였다. 무전해 도금의 조건으로 pH 8, 온도 85°C의 가장 보편적인 무전해 도금 조건을 그대로 사용하였고 도금시 교반을 실시하여 균일화를 도모하였다.

무전해 Ni-P도금된 여러 시편의 밀착력을 조사 비교하기 위하여 Scratch Tester (Revetest, CSEM)를 사용하였고 여기서 다이아몬드 편으로 일정한 하중을 가하여 무전해 도금층을 긁었을 때 긁힌 선 주위의 파괴 양상을 비교 관찰하였다.

#### 2.1.3. 무전해도금의 열처리

일반적으로 Ni 단원소는 200°C 이상 되면 열산화를 일으켜 Ni표면에서 산화 피막을 생성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 산화 피막 생성을 방지하기 위하여 수소로 공기를 purging하면서 진공 상태에서 WC-Co시편 위에 무전해 Ni-P 도금한 시편을 400~900°C에서 열처리하였다. 가열로의 온도가 40~60°C일 때 수소가스를 가열로 안에 400scfm(standard cubic centimeter per minute)으로 서서히 주입하여 가열로 안의 공기와 치환시켰다. 이때 분당 15~20°C의 가열속도로 온도를 상승시켰다. 열처리가 끝난 시편은 가열로 내에서 서냉시켰으며 100°C 이하에서 꺼내어 공기 중에서 방랭시켰다. 열처리 전후의 표면 미세구조의 변화는 SEM으로 관찰하였으며 열처리 전후 도금층의 밀착력을 Scratch Tester로 검사하였다. 또한 열처리에 따른 결정구조의 형성은 X-Ray Diffractometer (Rotaflex Ru.200, Rigaku)로 확인하였다.

### 2.2. 다이아몬드 증착 실험

본 실험에서는 다이아몬드 박막 코팅을 위하여 MPECVD

(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 장치 (PDS 17 System, Astex)를 사용하였다. 본 실험에서 CVD 법에 의한 다이아몬드 박막의 증착 조건을 가장 일반적인 실리콘 단결정상의 다이아몬드 박막 증착 조건과 동일하게 사용하였다. 이때 온도는 600~800°C, 압력 40torr, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>의 유량은 각각 400, 4, 1 sccm 및 증착시간은 3시간으로 실험하였다. 장치 내 가스양, 압력 및 온도를 단계적으로 조절하여 최종 실험 조건을 얻은 후에 반응실험을 실시하였다[16, 17].

CVD 실험에서 형성된 박막에서 다이아몬드의 결정성과 불순물 함유 정도를 조사하기 위하여 Ar laser ( $\lambda = 488$  nm)를 입사빔으로 사용하는 Micro Raman Spectroscopy (Triplemate 1877, Spex)를 사용하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 시편 전처리 영향

산으로 전처리한 시편에 대하여 Roughness Tester로 측정한 표면 조도의 변화를 Fig. 1에서 나타내었다. 산으로 전처리한 경우에는 표면부식으로 인하여 초기에 (약 50초이내) 표면 조도가 급격히 감소하였으며 서서히 감소하여 미미한 변화만을 보이는 것을 알 수 있다. 산처리 전후 시편의 표면형상과 표면성분을 SEM/EDS로 분석하였다. Fig. 2에서 산처리 이전에 WC-Co 시편의 표면에는 Co가 주종을 이루고 있으며 WC가 조금씩 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있으며 이는 성분 분석 결과인 Table 1에서 잘 확인되고 있다. 황산과 과산화수소의 혼합액으로 시편을 산처리한 결과 산처리 직후에 Co성분이 선택적으로 완전히 제거된 시편의 표면상태를 얻을 수 있었다.

