

플라스마 중합의 이론과 응용

조 동 련

1. 서 론

최근 들어, 진공 기술의 눈부신 발달은 진공을 이용한 각종 첨단 기술들의 실용화에 박차를 가하고 있다. 그 중에서도 특히 플라스마 공정은 괄목할만한 성장을 보이면서 산업 전반에 걸쳐 각종 소재들의 제조 및 가공에 광범위하게 이용되어 가고 있다. 본 총설에서 소개하고자 하는 플라스마 중합(plasma polymerization)은 이러한 플라스마 공정의 하나로서 기체 및 유기 증기들이 저압 상태에서 플라스마로 전환될 때 고분자 물질이 생성되면서 주위의 고체 표면에 박막의 형태로 입혀지는 현상을 이용하는 기술이다.

이 현상은 1950년대에 전기적 방전을 이용하여 플라스마를 연구하던 중 우연히 발견되었으나, 한동안 아무런 관심을 끌지 못하다가 1960년대에 이르러서야 생성된 물질이 고분자 물질임이 확인됨에 따라 고분자를 합성시킬 수 있는 새로운 방법으로서 관심을 끌기 시작하였다.

하지만, 플라스마 중합을 일반적인 고분자 합성 기술로 보아서는 안된다. 중합 반응이 진공에 가까운 1 torr 내외의 저압 상태에서 진행되며, 합성된 고분자는 주위에 있는 고체들의 표면에서 박막으로 성장한다. 따라서, 플라스마 중합은 기존의 중합들과는 달리 고분자 합성보다는 박막 제조 및 고체의 표면 개질에 적합한 기술이며, 다음과 같은 장점들을 가지고 있다.

(1) 기체나 증기와 같이 가장 기초적인 소재로부터 마지막 처리 단계까지 한 과정에서 이루어진다.

(2) 0.01 μm 두께의 초박막일지라도 아무런 흠이 없이 균일하게 코팅할 수 있다.

(3) 단량체가 반응기들을 가지고 있지 않더라도 중합시킬 수 있으므로 선택할 수 있는 코팅 소재의 폭이 넓다.

(4) 진공에서 안정한 물질이면 어떠한 물질에도 코팅할 수가 있다.

(5) 코팅된 박막의 접착력이 우수하다.

(6) 건식 방법이므로 용매에 의한 환경 오염이 없다.

(7) 코팅 소재와 에너지의 소비량이 적어 경제적이다.

2. 플라스마 중합의 일반적인 이론

2.1 플라스마 중합에 사용되는 플라스마의 종류

플라스마는 이온화되어 있으면서 전체적으로는 전기적 중성을 띄고 있는 기체를 가리킨다.¹⁻³ 이 플라스마에는 두 종류가 있는데, 하나는 이온화 정도가 높고 구성 요소들이 열역학적으로 평형 상태에 있으며 평균온도가 수 만도에 달하는 “고온 플라스마(high temperature plasma 또는 hot plasma)”이고, 다른 하나는 이온화 정도가 극히 미미하고(이온 농도; $10^{-5} \sim 10^{-6}$) 구성 요소들이 열역학적으로 평형을 이루고 있지 않으며 평균온도가 상온보다 약간 높은 “저온 플라스마(low temperature plasma 또는 cold plasma)”이다. 플라스마 중합에 사용되는 플라스마는 후자의 저온 플라스마이며, 저압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면 손쉽게 얻을 수 있다. 이 때문에, 플라스마 중합은 한 때 “glow



조동련

1972~ 서울대 화학공학과(학사)
1976
1976~ 국방과학연구소 연구원
1981
1981~ University of Missouri-Rolla
1984 (석사)
1984~ University of Missouri-Rolla
1986 (박사)
1986~ University of Missouri-Rolla
1987 Postdoc.
1988~ Institute for Surface Chemistry(Sweden) Group Leader
1991~ University of Missouri-Columbia Research Assistant
1993 Professor
1993~ 전남대 정밀화학조교수
현재

Plasma Polymerization and It's Application

전남대학교 정밀화학조(Dong Lyun Cho, Dept. of Fine Chemicals and Process Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

discharge polymerization”으로 불리기도 하였다.

