

## 습도에 따른 다이아몬드성 카본필름의 잔류응력 변화에 대한 연구

이영진\*§ · 김태영\*\* · 이광렬\*\* · 양인상§

\*한국과학기술연구원 미래기술연구본부, §이화여자대학교 물리학과, +서울대학교 재료공학부  
(논문접수일 : 2004년 8월 25일)

### Humidity Dependence of the Residual Stress of Diamond-like Carbon Film

Young-Jin Lee\*§, Tae-Young Kim\*\* , Kwang-Ryeol Lee\*, In-Sang Yang§

\*Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791

§Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul, 120-750

+Department of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742

(Received August 25, 2004)

#### 요 약

라디오파 플라즈마 화학증착법 (radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition: r.f.-PACVD) 법으로 증착된 다이아몬드성 카본 (Diamond-like Carbon : DLC) 필름에서 나타나는 습도에 따른 압축 잔류 응력의 변화 거동을 체계적으로 조사하였다. 합성에 사용된 탄화수소 가스의 종류와 -100V에서 -800V 범위의 기판 바이어스 전압의 조절을 통해 폴리머성 필름에서 흑연성 필름까지 광범위한 구조의 DLC 필름을 합성하였다. 상대습도가 10%-90% 범위에서 변화하는 분위기 챔버 내에서 박막의 잔류응력의 변화를 실시간으로 측정하였다. 박막의 경도와 잔류응력이 최고값을 가지는 합성조건에서 얻어진 치밀한 DLC 박막에서는 습도에 따른 잔류응력의 변화가 관찰되지 않았다. 그러나, 폴리머상이나 흑연상의 박막에서는 두 경우 모두 습도가 높아짐에 따라 압축 잔류응력이 증가함을 관찰할 수 있었으며, 습도의 변화에 대해 잔류응력이 즉각적으로 변화하였다. 한편, 동일한 습도에서 압축 잔류응력의 증가량은 필름의 두께에 반비례하는 것이 관찰되었다. 이 결과는 물분자가 필름의 구조내로 침투하면서 생기는 변화가 아니라, 박막의 표면에서 일어나는 물분자와의 반응에 의해 필름의 잔류응력이 변할 수 있음을 의미한다.

주제어 : 압축 잔류 응력, 다이아몬드성 카본필름, 습도의존성, r.f.-PACVD, in-situ stress measurement

#### Abstract

Dependence of residual compressive stress of diamond-like carbon (DLC) films on relative humidity was investigated. Polymeric, graphitic and diamond-like carbon films were prepared by r.f.-PACVD using methane or benzene with the negative self bias voltage of the substrate ranging from -100 to -800 V. In-situ measurements of the residual stress were carried out in an environment chamber where the relative humidity was varied from 10% to 90 %. In dense DLC film of high residual compressive stress and hardness, we could not observe any change in the residual compressive stress with relative humidity. However, in the cases of graphitic and polymeric DLC films, abrupt change in the residual stress occurred by changing the relative humidity. The quantity of the stress change was inversely proportional to the film thickness, which

means that the stress change with humidity is not due to the penetration of the water molecule into the film structure, but due to surface interaction between water molecules and film surface.

**Key Words** : compressive residual stress, Diamond-like Carbon (DLC) film, humidity dependence, r.f.-PACVD, in-situ stress measurement

## 1. 서 론

Diamond-like Carbon (DLC) 박막은 비정질 고체 탄소 필름으로서 다이아몬드에 버금가는 우수한 기계적 특성과 물리화학적 특성을 가지고 있으면서도 표면이 평활하고 저온에서 합성이 가능하다는 장점을 가지고 있어서 활발한 연구개발이 진행되고 있다 [1]. 특히, 우수한 기계적 특성과 내마모 윤활 특성과 함께 화학적 안정성 및 생체 적합성을 가지고 있어서 생체재료의 표면코팅재로서도 많은 관심을 끌고 있다 [2-3]. 예를 들면 인공고관절의 내마모성을 향상시키기 위한 코팅이나 혈관 스텐트나 인공심장의 혈전방지를 위한 코팅층으로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 생체재료에의 응용을 위해서는 체액 내에서의 필름 안정성이 절대적으로 중요한데, 실제로 체액 내에서 필름의 박리에 의한 생체재료의 수명 단축이 보고되기도 하였다 [4].

