

플라즈마 이온주입 방법으로 처리된 폴리스티렌의 분자량에 따른 표면 친수성 및 에이징 현상

김영수, 임현의, 한승희, 이연희*, 김영상*

한국과학기술연구원, 특성분석센터
고려대학교 자연과학대학 신소재화학과*
(2002, 3. 26 접수)

Wettability and Aging Effect of Polystyrene Film Treated by PSII according to the Molecular Weight

Youngsoo Kim, Hyeunui Lim, Seunghee Han, Yeonhee Lee*, Youngsang Kim*

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam, 339-700, Korea

(Received Mar. 26, 2002)

요 약 : 폴리스티렌 시료의 표면을 플라즈마 이온주입 (PSII) 기술로 처리하여 친수성을 향상시켰다. 친수성이 향상된 표면은 시간이 지남에 따라 원래 성질인 소수성으로 되돌아가려는 특성 (aging effect)이 있는데 본 연구에서는 각각 분자량이 다른 폴리스티렌 필름을 이용하여 분자량에 따른 에이징 효과를 살펴보았다. 무게평균 분자량이 각각 $M_w = 760, 2430, 31600, 115700, 280000, 903600$ 인 폴리스티렌을 가스종류와 펄스전압 등의 PSII 실험 변수에 따라 표면 친수성 변화를 측정하였고 PSII 처리 후 보관온도를 달리하여 분자량에 따른 에이징 정도를 관찰하였다. 분자량이 큰 폴리스티렌이 시간에 따른 에이징 현상이 적게 일어났으며 펄스전압과 보관온도가 높은 조건에서도 시술이 긴 폴리스티렌이 에이징이 덜 되었다. 물 접촉각을 측정하여 표면 친수성을 나타내었으며 처리 후 표면 구조 변화를 관찰하기 위하여 SEM과 AFM을 이용하였고, TOF-SIMS와 XPS를 통하여 표면에 생성된 작용기들을 확인하였다.

Abstract : Plasma source ion implantation (PSII) technique was utilized to improve the wettability of polystyrene surfaces. It is well known that treated surfaces undergo aging, leading to hydrophobic recovery with time. We investigated the aging effect of polystyrene thin film on the various molecular weights. Polystyrenes with several molecular weights ($M_w = 760, 2430, 31600, 115700, 280000, 903600$) were treated in different experimental conditions including gas species and pulse energy, and their hydrophilicity was measured by contact angle goniometer. To study wettability decay as a function of the molecular weight, PSII-treated samples were aged at different temperatures. Hydrophobic recovery of high molecular weight polystyrene was much slower than that of low molecular weight, even at high temperatures. The methods used to characterize treated surfaces were water contact angle measurement, TOF-SIMS, XPS, SEM and AFM

Key words : PSII, wettability, polystyrene, contact angle, aging effect

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5971, Fax : +82+(0)2-958-5969

E-mail : yhlee@kist.re.kr

1. 서 론

현재 산업체 전반에 걸쳐 고분자 물질이 널리 이용되고 있다. 하지만 대부분의 고분자는 접착력(adhesion), 착색성(colorability), 인쇄성(printing), 코팅(coating) 등에 대해 적합하지 않은 표면을 가지고 있다. 고분자 물질 자체의 고유 특성인 경량성, 작업성, 절연성 및 투명성 등을 바꾸지 않고, 각각의 응용분야에 적절한 표면으로 개질시킬 수 있다면 고분자의 활용 범위가 더 넓어지고 효과적으로 사용할 수 있다. 고분자 재료가 부적절한 표면 성질을 갖게 되는 주된 원인은 표면장력(surface tension)이 낮기 때문이다. 그러므로 고분자 재료의 표면장력을 높일 수 있다면 고분자 표면의 친수성(wetting properties)을 증진시킬 수 있다. 친수성은 고분자 재료의 접착력, 착색성, 인쇄성, 코팅 생체적합성(biocompatibility) 및 정전기(static electricity) 방지 효과와 직접 관련이 되는 중요한 성질이므로 친수성이 강한 표면을 만들기 위해 다양한 표면 개질 기술이 개발되어지고 있다.¹⁾ 표면 개질 방법은 화학적인 방법과 물리적인 방법이 있는데, 화학적인 방법은 고분자 표면과 용액을 반응시켜 표면의 화학적 성분을 변화시키는 방법이다. 이 방법은 표면에 특정한 작용기를 생성시키는 장점이 있으나 과정이 번거롭고 환경 오염물질을 만들어내는 단점이 있다.^{2,3)} 물리적인 개질 방법으로는 불꽃처리⁴⁾, 코로나 처리^{5,7)}, 플라즈마 처리^{8,9)}, UV처리, 레이저 처리, 방사선 처리, 이온 빔 처리^{10,11)}, 그리고, 플라즈마 이온주입(PSII)^{12,13)} 처리 등이 있다.