저온 플라즈마는 다시 기체 및 증기들의 종류에 따라 세 그룹으로 분류될 수 있다.⁴ 첫번째는 불활성 기체들의 플라즈마로서, 이 플라즈마에서는 화학 반응이 거의 일어나지 않는다. 두번째는 수소, 산소, 질소, 이산화 탄소 등과 같이 아주 간단한 기체들의 플라즈마로서, 이 플라즈마에서는 각종 반응기들이 생성되어 주위의 고체 표면과 화학 반응을 일으키지만 고분자 물질은 생성되지 않는다. 세번째는 그 이외의 모든 기체 및 증기들의 플라즈마로서, 화학 반응과 함께 고분자 물질이 생성되는 플라즈마 증합용 플라즈마이다. 플라즈마 증합을 이용하면 메탄과 같이 특정한 반응기들을 가지고 있지 않는 비활성 기체들의 증합도 가능하다.

2.2 플라즈마 증합 반응

플라즈마 증합 반응은 한마디로 기체 및 증기들의 분자들이 플라즈마 상태에서 반복적으로 활성화-비활성화(consecutive activation-deactivation) 단계를 거치면서 고분자로 성장해 가는 과정이라 볼 수 있다. 반응기에 주입된 기체나 증기의 분자들이 플라즈마 내에 존재하는 전자, 이온, 광자 등과 같이 높은 에너지를 가지고 있는 입자들과 충돌하여 에너지를 흡수하는 활성화 단계에서는 들뜬 상태의 분자들, 자유 라디칼, 이온, 이온-라디칼 등과 같은 반응기들이 생성되고, 비활성화 단계에서는 이렇게 생성된 반응기들이 낮은 에너지 상태에 있는 분자들 또는 주위의 고체 표면과 충돌하여 에너지를 방출하면서 더 큰 분자로 결합해나간다. 비활성화된 분자들은 또 다시 활성화될 수 있으며 이 과정은 플라즈마 조건이 사라질 때까지 반복된다.

생성된 반응기들중 플라즈마 증합에 가장 직접적으로 관여하는 반응기에 대해서는 한동안 논란이 되어왔으나, 이제는 자유 라디칼로 보는 것이 일반적인 견해이다. 하지만, 플라즈마 증합은 기존의 라디칼 증합처럼 연쇄 증합으로 진행하지는 않는다. 하나의 자유 라디칼이 다른 자유 라디칼 또는 분자들과 충돌하는데 상당한 시간이 걸리는 진공에서 진행되므로 단계 증합으로 진행될 수밖에 없으며, 축합 증합과 같은 단계 증합보다는 훨씬 빠른 속도로 진행되므로 rapid step-growth polymerization(RSGP)으로 설명되고 있다.⁴

Yasuda는 이 RSGP 원리를 토대로 하여 플라즈마 증합의 전체적인 반응 메커니즘을 **그림 1**에 있는 도표로써 나타내었다. 도표에서 보는 바와 같이, 전체적인 반응은 단일 반응기들의 반응으로 진행되는 cycle I과 다중 반응기들의 반응으로 진행되는 cycle II로 구성되어 있다. Cycle I은 반복적인 활성화-비활성화 과정을 보여주고 있으며, cycle II는 증합이 끝난 후에도 고분자 내부에 높은 농도의 자유 라디칼들이 존재할 수 있다는 사실을 보여주고 있다. 도표상에는 나타나 있지 않지만, cycle