전처리에 따른 WC-Co 기관과 Ni-P 도금층의 밀착력을 시험하기 위하여 Scratch Tester를 사용하여 표면을 긁은 후 긁힌 선 주위에서의 도금층의 파괴양상을 Fig. 3에서 관찰하였다. 산처리하지 않고 도금한 경우 도금층의 파괴가 미세하게 일어났으며 파괴 (도금층 박리) 부분에 도금성분이 많이 잔존하고

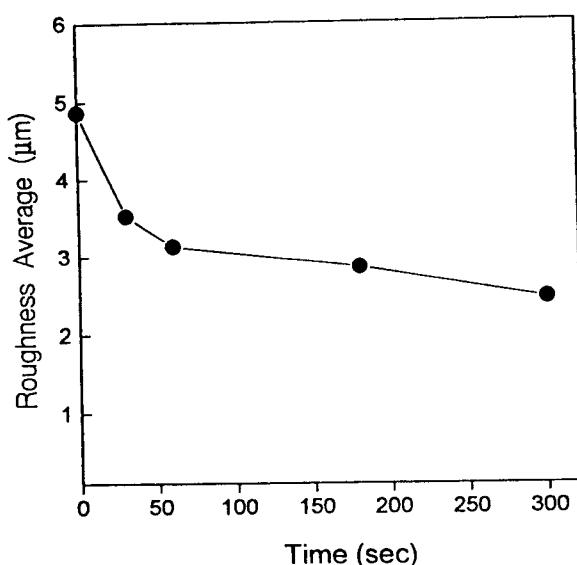


Fig. 1. Variation of roughness with acid treatment.

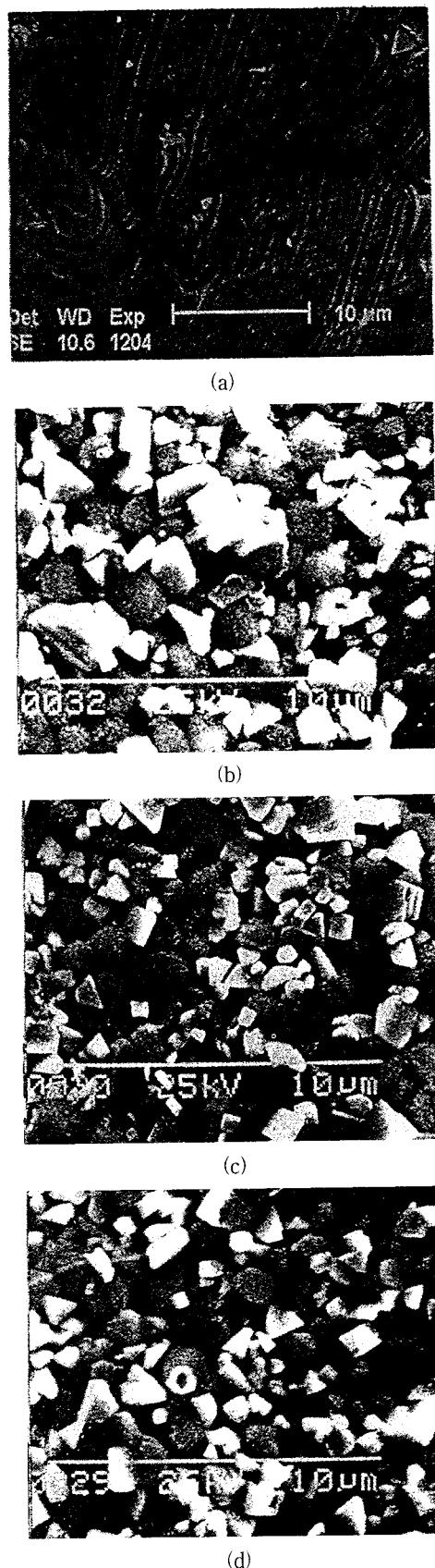


Fig. 2. SEM micrographs of WC-Co surfaces with acid treatment of (a) 0 sec, (b) 30 sec, (c) 60 sec, and (d) 300 sec.