여러 가지 표면 처리기술로 고분자 재료 표면의 친수성을 높이지만 시간이 지남에 따라 원래의 성질로 돌아가려는 에이징 현상은 표면 처리된 고분자의 기술적 응용에 큰 장애요인으로 대두되고 있고, 지난 몇 년간 수많은 연구가 진행되고 있다. 에이징 현상은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 짧은 시간 동안에는 공기로부터 소수성(hydrophobic)인 물질들의 표면 흡착 또는 생성된 작용기의 재배열에 의해 일어나고, 시간이 지남에 따라 내부의 첨가제나 작은 분자량의 물질들이 밖으로 확산되어 나오는 현상 등에 의해 기인되어 결국 에이징 현상은 여러 가지 메커니즘이 복합적으로 이루어져 나타난다.¹⁾

이와 같은 에이징 현상을 줄일 수 있는 방법으로 금속, 세라믹, 반도체 등의 소재 분야에서 성공적으로 활용하고 있는 PSII 기술을 도입하였는데 매우 긍정적인

결과를 보였다. 이온주입 방법은 재료 표면에 높은 에너지의 이온을 입사시켜 표면 합금 및 표면 개질에 사용되는 방법인데, 특히 PSII 기술은 넓은 대면적 재료와 3차원 재료 표면을 균일하게 처리하는 적절한 표면 개질 기술로써 플라즈마, 진공, 고전압 펄스 등의 기술을 포함하고 있다.¹⁴⁾

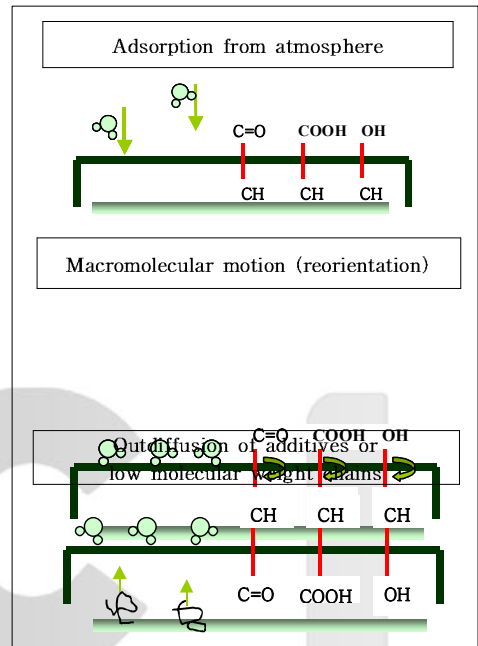


Fig. 1. Schematic of hydrophobic recovery mechanism (ref. 1)

본 실험에서는 포장재와 절연물질로 널리 사용되고 있는 폴리스티렌을 플라즈마 이온주입 방법으로 표면을 처리하여 친수성을 향상시켰다. 처리된 폴리스티렌의 분자량에 따른 에이징 효과와 표면 개질된 폴리스티렌이 보관온도에 따라 변화하는 것을 관찰하였으며 처리된 표면을 TOF-SIMS, XPS, SEM, AFM을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 플라즈마 이온주입 장치