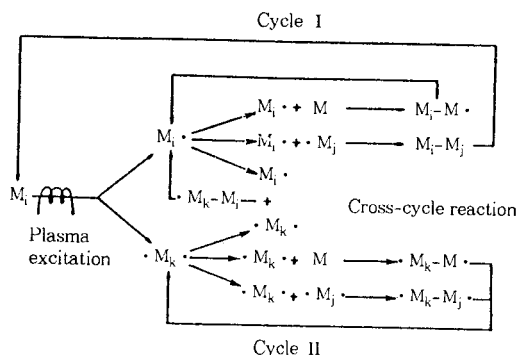


그림 1. 플라즈마 증합의 bicyclic step-growth 메커니즘.⁴

II에서도 활성화-비활성화의 반복이 가능하다.

이 도표는 플라즈마 증합의 성장 반응이 활성화 단계에서 생성된 반응기들의 결합에 의해서 뿐만 아니라, 기존의 라디칼 증합처럼 연쇄 반응에 의해서도 진행(plasma-induced polymerization)될 수 있음을 시사하고 있다. 하지만, 그러한 경우는 극히 드물고 대부분 반응기들의 결합으로 진행된다(plasma-state polymerization). 이 때, 반응기들은 원래의 분자 골격을 유지하지 못하고 원자 또는 파쇄된 분자(fragmented molecule) 형태로 존재하는데, 이 때문에 플라즈마 증합을 분자들의 결합으로 진행되는 기존의 증합들과 구별하여 “atomic(non-molecular) polymerization”으로 규정하기도 한다.⁴

2.3 박막 성장

플라즈마 증합 반응은 기체 상태에서 진행될 수도 있지만, 진공 상태에서는 기체-기체 충돌에 대한 기체-고체 충돌의 비율이 높고 에너지 방출이 용이한 고체 표면에서 반응기들의 비활성화가 보다 쉽게 이루어지므로 주로 고체 표면에서 진행된다고 볼 수 있다. 또한, 기체 상태에서 성장한 분자들도 종래에는 고체의 표면에 흡착된다. 따라서, 합성된 고분자 물질들은 고체 표면 위에서 박막으로 성장하게 된다.

하지만, 박막의 성장 속도가 항상 고분자의 증합 속도와 일치하는 것은 아니다. 플라즈마 내에서는 플라즈마 증합과 함께 여러 가지 다른 반응들이 일어날 수 있는데, 이들중 sputtering과 chemical etching 반응은 이미 박막으로 입혀진 고분자 물질들의 일부를 떼어 내거나 분해시키는(ablation) 역할을 한다. 따라서, 박막의 성장 속도는 고분자 증합 속도보다 ablation 속도만큼 느려진다. CAP(competitive ablation and polymerization) 메커니즘으로 불리는 이 현상은 **그림 2**에 도식적으로 설명되어 있다.⁵

박막의 성장 속도(deposition rate)는 대략 수 십에서 수 백 Å/min 정도이며, 주입된 기체 또는 증기의 종류, 반응기의 종류 및 형태, 고체(substrate)의 위치 및 온도, 그리고 기체 유량(F), 기체 압력(P), discharge power(W) 등과 같은 공정 변수들의 조건에 따라 달라진다.

플라스마 중합은 그림 3에서와 같이 박막 성장 속도의 전기 에너지(W/FM ; 분자의 단위 무게당 공급되는 전기 에너지, 여기서 M 은 기체 또는 증기의 분자량)에 대한 의존성에 따라 세 영역으로 나뉜다.⁴ 영역 I은 분자들의 수에 비하여 공급되는 에너지가 낮은 영역으로서, 이 영역에서는 성장 속도가 W/FM 이 증가함에 따라 선형적으로 증가한다. 영역 III은 이와는 반대로 이미 모든 분자들을 활성화시키기에 충분한 에너지가 공급된 영역으로서, W/FM 이 증가하여도 성장 속도는 더 이상 증가하지 않는다. 그림에는 나타나 있지 않지만, 높은 ablation 속도 때문에 CAP 메커니즘에 따라 성장 속도가 오히려 줄어들 수가 있다. 영역 II는 이들 사이에 있는 과도 영역이다.