DLC 박막은 우수한 물성을 가지고 있지만, 동시에 높은 압축 잔류 응력을 가지고 있어서 기판과의 접착력이 나쁜 경우 스스로 박리되는 현상이 자주 관찰된다 [5-6]. 특히, 필름의 박리가 습도가 높은 조건에서 더 빨리 일어난다는 것이 알려져 있어서, 체액 내에서 혹은 수중에서 DLC 필름의 안정성에 대한 체계적인 연구가 매우 중요하다. 수중에서의 불안정성은 내마모 특성에 나쁜 영향을 미치기도 한다. Drees 등은 수중에서의 내마모 시험시 DLC 필름의 박리와 함께 급격한 손상이 일어나는 현상을 관찰했으며, 이 현상은 초기마모에 의한 접착응력의 증가에 기인한다는 제안을 한 바 있다[7]. 최근 Ohana 등은 플라즈마 CVD에 의해 합성된 DLC 필름의 수중 내마모 특성을 조사하여, 수중에서는 DLC 필름이 박리되면서 마모가 급격히 증가하는 것을 보고하였다 [8]. 이들은 코팅층 표면에 Si이 함유된 DLC 필름을 코팅함으로써 이

현상을 억제할 수 있다는 제안을 하였다 [8]. 한편, Ronkainen 등은 수중에서의 불안정성이 수소함유 DLC 필름의 경우에만 발생한다는 보고를 하기도 하였다 [9]. 또한, Kokaku 등은 DLC 박막이 높은 습도에 장시간 노출된 경우 마찰계수가 증가한다는 결과를 발표했다 [10].

수중에서 DLC 필름의 불안정성은 응용뿐 아니라 필름의 특성을 이해하는데 매우 중요한 문제이지만, 이 문제에 대한 체계적인 연구가 아직까지 이루어지지 못하고 있다. 수중에서 DLC 박막의 안정성이 저하되는 원인으로는 두 가지의 가능성을 생각할 수 있다. 첫째는 공기 중의 물분자가 박막과 기판 사이의 계면에 침투하여 계면특성을 저하시킴으로써 접착력을 약화시킬 가능성이 있다. 또 다른 원인으로는 DLC 박막의 잔류 응력이 수중에서 더욱 증가하여 박리를 촉진시킬 가능성을 들 수 있다. DLC 박막의 높은 잔류 응력은 그 자체만으로도 박리현상을 일으키는 원인이 될 수 있지만, 높은 습도가 박막의 잔류 응력을 변화시키는 경우 이것은 박막/기판 복합체의 평형상태를 깨고 박막의 박리현상을 촉진시키는 원인이 될 수 있다.

본 연구에서는 후자의 가능성을 체계적으로 조사하고자 다양한 구조의 DLC 박막을 증착하고, 습도의 변화에 따른 DLC 박막의 잔류 응력 변화 거동을 살펴보았다. 습도조절이 가능한 분위기 챔버 내에서 필름의 잔류응력 변화를 실시간 잔류응력 측정을 통해 조사하였으며, 필름의 구조와 두께에 따른 잔류응력의 습도의존성을 평가하였다. 폴리머성 필름이나 흑연성 필름의 경우에는 박막의 압축 잔류 응력이 습도 증가에 따라 증가하는 경향을 가지고 있었으나, 최적의 입사에너지에서 합성된 경도가 높은 다이아몬드성 박막에서는 습도의존성이 전혀 나타나지 않았다. 또한, 이러한 잔류 응력의 변화가 습도변화에 즉각적으로 반응하였으