고분자 표면에 플라즈마 이온주입을 위하여 본 실험실에서 제작한 고분자 전용의 플라즈마 이온주입 장치

를 사용하였다.¹⁵⁾ 제작한 고분자용 PSII 장치의 진공 chamber는 길이가 17인치, 지름이 16.5인치이며 chamber 벽의 두께는 0.25인치이고 앞, 뒤면은 1.0인치 스테인레스 스틸 제질인 원통형 모양이다. 플라즈마 이온주입장치의 도식화된 그림은 Fig. 2에서 나타내었고 진공 시스템을 위하여 turbo - molecular pump와 rotary pump를 사용하였으며 chamber의 기본압력은 1×10^{-5} Torr이다. 플라즈마를 발생시키는 가스는 산소와 아르곤을 사용하였고, 이 가스의 흐름속도는 MFC (Mass Flow Control) System으로 조절하였고 가스의 기본압력은 1 mTorr로 하였다. ICP(Inductively Coupled Plasma) 발생을 위하여 13.56 MHz의 RF 전원을 200 W 출력으로 사용하였고, chamber 내부에 표면을 양극화한 두께 2 mm, 폭 25.4 mm의 알루미늄 띠로 만든 직경 8인치인 원통 안테나와 chamber 밖에는 matching box와 RF 전원 장치가 연결되었다. 시료대의 위치는 안테나로부터 약 10 cm 떨어진 곳에 위치하며 이 시료대에 높은 음 전압이 가해지게 된다. 시료대의 스퍼터링(sputtering)을 피하기 위해 시료대의 아래부분은 Pyrex로 둘러싸여 있다. 실험 조건으로 음 전압 펄스는 -1 kV ~ 5 kV, 펄스 폭은 10 μ s, 펄스 주파수는 500 Hz로 사용하였고 처리시간은 1 분으로 실험하였다.

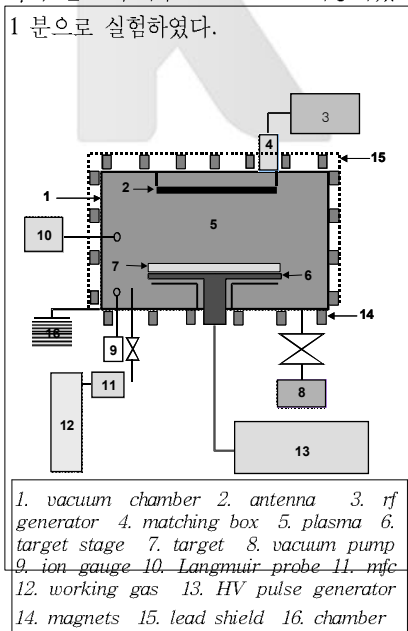


Fig. 2. Schematic diagram of PSII equipment

2.2 고분자 시료 및 측정장치

실험에 사용된 고분자 시료는 Aldrich 사(Milwaukee,

WI)에서 구입한 순수한 폴리스티렌을 사용하였으며, 고체 폴리스티렌을 용매에 녹여 solution casting 방법으로 얇은 film을 만들었다. 이때 사용된 용매는 99.8% 무수 톨루엔 (Aldrich)이고 film의 농도는 약 3 w/v%이다. 제조된 film을 110 $^{\circ}$ C에서 약 1시간 동안 열처리하였으며 film의 두께는 약 10 μ m이었다.

물 접촉각 측정은 static sessile drop 방법에 의해 측정하였으며 Rame-Hart 회사에서 제작한 Model 100인 contact angle goniometer를 사용하였다.

2.3 표면분석 장치

TOF-SIMS 측정은 Physical Electronic 사의 PHI 7200 TOF-SIMS/SALI를 이용하여 얻었으며 8 keV, 10 nA의 Cs 이온건을 사용하였다. XPS 스펙트럼은 Physical Electronic 사의 PHI 5800을 이용하여 얻었으며 장비조건은 350 W의 전력을 가진 AlK α 방사광을 단색화 장치를 통해 사용하였다.

SEM 사진은 HITACHI 장비인 고 분해능 S-4100을 사용하여 얻었으며 측정 전에 고분자 시료를 Pt-Pd 합금을 이용하여 표면을 얇게 코팅한 후 사진을 찍었다. AFM 사진은 PSI UHV STM SU-2 atomic force microscope를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리 조건에 따른 표면 개질