2.4 고분자 박막의 구조

플라스마 중합에 의하여 합성되는 “플라스마 고분자”들은 일반 고분자들과는 상이한 화학 구조를 가지고 있

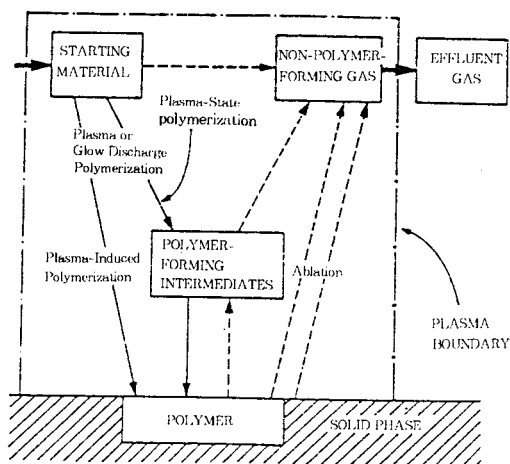


그림 2. 플라스마 중합의 competitive ablation and polymerization 메커니즘.⁵

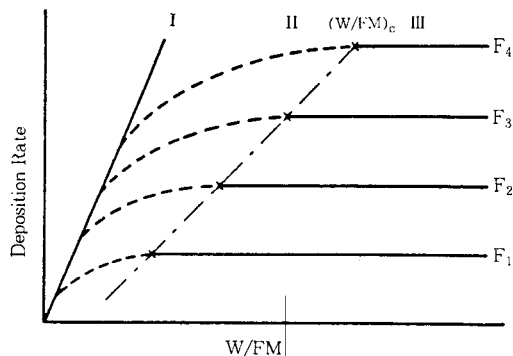


그림 3. 여러 가지 기체 유량에서 성장 속도의 W/FM 의존성에 따른 플라스마 중합의 영역.⁴

다. 일반 고분자들의 화학 구조는 대체로 단량체들의 화학 구조에 따라 결정되는 반면에, 플라스마 고분자들의 화학 구조는 특별한 경우(plasma-induced polymerization의 경우)를 제외하고는 단량체들의 화학 구조보다는 공정 조건에 더 큰 영향을 받는다. 그 이유는 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되는 플라스마 중합의 “atomic (nonmolecular) polymerization” 특성에서 찾아볼 수 있다. 즉, 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되므로 합성된 고분자들의 화학 구조가 단량체 분자들의 화학 구조보다는 분자들의 파쇄 패턴 및 파쇄도(degree of fragmentation)에 더 큰 영향을 받게 되고, 이 파쇄 패턴 및 파쇄도는 공정 조건에 의하여 결정되기 때문이다.

공정 조건에 따라 구조가 바뀌므로, 똑같은 단량체로부터 전혀 다른 구조의 고분자들이 합성될 수도 있으며, 이와는 반대로 다른 종류의 단량체들로부터 거의 유사한 고분자가 합성될 수도 있다.^{6,7} 따라서, 명칭도 폴리에틸렌, 폴리스틸렌, 폴리아미드 등과 같이 단량체 또는 기능기의 명칭 앞에 “폴리”를 붙여서 부르지 않고, 단량체의 명칭 뒤에 “플라스마 고분자”를 붙이거나 단량체의 명칭 앞에 “플라스마 중합된”을 붙여서 부른다. 에틸렌이 단량체인 경우, 에틸렌 플라스마 고분자(plasma polymer of ethylene) 또는 플라스마 중합된 에틸렌(plasma polymerized ethylene)으로 부른다.