며, 이는 물분자와 박막표면의 반응에 의해 야기되는 현상임을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 DLC 필름은 13.56MHz의 r.f.-PACVD 방법을 이용한 수소함유 비정질 탄소필름이다. r.f.-PACVD에 의한 DLC 필름의 합성에서는 사용되는 탄화수소가스의 종류와 바이어스 전압을 조절함으로써 매우 광범위한 구조와 물성을 가진 박막을 합성할 수 있다 [11]. 본 연구에 이용된 장비와 증착방법 등에 대해서는 참고문헌 [6]에 자세히 기술되어 있다. 합성 가스로는 벤젠과 메탄을 사용하였으며, 벤젠 가스를 사용한 경우 기판 바이어스 전압을 -100V에서 -800V까지, 메탄 가스의 경우 -100V에서 -700V까지 변화시켰다. 박막의 합성 압력은 1.33Pa이었으며, 박막의 두께는 합성시간을 조절함으로써 조절할 수 있었다. 기판으로는 525 $\mu$ m 두께의 Si (100) p-type wafer를 사용하였고, 잔류응력의 측정을 위해 200  $\mu$ m 두께의 Si wafer를 5  $\times$  50 mm의 크기로 잘라 박막을 증착하였다. 시편은 습도에의 노출을 피하기 위해 상온에서 20% 이하의 건조기(desiccator)안에 보관되었다.

박막에 잔류 응력이 존재하는 경우 기판과의 탄성평형 조건을 만족시키기 위해 필름/기판 복합체에 곡률이 형성된다. 이때, 박막의 잔류응력은 박막의 두께가 기판에 비해 무척 얇은 경우에는 식 (1)과 같이 기판의 기계적 특성과 곡률 그리고 필름과 기판의 두께만으로 표현된다 [12].

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{1}{R} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \quad (1)$$

여기서,  $R$ 은 박막/기판 복합체의 곡률반경,  $E_s$ 와  $\nu_s$ 는 각각 기판의 탄성계수와 Poisson 계수 그리고  $d_s$ 와  $d_f$ 는 각각 기판과 필름의 두께이다. 식 (1)에서 보는 바와 같이 시편의 곡률반경을 측정하면, 필름의 잔류응력을 평가할 수 있다. 본 연구에서는 습도의 변화에 따른 시편의 곡률반경 변화를 추적함으로써 필름의 잔류응력의 변화를 관찰하고자 하였다.

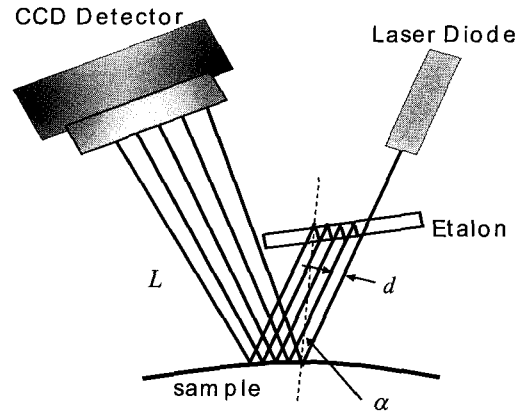


그림 1. Multi-beam Optical Sensing (MOS) 측정 원리.

시편의 곡률을 실시간으로 측정하기 위해  $k$ -space 사의 Multi-beam Optical Sensing (MOS) 장비를 사용하였다 [13]. 그림 1은 MOS 장비의 모식도이다. 레이저 다이오드에서 방출된 레이저는 etalon을 통과하면 평행한 여러 개의 빔으로 나뉘어진다. 평행한 레이저 빔의 개수와 간격은 입사 레이저에 대한 etalon의 위치와 각도를 변화시켜 조절할 수 있다. Etalon에 의해 만들어진 평행한 레이저 빔은 곡률을 가진 시편에서 반사되어 CCD detector에 기록된다. CCD detector에 의해 기록된 빔의 간격으로부터 기판의 곡률을 식 (2)와 같이 측정할 수 있다.