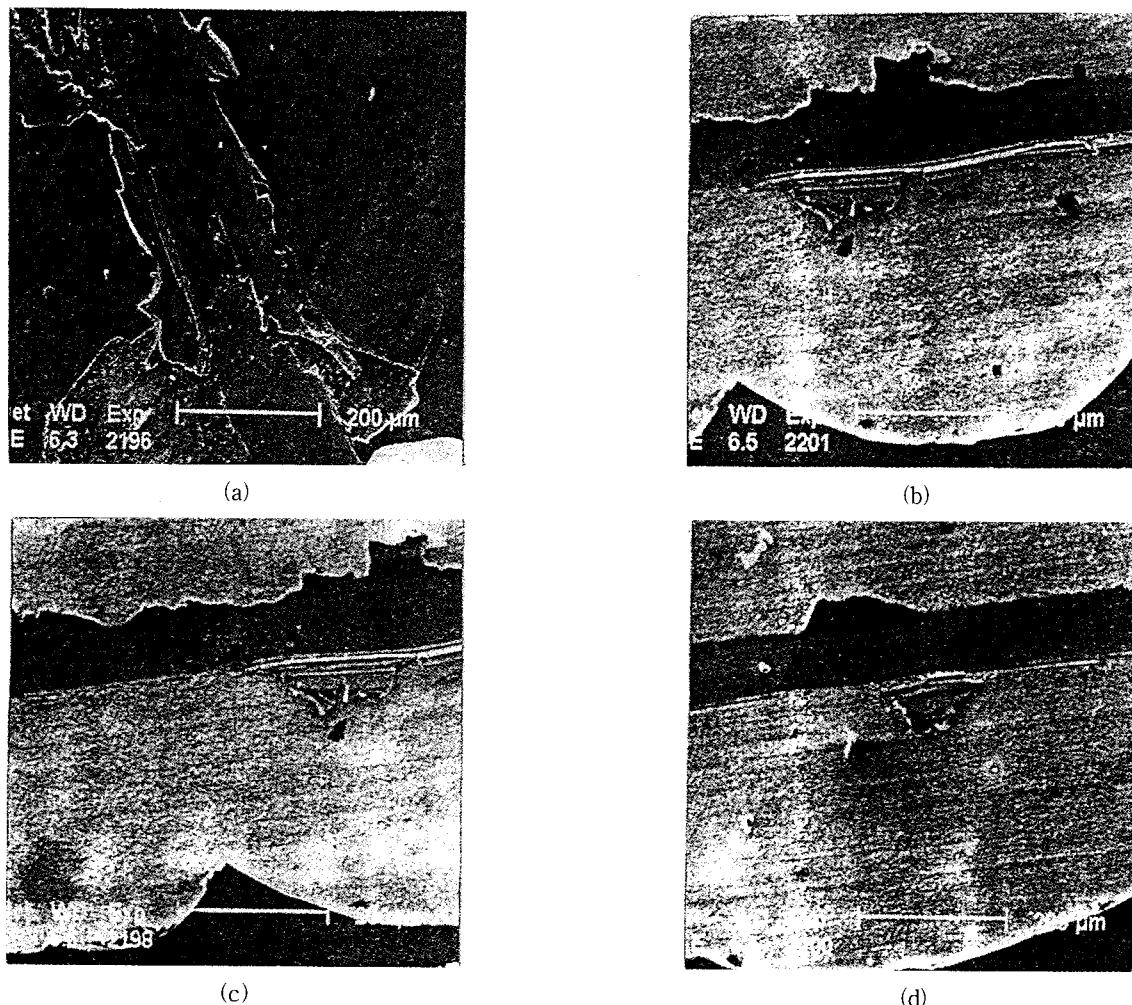


Fig. 3. Results of scratch adhesion test for Ni-P plated WC-Co samples with acid treatment of (a) 0 sec, (b) 30 sec, (c) 60 sec, and (d) 300 sec.