플라스마 고분자들은 대체로 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가지고 있는 박막의 형태로 고체의 표면에 입혀진다.⁴ 가교의 정도는 공정 조건의 여러 가지 변수들 중 전기 에너지의 공급량(W/FM)과 밀접한 관계가 있으며, 전기 에너지의 공급량이 증가할수록 높아지는 경향을 보인다. 플라스마 고분자에서의 가교는 일반 고분자에서 볼 수 있는 단순한 분자들 간의 가교가 아니고 원자 단위의 가교이며, 경우에 따라서는 다이아몬드나 흑연과 유사한 구조를 가질 수도 있다.⁸⁻¹¹ 이 때문에, 플라스마 고분자들은 어떠한 용매에도 녹지 않고, 높은 온도에서도 잘 견디며, 기계적 특성이 우수하다.

일반적으로, 높은 가교도는 박막 코팅에 있어서 긍정적인 측면을 가지고 있지만 기능성 박막을 코팅할 때처럼 부정적으로 작용할 때도 있다.¹² 가교도가 높아짐에 따라, 박막이 함유할 수 있는 기능 기들의 숫자가 줄어들기 때문이다. 그림 4와 5는 여러 가지 discharge power에서 플라스마 중합된 아크릴 산의 ESCA 및 FTIR spectrum들을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, C(O)OH 기의 밀도는 discharge power가 증가함에 따라 낮아지고 있음을 알 수 있다. 따라서, 기능성 박막을 코팅하고자 할 때에는 가능한 적은 양의 전기 에너지를 공급하여야 한다. 하지만, 이 경우 유의하여야 할 점이 있는데, 플라스마 고분자가 박막의 형태가 아닌 오일의 형

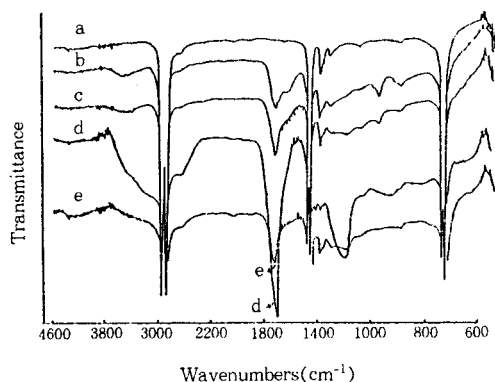


그림 4. 여러 가지 discharge power에서 폴리에틸렌에 코팅된 아크릴 산 플라즈마 고분자들의 FTIR/ATR 스펙트럼 ; (a) untreated, (b) 50W, (c) 20W, (d) 5W, (e) 5W 세척후.¹²

태로 입혀지지 않도록 조심해야 한다.

플라즈마 고분자가 모든 조건에서 항상 박막의 형태로 입혀지는 것만은 아니다. 오일이나 분말의 형태로 입혀질 수도 있는데, 이 때는 낮은 가교도를 가지며 용매에도 녹을 수 있다.¹³⁻¹⁵ 오일이나 분말이 형성되는 공정 조건에 대하여서는 공정 변수들의 다양성과 복잡성 때문에 한마디로 정리할 수는 없지만, 오일은 대체로 전기 에너지의 공급량이 낮은 상태에서 고분자들의 성장이 plasma-induced polymerization에 의해 주도될 때 형성되고 분말은 전기 에너지의 공급량이 높고 기체의 압력이 높은 상태에서 고분자들의 성장이 고체의 표면에서보다는 기체 상에서 주로 진행될 때 형성된다고 볼 수 있다. 높은 밀도의 기능기와 함께 용매에 녹지 않고 기계적 강도를 유지할 수 있는 박막을 얻으려면 공정 조건들을 복합적으로 활용해야 할 것이다.