$$\frac{1}{R} = \frac{\delta d}{d} \frac{\cos \alpha}{2L} \quad (2)$$

여기에서  $d$ 는 입사하는 빔의 간격이고  $\delta d$ 는 CCD에 들어온 반사된 빔의 간격과 입사 빔의 간격의 차이이다.  $L$ 은 시료의 표면에서 CCD까지의 거리이며  $a$ 는 레이저 빔이 시편에 입사할 때의 입사각이다. MOS는 single beam을 사용하는 다른 방법들과는 달리 etalon을 사용하여 레이저를 여러 개의 빔으로 나누어 동시에 반사된 위치를 측정하게 되므로 시편이나 레이저의 이동이 필요하지 않아 실시간 측정에 대단히 유리하다. 또한, 동시에 평행한 빔들의 상대거리를 측정하기 때문에, 시편의 진동에 따른 error를 최소화 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 본 시험기의 곡률측정 정밀도는  $5 \times 10^{-5} \text{m}^{-1}$ 였으며,

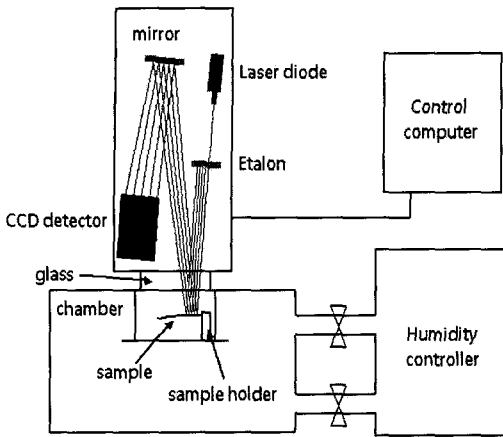


그림 2. 압축 잔류응력 측정을 위한 MOS장비 모식도.

본 실험조건에서 약 1MPa의 잔류응력 변화를 감지할 수 있다.

상온에서 상대습도를 10~90%로 변화시킬 수 있는 분위기 챔버 내에서 잔류응력 측정시편을 설치하여 습도변화에 따른 잔류응력을 측정하였다. 그림 2는 측정 장비의 모식도이다. 시편은 한 쪽 끝만을 시편 홀더에 고정시켜 잔류 응력의 변화에 따라 곡률의 변화를 용이하게 하였다. 본 실험에서 etalon을 이용하여 레이저 빔을 5개로 나누어 측정을 하였다. 상대 습도를 변화시킨 후 밀폐된 chamber 내에서 10분 이상의 측정을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 500nm의 두께를 가진 DLC 박막에서 바이어스 전압과 사용된 가스에 따른 압축 잔류 응력의 변화를 도시한 것이다. 그림 3 (a)에서 보는 바와 같이 벤젠 가스를 사용하여 합성된 DLC 박막은 바이어스 전압이 증가함에 따라 압축 잔류 응력이 0.4GPa에서 1.6GPa까지 단조 증가의 경향을 가지고 있다. 이는 필름의 구조가 폴리머성 박막에서 점차 치밀한 다이아몬드성 박막으로 변화되어 가면서 crosslinking이 증가하고 있음을 반영하고 있다 [11]. 한편, 메탄 가스로 합성한 DLC 박막의 압축 잔류 응력은 바이어스 전압이 -150V일 때 최대값인 2.9GPa를 가지고, 바이어스 전압이 더욱 증가하면 압축 잔류 응력은 점차 감소하여 -700V에서

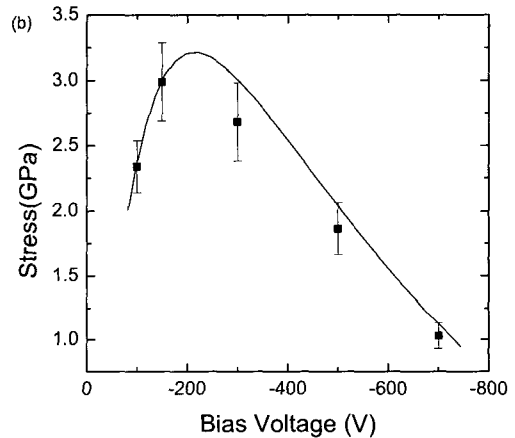
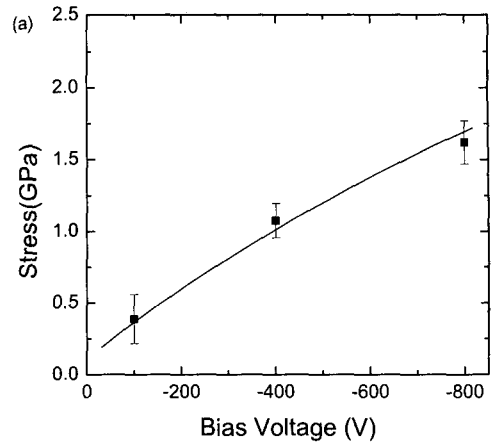