Table 1. EDS Studies According to the Time of Acid Treatment

	WC (%)	Co (%)	Ti (%)
before treatment	12.2	87.8	-
30 sec	89.6	-	10.4
60 sec	86.3	-	13.7
300 sec	88.4	-	11.6

있는데 이것은 하지층과 도금층 간의 밀착력이 양호하여 박리가 미세하게 일어난 것으로 생각된다. 산처리한 시편의 경우 30, 60, 180, 300초의 경우 모두 도금층의 파괴가 많이 발생되었으며 파괴(도금층 박리)부분에 도금성분은 거의 남아있지 않았다. 이것은 하지층과 도금층 간의 밀착력이 불량하여 박리가 많이 일어난 것으로 생각된다.

한편 다이아몬드 분말로 전처리를 한 경우에도 산으로 전처리한 경우와 유사한 결과를 얻었으며 이상의 결과를 종합할 때 무전해 도금을 위한 전처리로서 산에 의한 전처리와 다이아몬드 분말에 의한 전처리의 경우 모두 표면조도의 감소와 Co

성분의 제거 또는 감소로 도금의 밀착력이 저하되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 WC-Co 기판에 대한 무전해 Ni-P도금의 경우에 밀착력을 극대화하기 위해서 전처리하지 않은 시편을 그대로 사용하였다

### 3.2. 무전해 도금의 열처리 결과

무전해 도금층은 도금한 그 자체로는 비결정질(amorphous) 상태이며 열처리를 할 경우 도금층의 결정화가 발생되며 이는 밀착력을 향상시키는 요인이 된다. 무전해 니켈도금은 열처리를 할 경우 상의 변화를 일으키는 데 온도가 상승함에 따라 도금층의 층상구조가  $Ni_3P$ 와 같은 석출물에 의해 대치되고 도금층은 서로 응집하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 전처리를 하지 않은 WC-Co기판에 무전해 도금한 시편을 400~900°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리한 후에 각 온도별 표면구조의 변화를 관찰하였으며 이를 Fig. 4에서 나타내었다. 400°C에서 열처리하였을 경우 아주 미세한 니켈 입자들이 형성되어 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있으며 500°C로부터 800°C까지 온도가 증가할수록 고르게 분포된 니켈의 입자가 성장하는 경향을 관찰할 수 있었다. 그러나 900°C에서는 결