3. 플라즈마 중합 반응기

플라즈마 중합 반응기는 그림 6에서 보는 바와 같이 기본적으로 flow control unit, reaction chamber, vacuum unit, power supply로 이루어져 있다. Flow control unit은 기체나 증기들의 유량을 일정하게 유지시켜 주는 역할을 하며, 기체들의 경우에는 control valve가 달린 flow controller를, 용축이 일어나기 쉬운 증기의 경우에는 metering valve를 사용하는 것이 효과적이라 볼 수 있다. Reaction chamber에는 전극이 설치되어 power supply와 연결되는데, chamber 내부에 설치할 수도 있고 chamber 외부에 설치할 수도 있다. Power supply로는 d.c., a.c., audio frequency, radio frequency, microwave 등 광범위한 주파수의 power supply가 사용될 수 있으나, 전극을 chamber의 외부에 설치하고

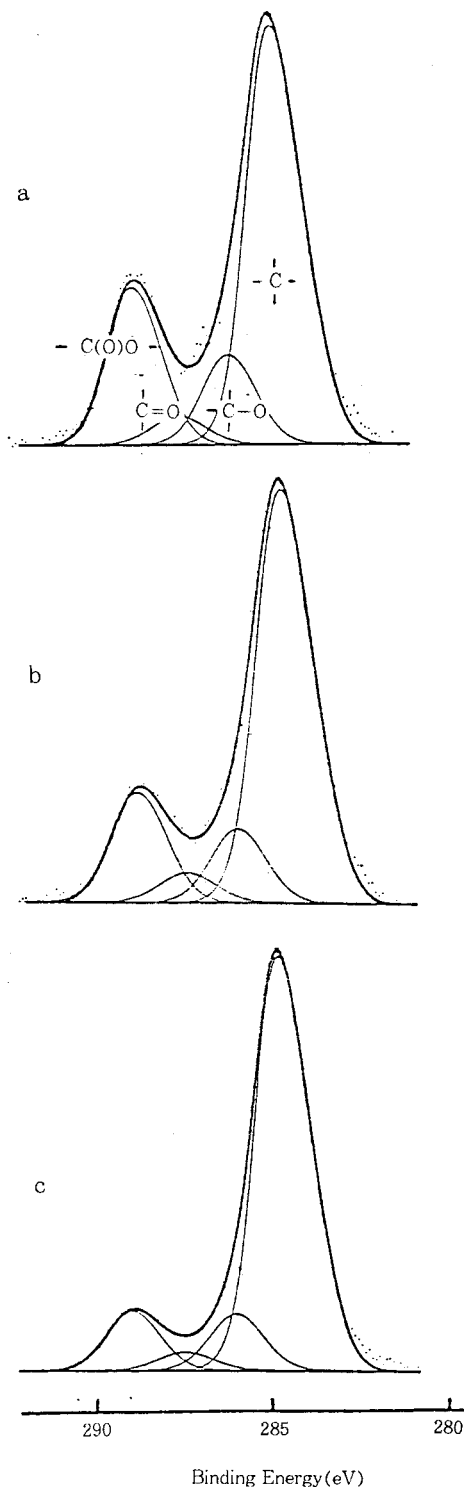


그림 5. 여러 가지 discharge power에서 폴리에틸렌에 코팅된 아크릴 산 플라즈마 고분자들의 ESCA C1s 스펙트럼 ; (a) 5W, (b) 20W, (c) 50W.¹²

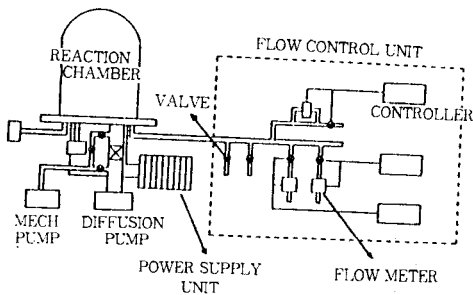


그림 6. Bell-Jar형 플라스마 중합 반응기.