플라즈마를 발생시키기 위해 아르곤, 산소, 그리고 두 기체의 혼합가스를 사용하였다. 이때 사용된 각 가스의 압력은 1 mTorr이고, RF 전원의 출력은 200 W이었다. Fig. 3에서는 여러 가지 방법으로 플라즈마를 형성하여 폴리스티렌에 이온주입한 후 시료의 물 접촉각을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 모든 물 접촉각은 적어도 두 번 이상의 독립적인 실험을 통하여 얻은 평균값이며 평균값으로부터 편차는 $\pm 3^{\circ}$ 도 보다 적었다. 처리하기 전 폴리스티렌 표면의 물 접촉각이 87도를 나타내었으나, Fig. 3에서 보는 바와 같이 처리 직후 모든 시료가 5도 이하의 매우 낮은 접촉각을 보였다. 처리 1일 후에는 표면이 소수성으로 되돌아가는 것을 관찰할 수 있었고, 처리 7일 후에도 물 접촉각을 측정하여 표면의 친수성이 감소하는 것을 확인하였다. 반응성 기체인 산소 플라즈마로 표면에 이온주입 했을 때 표면 친수성이 높으며 에이징되는 정도도 적은 것을 볼 수 있는데

산소로 표면을 처리하면 표면에 산소를 포함하는 다수의 작용기가 생성된다. 표면에 생성된 작용기는 안정한 형태의 것과 불안정한 형태의 것이 있을 수 있다. 시간이 지나면서 불안정한 형태의 작용기는 다른 것과 반응하고 안정한 형태의 작용기만 남게 된다. 결과적으로 표면의 친수성이 증가하려면 표면에 산소를 포함한 안정한 작용기가 많아야 한다. Fig. 3에서 보면 산소로 처리한 표면이 시간이 지난 후에도 가장 낮은 물 접촉각을 보여 다른 가스로 처리한 표면보다 서서히 에이징되는 것을 관찰할 수 있었다.

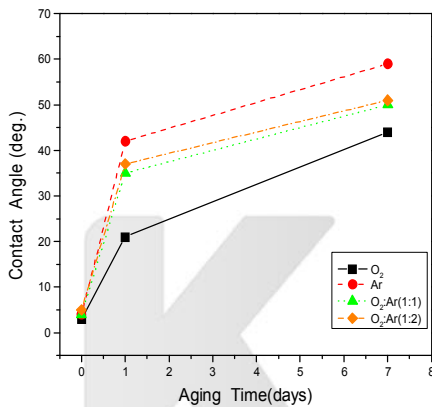


Fig. 3. Water contact angles of polystyrene treated with various gases.

산소와 같은 반응성 기체와 아르곤 같은 비활성 기체를 혼합하여 사용한 경우에도 처리 직후 낮은 물 접촉각을 확인할 수 있었는데 이것은 산소에 의한 작용기들의 형성 때문이다. 아르곤으로 표면을 처리하면 플라즈마 속의 아르곤 이온에 의해 표면에 라디칼이 형성되고 이 라디칼에 의해 고분자 사슬들이 cross-linking하여 사슬과 사슬간에 결합을 형성함으로써 고분자 사슬들이 서로 고정됨에 따라 반응성 기체인 산소 플라즈마 이온에 의해 생성되는 친수성 작용기를 어느 정도 안정하게 유지할 수 있으나 또한 아르곤에 의한 고분자 사슬들의 scission이 함께 일어나고 절대적인 산소 주입량도 적으므로 시간에 따라 에이징 되는 정도가 아르곤으로 처리한 표면보다는 작고, 산소로 처리한 표면보다는 크다.

시료내에 걸어주는 펄스 전압에 따라서 시료에 입사되는 이온의 양과 시료에 주입되는 깊이가 달라진다. 전압의 차이가 에이징 효과에 주는 영향을 알아보기 위해 이온주입 에너지를 -1 kV와 -5 kV로 달리하여 처

리하였다. Fig. 4에서는 -1 kV와 -5 kV에서 처리한 시료의 에이징 현상을 확인하기 위해 공기에 노출된 시간에 따라 물 접촉각을 측정하였는데 보는 바와 같이 분자량이 760인 경우는 크게 차이하지 않았으나 분자량이 2430인 폴리스티렌의 경우는 -1 kV로 처리된 표면이 시간에 따라 에이징이 덜 되었음을 알 수 있다.