그림 3. 바이어스 전압에 따른 DLC 박막의 압축 잔류 응력. (a) C6H6으로 합성된 DLC 박막의 압축 잔류 응력. (b) CH4으로 합성된 DLC 박막의 압축 잔류 응력.

1.0GPa 정도까지 감소하였다. 동일한 바이어스 전압구간에서 벤젠의 경우와 차이를 보이는 이유는 합성에 사용되는 이온화된 분자내의 탄소 개수가 1/6정도로 작아서 같은 바이어스 전압에서도 탄소 원자 1개당 운동 에너지가 벤젠에 비해 6배 정도 커지기 때문이다 [11,14]. 따라서, 메탄을 사용하는 경우에는 바이어스 전압이 -200V를 넘으면 필름의 구조 내에 흑연상이 발달하면서 잔류응력이 감소하게 된다.

이러한 구조적인 변화는 Raman 스펙트럼을 통해서도 확인할 수 있었다. 그림 4는 합성된 박막

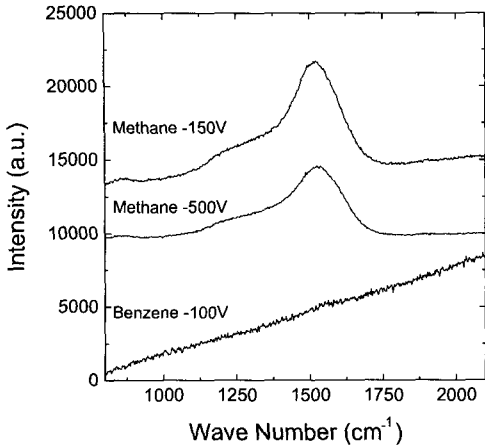


그림 4. 메탄 가스를 사용한 -150V와 -500V, 벤젠 가스를 사용한 -100V에서 합성된 DLC박막의 Raman Spectra.

중에서 벤젠 가스를 사용하여 -100V에서 합성된 박막과 메탄가스를 사용하여 -150V에서 합성된 박막 그리고 메탄가스를 사용하여 -500V에서 합성된 박막의 Raman 스펙트럼들을 비교한 것이다. 벤젠 -100V에서 합성된 필름에서는 어떤 peak도 나타나지 않았는데, 이것은 폴리머성 필름의 전형적인 거동이다 [15]. 그러나, 메탄 -150V에서 합성된 박막의 경우 G-peak의 위치는  $1531.4\text{cm}^{-1}$ 에서 형성되었고, -500V에서 합성된 박막은  $1538.7\text{cm}^{-1}$ 에서 G-peak이 형성되는 것으로 나타났다. 일반적으로 DLC 박막에서는 G-peak과 D-peak 두 개의 Gaussian peak이 분리된다 [15]. 이 때 G-peak은 DLC 박막의 결합구조와 관련이 있다는 것이 실험적으로 잘 알려져 있다. 예를 들어 DLC 박막의 구조가 흑연상으로 변함에 따라 G-peak의 위치가 높은 파수 쪽으로 움직인다는 것은 실험을 통해 이미 보고된 바 있다 [16]. 따라서 메탄 -500V에서 합성된 DLC 박막은 -150V에서 합성된 박막에 비해 흑연상을 더 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 한편, 합성된 박막에 대한 물의 wetting angle을 조사한 결과  $75^{\circ}\sim 80^{\circ}$  사이의 비슷한 값을 가지고 있었다.