자 할 때는 radio frequency 이상의 power supply를 사용하여야 한다. Vacuum unit으로는 플라스마 중합이고 진공이 아닌 1 torr 내외에서 진행되므로 rotary vacuum pump를 사용하는 것이 일반적이나, pumping 속도를 높이기 위하여 booster를 사용하거나 잔여 공기에 의한 오염을 줄이기 위하여 diffusion pump 등을 부착하여 사용하기도 한다.

4. 플라스마 중합의 응용 분야

플라스마 중합의 응용 분야는 너무 광범위하여 모두 다룰 수는 없으므로, 본 총설에서는 몇 가지 대표적인 사례들을 모아 소개하고자 한다.

4.1 고분자 소재 분야

고분자 물질들은 플라스마 영향권 내에 놓이면, 플라스마에서 생성된 높은 에너지의 입자들과 자외선의 영향을 받아 표면에 자유 라디칼들이 생성된다. 이 자유 라디칼들은 플라스마 중합으로 성장하고 있는 플라스마 고분자 박막과 화학 결합을 이루기 때문에 플라스마 고분자 박막은 고분자 물질들의 표면에 grafting된다고 볼 수 있다. 따라서, 고분자 물질들의 표면을 개질할 때에는 박막 자체의 접착력은 우려할 필요가 없으며, 표면 개질의 목적에 따라 코팅할 박막의 종류를 선택하면 된다.

4.1.1 접착력 향상

폴리올레핀을 위시한 대다수의 고분자 소재들은 페인트나 잉크 등을 도장하거나 접착제 등을 사용하여 다른 소재들과 접합하고자 할 때 접착력이 떨어지는 문제점을 안고 있다. 페인트나 잉크 등이 강하게 접착되려면, 우선 이들이 잘 적시도록 피착체의 표면에너지가 높아야 하고, 피착체의 표면에는 페인트나 잉크의 고체 성분들과 화학 결합, 수소 결합, 극성 결합, 또는 acid-base interaction 등과 같은 강한 결합을 일으킬 수 있는 기능이 존재하여야 하는데, 대부분의 고분자 소재들은 표면에너지가 낮은 편이며 반응성도 거의 없기 때문이다.

고분자 소재들의 표면에너지와 반응성을 높이기 위한

노력은 오래 전부터 시작되어 화학 처리 등 여러 가지 방법들이 이용되어왔으나, 최근에는 화염 처리, 코로나 방전 처리, 플라스마 처리(plasma treatment)와 같은 건식 방법에 보다 많은 관심이 집중되고 있다. 하지만, 이러한 방법들도 몇 가지 단점들을 지니고 있는데, 플라스마 중합은 이러한 단점들을 보완해줄 수가 있다.

화염이나 코로나 방전 처리는 주로 고분자 소재들의 표면을 산화시키는 방법이라 볼 수 있다. 따라서, 산화물 이외의 기능기를 도입하기가 어렵다. 또한, 각종 산화물들이 동시에 생성되므로 원하는 특정 산화물 한 가지만을 도입할 수가 없다. 플라스마 처리(고분자 물질이 생성되지 않는 저온 플라스마)의 경우에는 암모니아와 같이 산소가 포함되어 있지 않는 기체를 사용하면 산화물 이외의 기능기도 도입할 수가 있다. 하지만, 특정 기능기 한 가지만을 선택적으로 도입할 수 없기는 마찬가지이다. 플라스마 중합을 이용하면 이러한 문제점을 해결할 수가 있는데, 그 예로서, C(O)OH 기를 선택적으로 도입하고자 할 경우에는 아크릴산을(그림 4와 5 참조), 그리고 NH₂ 기를 선택적으로 도입하고자 할 경우에는 diamino-cyclohexane을 적절한 공정 조건 하에서 플라스마 중합시키면 된다.^{12,16} 폴리에틸렌에 아크릴산을 플라스마 중합시켜 높은 밀도의 C(O)OH 기를 도입할 경우에는 물과의 접촉각을 15°까지 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다.