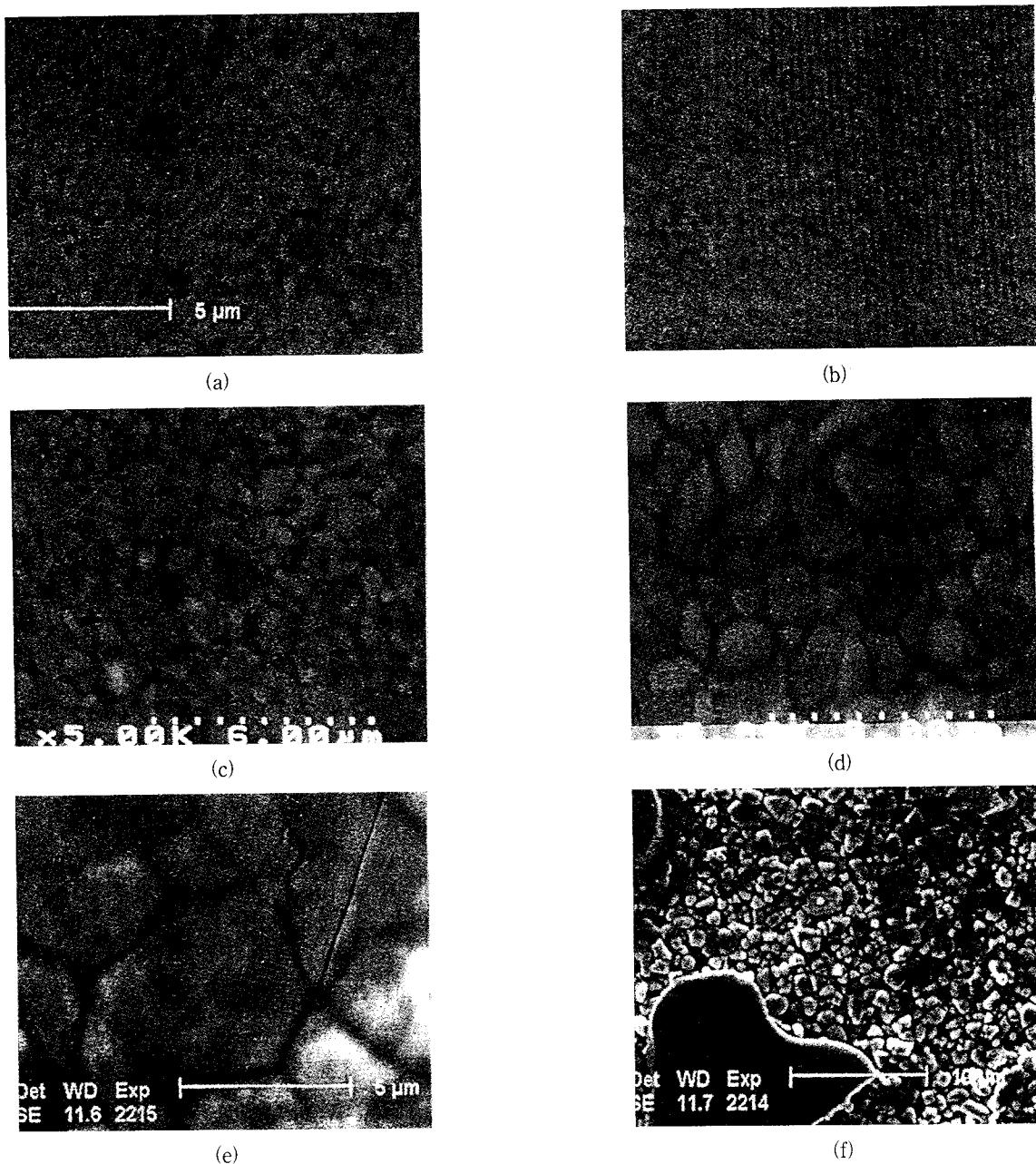


Fig. 4. SEM micrographs of Ni-P surfaces after heat treatment at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C, and (f) 900°C for 1 hr.

정성인 니켈 입자는 관찰할 수 없었으며 비정질 니켈성분이 부분부분 모여 있는 것이 관찰된다. 이 현상은 고온에서는 결정성인 입자들이 용해되기 때문인 것으로 보인다.

무전해 도금의 열처리된 시편의 온도별 XRD를 측정한 결과를 Fig. 5에서 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 도금 층의 결정성이 향상됨을 관찰할 수 있고 피크 폭(peak width)이 열처리 전에 비해 감소하였으므로 결정 입자의 크기가 성장함을 간접적으로 확인할 수 있다. 400°C와 600°C에서 열처리 한 경우 Ni(111) 이외에 Ni(200), NiP(311), NiP(302), NiP<sub>2</sub>(211), NiP<sub>2</sub>(212), NiP<sub>2</sub>(130) 등의 피크가 관찰되었으나 그 존재 면은 Ni(111)에 비하여 매우 작음을 알 수 있다. 열처리 온도

가 증가함에 따라 무전해 Ni-P도금층은 (111)방향으로 우선성장 방향을 지니고 우선성장도가 증가함을 알 수 있다. 한편 900°C에서는 무전해 Ni-P도금층이 용해하므로 다이아몬드 박막을 형성시키는 것은 의미가 없다.