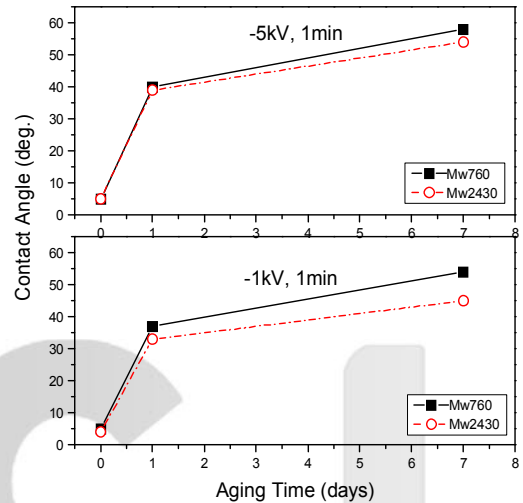


Fig. 4. Water contact angles of polystyrene implanted with different ion energies as a function of aging time

분자량이 아주 작은 폴리스티렌 (Mw 760)은 -1 kV로 처리하여도 사슬간의 결합이 끊어져 훨씬 사슬길이 짧아지므로 많은 산소 작용기가 생겨도 쉽게 에이징이 일어나고 그러므로 -5 kV와 -1 kV에서 에이징되는 정도의 차이가 크게 보이지 않았다. PSII 방법에서는 주입되는 이온 양을 적당히 하여 표면에 큰 손상을 입히거나, 고분자 시료의 사슬과 사슬간의 결합을 크게 깨지 않으면서 새로운 작용기를 만들어내는 조건을 찾아야 한다. -5 kV의 이온주입 에너지는 -1 kV에 비해 에너지가 높기 때문에 시료에 더 깊게 주입되고, 많은 고분자 사슬을 깨뜨려 작은 분자량으로 바뀌므로 표면에 산소를 포함한 작용기를 많이 만들어 친수성을 향상하여도 작은 분자량을 가진 사슬이 많아져 작용기들이 쉽게 회전하여 고분자 속으로 묻히든지, 확산되어 표면이 소수성으로 되돌아가는 에이징 현상이 더 잘 일어날 수 있다. 결과적으로 분자량이 2430인 폴리

스티렌은 펄스 전압이 -5 kV보다 -1 kV일때 에이징되는 정도가 적은 것을 확인할 수 있었다.

3.2 처리 조건에 따른 표면 개질

플라즈마 이온주입한 폴리스티렌의 표면구조를 확인하기 위하여 SEM과 AFM으로 처리전 시료와 PSII 처리한 시료 ($M_w = 115700$)를 각각 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 처리 전 폴리스티렌은 상당히 평평한 표면을 보였으며 PSII 처리한 경우는 SEM 이미지에서는 거의 차이가 없었다. AFM 이미지에서도 R_{rms} 값이 14.0 Å을 나타내어 처리전과 PSII 처리후의 폴리스티렌 표면은 거의 비슷한 거칠기의 표면을 나타내어 본 실험조건에 의한 표면구조 변화는 없는 것으로 판단되었다.

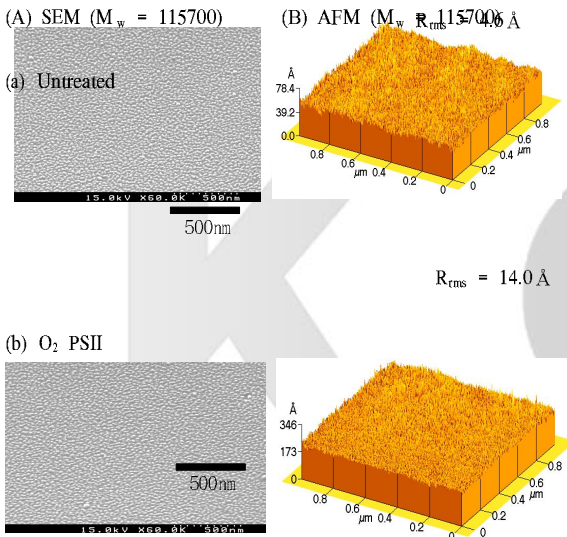


Fig. 5. (A) SEM and (B) AFM images of (a) untreated, and (b) O₂ PSII-treated polystyrene surfaces