그림 5는 여러 가지 물성을 가진 DLC 박막의 습도 변화에 따른 압축 잔류 응력 변화 거동을 도시한 것이다. 그래프의 가로축은 실험 시간이며 각 시간대의 습도를 그래프의 하단에 표시하였다. 벤

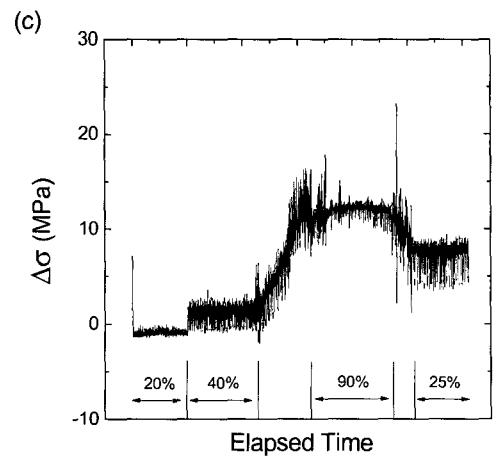
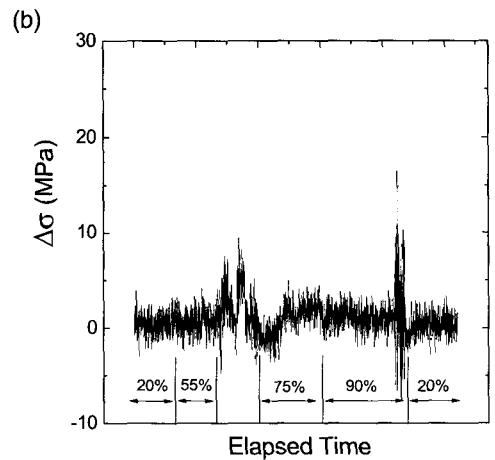
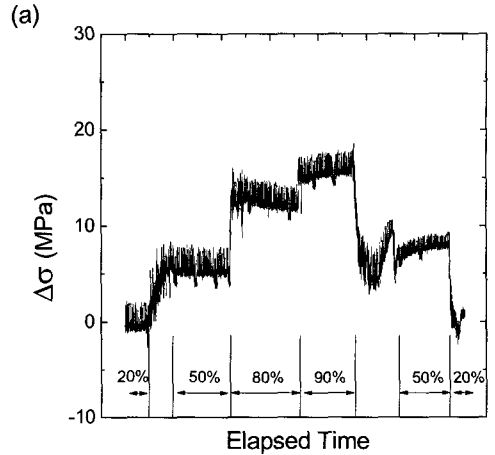


그림 5. (a)벤젠 -100V (b)메탄 -150V (c)메탄 -500V에서 합성된 DLC 박막의 습도 변화에 따른 압축 잔류 응력 변화 거동.

젠 가스를 사용하여 바이어스 전압 -100V에서 합성된 폴리머상 박막의 경우 상대습도가 20%에서 90%로 증가함에 따라 잔류 응력은 16 MPa이 증가하였고, 습도의 변화와 함께 즉각적인 압축 잔류 응력의 변화가 관찰되었으며 유지 시간에 따른 변화는 거의 관찰되지 않았다 (그림 5 (a)). 이러한 잔류 응력의 변화는 습도에 대해 가역적으로 발생하는 데, 예를 들면 그림 5 (a)의 50% 습도 영역 두 곳에서의 잔류 응력은 시험 이력에 관계없이 거의 동일한 값을 가지고 있었다. 그림 5 (a)의 20%와 50% 사이나 90%와 50% 사이의 시간대에서 잔류 응력의 변화가 완만한 것은 이 구간에서 습도의 변화가 완만하게 발생했기 때문이다. 그러나, 그림 5 (b)에서 보는 바와 같이 메탄가스를 사용하여 바이어스 전압 -150V에서 합성된 높은 경도를 갖는 다이아몬드성 박막의 경우에는 상대습도가 90%까지 변하는 동안 압축 잔류 응력의 변화가 거의 나타나지 않았다.