열처리 전후에 Scratch Tester를 이용한 밀착력 분석 결과는 Fig. 6에서 살펴볼 수 있다. 열처리 전의 경우에는 도금층의 파괴가 미세하게 일어났으나 열처리 후에는 파괴 모습이 거의 보이지 않는다. 따라서 열처리에 의해서 WC-Co기판과 Ni-P 밀착력이 향상됨을 알 수 있다.

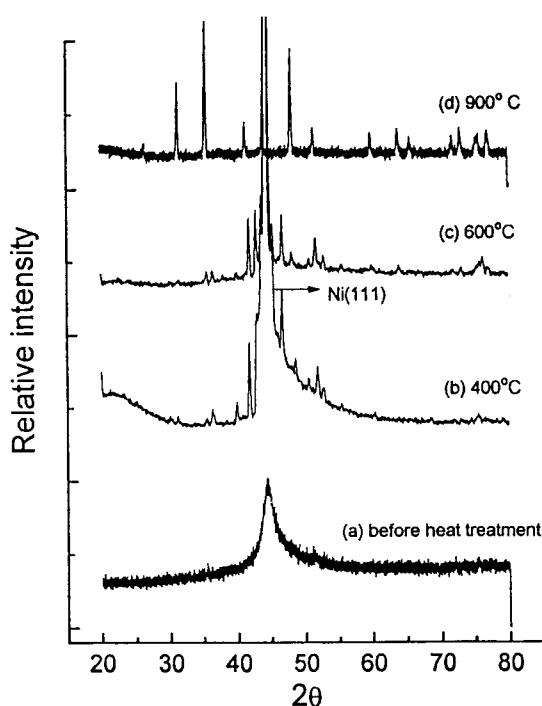
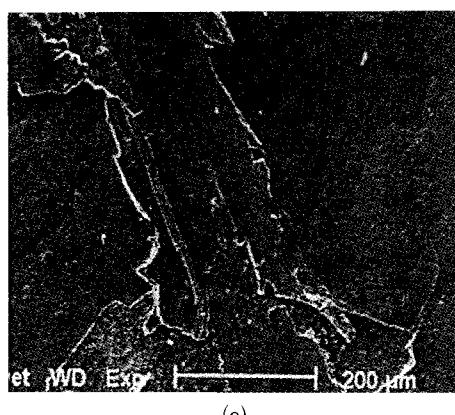
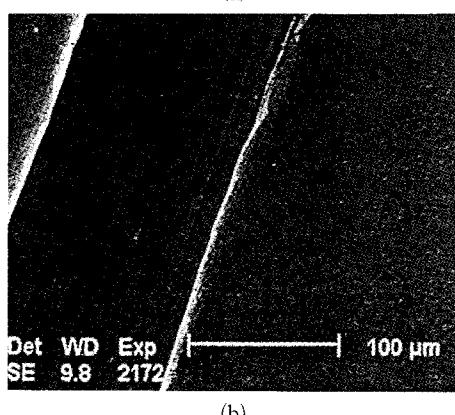


Fig. 5. X-ray diffraction of Ni-P surfaces (a) before heat treatment, and after heat treatment at (b) 400°C, (c) 600°C, and (d) 900°C for 1 hr.

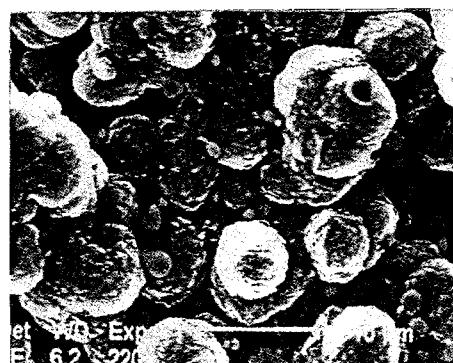


(a)