표면의 친수성을 높이기 위해 -1 kV의 에너지로 분자량이 115700인 폴리스티렌을 PSII 처리한 후 TOF-SIMS 스펙트럼을 얻어 Fig. 6에 실었다. TOF-SIMS 장비는 고분자 표면의 최외각층에 있는 분자구조와 성분에 관한 정보를 제공하는 장점을 가지고 있으므로 PSII로 표면을 개질한 고분자 시료를 분석하는데 이용하였다. 처리하지 않은 폴리스티렌 TOF-SIMS 스펙트럼에서는 폴리스티렌의 특징적인 피크 (m/z 77, 91, 115, etc.)들이 발견되었으나 처리 후에는 특징적인 피크들이 감소하는 반면 산소를 포함한 피크들이 관찰되었다. 피크 m/z

13과 25 (각각 CH⁺와 C₂H⁺)에서 아주 강한 피크를 보였고 피크 m/z 57은 C₃H₅O⁺ ($m/z = 57.0340$)와 C₄H₉⁺ ($m/z = 57.0704$)로 확인되었으며 C₃H₅O⁺ 피크처럼 산소를 포함한 피크들이 표면 스펙트럼에서 많이 발견되었다. 이와 같이 처리 후 산소를 포함한 작용기들이 표면에 생성되어 표면 친수성이 향상됨을 알 수 있었다.

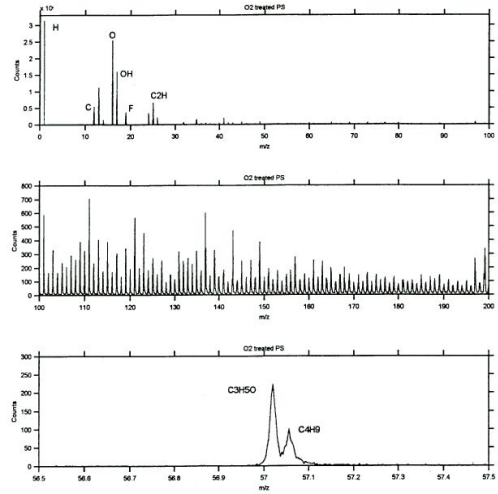
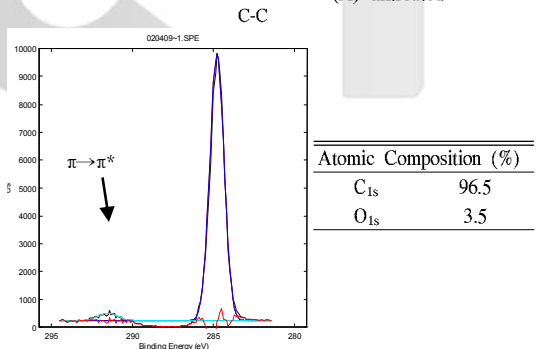


Fig. 6. TOF-SIMS spectrum of O₂ treated polystyrene in the mass range $m/z = 0 - 200$ (A) untreated



(B) O₂ PSII-treated

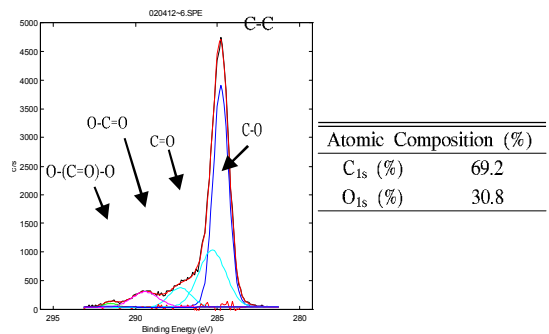


Fig. 7. Resolved XPS C_{1s} spectra of (A) untreated and (B) O_2 PSII-treated polystyrene

Fig. 7에서는 전형적인 폴리스티렌의 XPS 스펙트럼과 PSII 처리를 한 폴리스티렌 스펙트럼을 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 처리전 폴리스티렌 C_{1s} 스펙트럼은 C-C (or C-H) bond가 284.8 eV에서 보였고 shake-up ($\pi \rightarrow \pi^*$) 피크가 291.4 eV에서 나타났다. 처리 후에는 많은 양의 O_{1s} 피크를 보이고 C_{1s} 피크에서도 높은 결합에너지 쪽으로 산소와의 결합을 보이는 피크들이 shoulder로 보였다. 이와 같은 피크를 curve fitting 한 결과 C-O, C=O, O-C=O, O-(C=O)-O 등을 포함한 다양한 작용기들이 포함되어 있는 것을 확인하였는데 산소를 포함한 여러 작용기들이 표면 친수성과 밀접한 관계가 있음을 보였다.