한편, 메탄가스를 사용하여 바이어스 전압 -500V에서 합성된 흑연상의 박막에서는 습도의 증가에 따른 잔류 응력 증가 현상이 다시 관찰되었다 (그림 5 (c)). 상대습도가 20%에서 90%까지 변하는 동안 12 MPa 정도의 증가를 보이고 있다. 여기서도 40%와 90% 사이 그리고 90%와 25% 사이에서의 완만한 변화는 습도의 변화가 서서히 일어났기 때문이다. 흑연성 필름의 경우에도 습도에 대한 잔류 응력의 변화가 가역적이긴 하지만, 습도의 감소에 따른 잔류 응력의 변화는 비교적 오랜 시간에 걸쳐 일어났다. 그림 5 (c)에서 보는 바와 같이 초기 20%일 때의 잔류 응력과 90%로 상승된 후 25%로 감소한 경우의 잔류 응력 사이에 큰 차이가 있는데, 이는 흑연성 필름에서 물분자의 흡착과 탈착거동이 폴리머성 필름과 다르기 때문으로 생각된다. 이 실험의 결과는 습도변화에 따라 DLC 필름의 잔류 응력이 변화할 수 있으며, 그 변화거동은 필름의 구조에 대단히 민감하다는 것을 보여주고 있다.

그림 6은 그림 5 (a)의 습도 의존성을 보이는 폴리머성 필름에서 습도에 따른 잔류 응력의 변화를 필름의 두께별로 조사한 결과이다. 박막의 두께는 각각 400nm, 500nm, 1000nm로 변화시켰으며, 앞의 실험과 동일한 방법으로 측정되었다. 모든 시편에서 습도의 증가에 따라 박막의 압축 잔류 응력이

증가하는 것을 확인할 수 있었으나, 잔류 응력의 증가량은 필름의 두께가 증가함에 따라 감소하였다. 즉, 400nm 두께의 박막은 상대습도가 20%에서 90%로 증가하는 동안 잔류 응력이 27MPa 증가하였으며, 500nm 두께의 박막은 17MPa, 그리고 1000nm 두께의 박막은 9MPa이 변화하였다.

습기에 장시간 노출된 후 필름의 구조변화를 관찰하기 위해 Raman 분석을 시도하였으나, 모든 DLC 박막에서 습기에 노출되기 전과 후에 G-peak의 위치 변화는 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 습도에 따른 잔류 응력의 변화가 필름의 구조적 변화에 기인하는 것은 아니라고 할 수 있다. 그러나, 습도의 변화에 따라 필름의 잔류 응력이 즉각적으로 변한다는 점 (그림 5)은 박막 내부로 물분자의 침투가 일어나서 잔류 응력을 증가시키는 것이 아니라 박막 표면에서 잔류 응력을 유발하는 반응이 일어나고 있음을 의미한다. 특히, 잔류 응력의 증가가 필름의 두께에 반비례한다는 측정결과 (그림 6)는 물분자들이 박막의 표면과 반응하면서 필름의 두께에 무관하게 일정한 크기의 응력이 유발되고 있음을 보여준다.

F. Spaepen은 다층막의 잔류 응력이 interfacial tension에 영향을 받으며, 표면력이 잔류 응력의 한 요소임을 제안한 바 있다 [17]. 필름표면에서 일어나는 물분자의 반응에 의한 응력 유발의 구체적인 메커니즘이 밝혀지지는 않았으나, 습도에 의해 생성

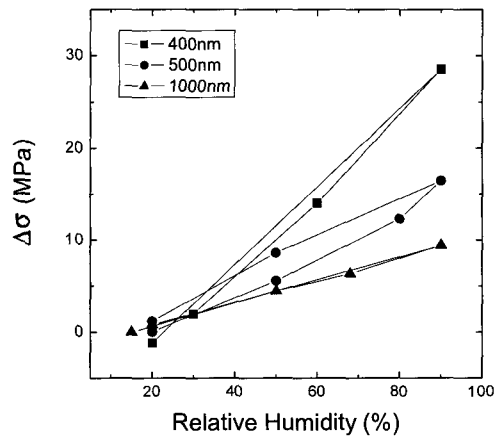


그림 6. 벤젠을 사용하여 -100V에서 합성한 DLC박막의 서로 다른 두께에 대한 압축 잔류 응력의 습도 의존성

되는 표면력을  $F_s$ 라고 하면, 습도변화에 의한 응력의 변화  $\Delta\sigma$  는,

$$\Delta\sigma = \frac{F_s + \sigma_o t_f}{t_f} - \sigma_o = \frac{F_s}{t_f} \quad (3)$$