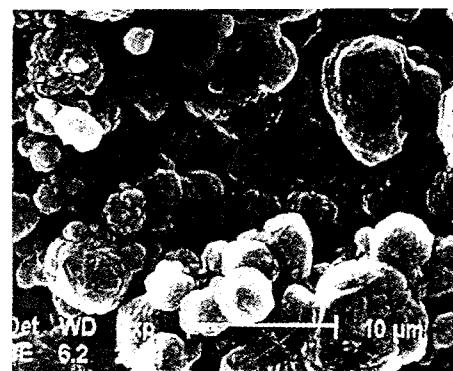


(b)

Fig. 6. Results of scratch adhesion test for Ni-P plating (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 400°C for 1 hr.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM micrographs of diamond film surfaces deposited on Ni-P/WC-Co substrate at (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C for 3 hrs.

### 3.3. 다이아몬드 증착 결과

다이아몬드 박막 증착 실험은 WC-Co 기판 상에 무전해 Ni-P도금하여 400°C에서 열처리한 시편에 대하여 3시간 동안 증착실험을 실시하였으며 증착온도의 영향을 조사하였다. 다이아몬드 박막의 경우 다이아몬드의 형성에 가장 중요한 인자 중의 하나는 증착온도이다. 증착온도에 따른 다이아몬드 결정의 표면형상의 변화는 Fig. 7에서 나타내었다. 600°C에서는 비정질탄소가 주성장을 하며 다이아몬드는 매우 미미하게 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 700°C에서는 600°C보다는 보다 많은 다이아몬드의 형성을 관찰할 수 있다. 한편 800°C에서는 비정

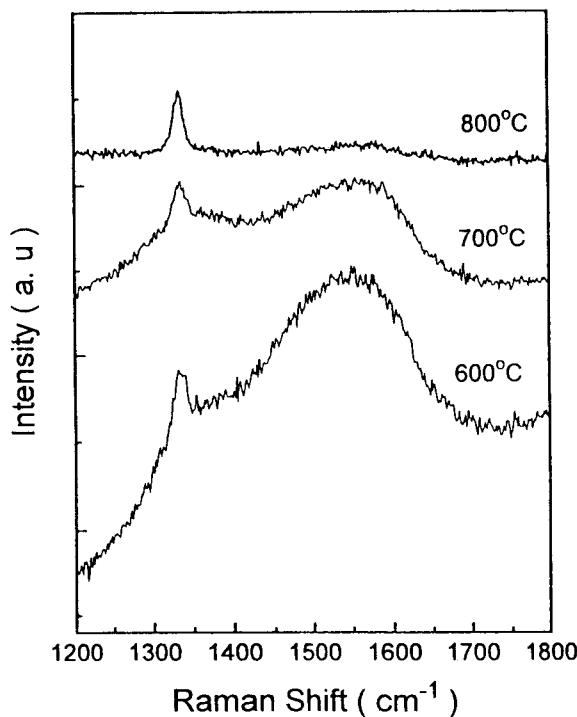


Fig. 8. Raman spectra of diamond deposited at different deposition temperature.

질탄소 형성이 극히 억제되며 다이아몬드만이 형성됨을 볼 수 있다. 이처럼 증착온도를 증가시킬수록 다이아몬드 결정의 크기는 증가되었다.

다이아몬드 박막의 결정성과 불순물 함유정도를 Micro Raman Spectroscopy를 사용하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다. 다이아몬드에 대한 1차 Raman 피크는  $1332.5\text{cm}^{-1}$ 에 위치하며 2차피크는  $2458\text{cm}^{-1}$ 에 위치한다. 매우 잘 배열된 pyrolytic 흑연의 1차, 2차 Raman 피크는 각각  $1580\text{cm}^{-1}$ 과  $2170\text{cm}^{-1}$ 에 나타난다. 미세 결정 흑연의 경우에는  $1355\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나고 비정질 탄소의 경우에는  $1550\text{cm}^{-1}$ 과  $1355\text{cm}^{-1}$ 에서 넓은 band로 나타난다. 비정질 탄소가 수소를 함유하고 있을 경우  $1355\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 band는  $1550\text{cm}^{-1}$ 의 band와 겹치게 된다. Fig. 13에서 관찰할 수 있듯이  $600^{\circ}\text{C}$ 와  $700^{\circ}\text{C}$ 에서는 다이아몬드와 비정질탄소가 동시에 나타나며  $800^{\circ}\text{C}$ 에서는 다이아몬드만이 형성됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