3.3 분자량에 따른 PSII 처리 효과

에이징 효과가 가장 적게 되는 조건을 찾기 위해 시료 처리 조건에 따라서 물 접촉각을 측정하였는데 가스는 산소를 사용하고 펄스 전압을 -1 kV로 했을 때 폴리스티렌 필름의 에이징이 가장 적게 되는 것을 확인하였다.

무게 평균 분자량(M_w)이 다른 폴리스티렌 시료를 준비하여 처리 후 각각의 분자량에 따라서 에이징 현상을 확인하기 위해 물 접촉각을 측정하였으며, Fig. 8에 나타내었다.

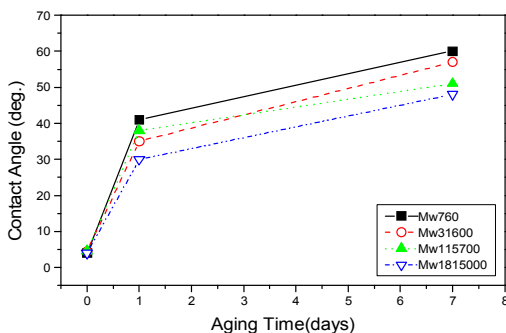


Fig. 8. Water contact angle of PSII-treated polystyrene with different molecular weights as a function of aging time

분자량이 클수록 사슬의 길이가 길어져 분자와 분자사이의 사슬들이 더 복잡하게 꼬여있으므로 사슬이 움직

이는 것에 제한을 받게된다. 산소 플라즈마로 이온주입을 했을 경우, 표면에 작용기가 형성되는데 분자량이 클수록 생성된 작용기의 운동이 감소하기 때문에 작용기의 재배열(reorientation)이나 확산이 적게된다. 처리된 모든 시료들은 처리 직후 거의 5도 이하의 낮은 접촉각을 나타내는데 이것은 표면에 산소를 포함하는 작용기가 생성되기 때문에 표면의 친수성을 증가시켰다고 할 수 있다. 처리 1일이 지난 후에는 에이징이 일어나 30~40도 정도의 물 접촉각을 갖게된다. 시간이 더 지날수록 낮은 분자량의 시료는 쉽게 작용기들이 움직여 에이징이 더 많이 되고, 높은 분자량일수록 분자 사슬이 길고 작용기를 잡아주거나 확산을 막아주는 역할을 하여 에이징이 덜 되었다. Fig. 8에서는 분자량이 큰 시료가 분자량이 작은 시료보다 고분자 사슬의 운동이 감소하고, 생성된 작용기의 재배열 및 확산을 감소시켜주는 결과를 보여주었다.

3.4 보관온도에 따른 에이징 효과

플라즈마 이온주입된 고분자 시료들이 보관온도 변화에 따라 나타나는 에이징 현상을 관찰하기 위하여 처리된 시료를 20 °C(실온), 40 °C, 80 °C 온도에서 2시간, 4시간 동안 보관한 후 물 접촉각을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

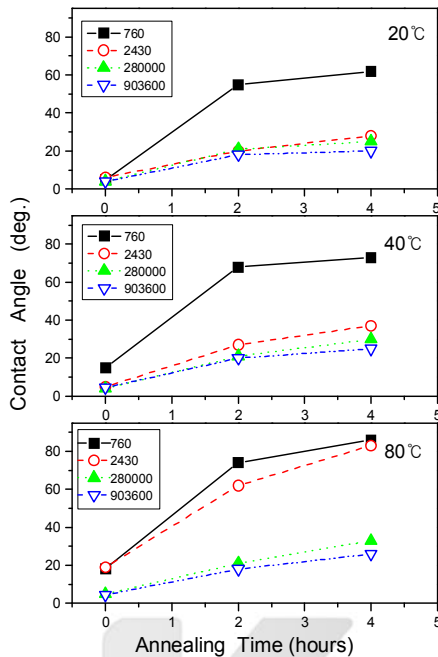


Fig. 9. Water contact angle of different molecular weight polystyrenes stored at various temperatures as a function of aging time