로 주어진다. 여기서,  $t_f$ 는 필름의 두께,  $\sigma_o$ 는 기준 습도에서의 잔류응력이다. 표면력  $F_s$ 는 필름구조와 습도의 함수이다. 그림 6의 결과를 식 (3)에 적용하면, 습도가 20%에서 90%로 증가함에 따라 폴리머성 필름의 표면에 생성되는 표면력은  $9.4 \pm 1.4 \text{ Nm}^{-1}$ 로 두께에 무관하게 일정한 값을 가지고 있었다. 필름의 두께에 무관하게 일정한 양의 응력증가가 관찰된다는 것은 이 현상이 필름의 체적과 관련된 현상이 아니라는 것을 의미한다. 따라서, 습도에 의한 잔류응력의 증가현상이 물분자에 의한 표면에서의 응력 유발에 기인하고 있음을 보여준다.

#### 4. 결 론

다양한 물성의 DLC 박막에서 습도의 변화에 따른 압축 잔류 응력의 변화를 실시간으로 측정하였다. 본 연구를 통해 DLC 박막의 잔류응력이 습도에 따라 변할 수 있다는 것을 보여주었다. 특히, 폴리머성 필름과 흑연성 필름들은 습도가 높은 조건에서 압축잔류응력이 크게 증가하는데, 이는 습도가 높은 조건에서 코팅층의 안정성에 나쁜 영향을 미치므로 주의깊게 고려하여야 한다. 한편, 잔류응력의 습도 의존성이 박막의 물성에 따라 변한다는 것은 필름의 안정성을 증진시키기 위한 코팅층의 설계가 가능하다는 점을 의미한다. 습도에 의한 잔류 응력의 변화는 박막의 구조적인 변화나 화학적 반응을 동반하지는 않았다. 그러나, 잔류응력이 습도에 즉각적으로 반응한다는 점과 그 효과가 필름 두께에 반비례한다는 점은 습도에 따른 잔류응력의 변화가 필름의 표면에서 일어나는 물분자와 표면원자들과의 반응에 기인하고 있음을 보여주고

있다. 이는 적절한 표면처리를 통해 잔류 응력의 습도 의존성을 제어할 수 있음을 의미한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K.-R. Lee and K. Y. Eun, Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater. **6**, 4 (1993).
- [2] F. Z. Cui and D. J. Li, Surf. Coat. Technol. **131**, 481 (2000).
- [3] R. Hauert, Diamond Rel. Mater. **12**, 583 (2003).
- [4] L. Chandra and J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine **6**, 581 (1995).
- [5] D. Nir, Thin Solid Films **112**, 41 (1984).
- [6] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, and K. Y. Eun, Diamond Rel. Mater. **2**, 218 (1993).
- [7] D. Drees, J. P. Celis, E. Dekempeneer, and J. Meneve, Surf. Coat. Technol. **86-87**, 575 (1996).
- [8] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka, and Y. Koga, Diamond Rel. Mater. **13**, 1500 (2004).
- [9] H. Ronkainen, S. Varjus, and K. Holmberg, wear **222**, 120 (2009).
- [10] Y. Kokaku and M. Kitoh, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2311 (1989).
- [11] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, and K. Y. Eun, Diamond Rel. Mater. **3**, 1230 (1994).
- [12] A. Brenner and S. Senderoff, J. Res. NBS **42**, 105 (1949).
- [13] S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, and J. Hunter, Appl. Phys. Lett. **74**, 356 (1999).
- [14] J.-U. Oh, K.-R. Lee, and K. Y. Eun, Thin Solid Films **270**, 173 (1995).
- [15] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, and T. Akamatsu, J. Appl. Phys. **64**, 6464 (1988).
- [16] D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal, and R. L. Simpson, Diamond Rel. Mater. **4**, 191 (1995).
- [17] F. Spaepen, Acta Mater. **48**, 31 (2000).