WC-Co 초경공구 표면에 직접 다이아몬드 박막을 코팅하는 어려움을 개선하기 위한 방안으로 WC-Co에 무전해 Ni-P도금으로 중간층을 형성시킨 후 MPECVD법으로 다이아몬드 박막을 증착시켰다. 무전해 Ni-P도금을 위한 WC-Co시편의 전처리, 무전해 Ni-P도금 및 열처리, 다이아몬드 박막 증착으로 구성되는 제조공정에서 각 계면의 균일성과 밀착력을 극대화하는 조건을 조사하였다.

1) WC-Co시편상에 무전해 Ni-P도금하기 위하여 산에 의한 전처리와 다이아몬드 분말에 의한 전처리시 시편표면의 Co성

분 및 표면조도가 감소하였으며 무전해도금층의 밀착력을 저하시키는 것으로 나타났다.

2) 무전해 Ni-P도금층을 열처리할 경우 표면에서 Ni 결정이 형성되었으며 온도증가에 따라 Ni 결정이 성장함을 알 수 있었다. 또한 밀착력시험 결과 열처리 후의 도금층은 박리가 거의 없는 우수한 도금층임을 알 수 있었다.

3) 열처리된 무전해 Ni-P도금층상에 MPECVD법으로 다이아몬드 박막 코팅시  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 양호한 다이아몬드 박막이 형성됨을 확인하였다.

본 연구의 방법 및 실험조건은 WC-Co를 비롯하여 다이아몬드 박막 형성이 어려운 소재들의 코팅에 효과적으로 이용될 수 있다.

#### 감 사

본 연구의 명지대학교 연구진은 경기도 지역시범연구센터 (RRC) 연구비의 지원을 받아 연구를 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. C. Devries, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 17, 161(1987).
2. H. Y. Kim and W. S. Beak, *한국표면공학회지*, 26, 225 (1993).
3. G. C. Ye and H. J. Shin, *한국표면공학회지*, 26, 316(1993).
4. Y. Avigal and A. Hoffman, *Diamond and Related Mater.*, 3, 805(1994).
5. P. Xiling and G. Z. Ping, *Thin Solid Film*, 239, 47(1994).
6. K. J. Grannen and R. P. H. Chang, *J. Mater. Res.*, 9, 2154 (1994).
7. N. M. Everitt and R. F. Silva, *Diamond and Related Mater.*, 4, 730(1995).
8. K. Shibaki and K. Sasaki, *Surf. Coat. Technol.*, 68/69, 369(1994).
9. M. Kohzaki and K. Higuchi, *Diamond and Related Mater.*, 2, 612(1993).
10. G. A. Slack and S. F. Bartram, *J. Appl. Phys.*, 46, 89 (1975).
11. S. J. Bull and A. Matthews, *Diamond and Relat. Mater.*, 1, 1049(1992).
12. R. Haubner and S. Kubelka, *J. De Physique II*, 5, C5-753 (1995).
13. W. D. Fan and X. Chen, *J. Mater. Res.*, 9, 2850(1994).
14. B. S. Park et al., *Diamond and Related Mater.*, 2, 910 (1993).
15. W. Riedel, "Electroless Nickel Plating", ASM International, Metals Park (1991).
16. J. Flis and D. J. Duquette, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 34 (1984).
17. K. Takeuchi and K. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, 71, 2636 (1992).