지금까지 플라즈마 이온주입한 시료를 일정기간 공기 중에 방치하여 물 접촉각을 측정하였는데, 본 실험에서는 처리된 시료의 보관 온도를 높여 소수성으로 되돌아가는 속도와 정도를 확인하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 각 온도에서 분자량이 낮은 시료는 매우 빠른 시간 안에 에이징되는 반면에 분자량이 큰 시료는 높은 온도에서 일정시간 동안 보관해도 소수성으로 돌아가는 정도가 상당히 적었다. 또한 보관온도가 높을수록 적은 분자량을 가진 시료는 에이징되는 속도가 빨랐고, 분자량이 760인 폴리스티렌의 경우는 고분자 사슬길이가 짧아 실온에서 보관해도 분자의 움직임이 쉽게 일어나 다른 높은 분자량을 갖는 폴리스티렌에 비해 에이징이 더 빨리 되는 것을 확인할 수 있었다. 분자량 2430을 갖는 폴리스티렌은 표면처리 후 실온에서는 상당히 낮은 속도로 에이징되었으나 40 °C에서는 시간에 따라 에이징되는 기울기가 좀 더 증가하였고, 80 °C에서는 2시간이 지나면 물 접촉각이 60도 이상 증가하였다. 이와 같이 에이징이 일어나는 정도도 낮은 분자량에서 더 급격하게 변화되고 높은 분자량에서는 더디게 진행되었다. 이 결과는 고분자에 열을 가해주면 분자의 운동이 활발해져서 빠른 시간 내에 표면에 생

성된 작용기들이 쉽게 회전하거나 재배열이 일어나 에이징 현상이 가속화되는데 분자량이 작을수록 그 현상이 뚜렷하게 나타났다.

4. 결 론

플라즈마 이온주입(PSII) 방법을 이용하여 폴리스티렌 표면의 친수성을 향상시켰으며 실험 변수에 따른 표면 개질 정도와 에이징 되는 현상을 관찰하였다. 처리한 표면을 TOF-SIMS, XPS, SEM, AFM으로 관찰해 본 결과 표면에 새로 생성된 산소를 포함한 다양한 작용기에 의해 표면 친수성이 증가한 것을 알 수 있었다.

PSII 기술을 이용하여 분자량이 각각 다른 폴리스티렌 시료를 처리한 후 시료 표면의 친수성 및 에이징 현상을 관찰하였는데 에이징 현상은 사슬과 생성된 작용기의 운동에 큰 영향을 받아 고분자 사슬과 생성된 작용기 분자의 움직임이 활발해지는 조건에서 더욱 쉽게 에이징 현상이 일어나게 되어 처리된 표면이 소수성으로 되돌아가는 정도가 더 커지는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부와 한국과학재단 목적기초연구(RO4-2000-000-00016-0) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 1994
2. R. D. Astumian and Z. A. Schelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 304(1984)
3. D. W. Dwight, W. M. Riggs, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 650(1994)
4. I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath, and E. Sheng, *Surf. Interface Anal.* **17**, 507 (1991)
5. E. Occhiello and F. Garbassi, "International Encyclopedia of Composites", Vol. 5, 390, S. M. Lee, Ed., VCH, New York, 1991
6. E. C. Onyiriuka, L. S. Hersh, and W. Hertel, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 98 (1991)
7. J. Lee, H. Kim, P. Park, H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A : Polym Chem.*, **32**, 1569 (1994)
8. D. L. Flamm and V. M. Donnelly, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **1**, 317 (1981)
9. L. J. Gerenser, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1**, 303(1987)
10. K. H. Bather, V. Herrmann *Surf. Coat. Technol.*, **74**, 670 (1995)
11. N. Sprang, D. Theirich, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.* **74-75**, 689 (1995)
12. J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, and N. C. Tran, *J. Appl. Phys.* **62**, 4591 (1987)
13. J. R. Conrad, "U. S. Patent" 4. 764. 394. 1998
14. S. Han, H. Kim, Y. Lee, J. Lee, S. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 270 (1996)
15. H. Lim, Y. Lee, S. Han, J. Cho, K. Kim, *J. Vac. Sci Technol. A* **19** 1490 (2001).