화염, 코로나 방전 및 저온 플라스마로 처리된 고분자 소재들의 표면 화학 구조는 노화 현상(ageing)을 보이는 경우가 많다. 이는 각 분자들과 한 분자 내의 화학 그룹들이 가지고 있는 이동성 때문으로, 표면에 있던 분자 또는 화학 그룹들이 주위의 환경이 변함에 따라 내부로 숨어버릴 수 있기 때문이다.¹⁷ 폴리올레핀과 같이 골격을 구성하는 탄소 원자들이 단일 결합으로 이루어져 있으며 가교가 되어있지 않은 선형 고분자들의 분자들은 비록 느린 속도일지라도 끊임없이 움직이고 있으며, 분자의 축을 중심으로 하여 회전도 쉽게 일어날 수 있다. 플라스마 고분자들은 가교되어 있기 때문에 이러한 문제점을 최소화시킬 수 있다.

고분자 소재들은 다른 종류의 고분자 또는 금속 등과 접착제로 접합되어 사용되는 경우가 많은데, 이 경우 어느 한쪽 또는 양쪽에 플라스마 고분자 박막을 입히면 접착력을 크게 향상시킬 수 있다. Inagaki 등은 폴리에틸렌, 테프론, 알루미늄 및 스테레스 스틸 관에 매탄, 에틸렌 및 아세틸렌 플라스마 고분자를 입히고, 접착제를 사용하여 플라스틱/플라스틱 및 플라스틱/금속의 접합 조인트를 만들어 접착력을 측정한 결과 접착력이 3~10배까지 향상됨을 볼 수 있었다.¹⁸ 이러한 접착력 향상의 예는 많으나, 여기에서 특히 강조되고 있는 것은 접착력 향상의 효과가 접합 조인트가 처해있는 환경에 따라 달라진

다는 것이다. 접착 후 바로 측정했을 때에는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 플라스마 고분자 순으로 나타났던 접착력 향상 효과가 접합 조인트들을 70도의 물에 담근 후에 측정했을 때에는 반대로 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 플라스마 고분자 순으로 나타났다.

이러한 접합 조인트들은 극성이 강한 플라스마 고분자를 입힐 경우 접착제를 사용하지 않고도 높은 접착력을 가질 수가 있다. 표 1은 폴리에틸렌 필름을 알루미늄, 스틸, PET 및 나일론 필름에 접착제를 사용하지 않고 직접 용융 접착(thermal lamination)시켰을 때의 접착력을 보여주고 있다. 아무런 처리를 하지 않고 그대로 접착시킬 경우에는 접착력이 거의 없다가 폴리에틸렌에 아크릴산 플라스마 고분자를 입히면 접착력이 크게 향상되며, 양 쪽에 모두 아크릴산 플라스마 고분자를 입힐 경우에는 고분자 필름이 끊어질 정도로 접착력이 높아짐을 알 수 있다.

4.1.2 수분, 기체 및 조그만 분자들의 차단막 코팅

일반적으로 고분자 소재들은 금속이나 무기 소재들에 비하여 조적이 치밀하지 못하기 때문에 수분 및 기체들의 투과성이 높은 편이다. 이점은 포장용 필름이나 포장 용기의 소재로서 고분자 소재들이 가지고 있는 가장 큰 취약점인데, 플라스마 중합을 이용하면 이 문제를 극복할 수 있으리라 본다.

앞에서 언급한 바와 같이, 플라스마 고분자들은 공정 조건에 따라 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가질 수 있어 수소와 같이 아주 조그만 분자들도 차단할 수가 있다. 플라스마 고분자들의 산소, 수소, 이산화 탄소 및 수분에 대한 투과도는 대략 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ sec cmHg}$ 정도이며,¹⁹ diamond-like carbon 필름의 경우에는 이보다 더 낮은 것으로 알려져 있다. 이렇게 낮은 투과도 때문에, 25 μm 두께의 폴리에틸렌에 플라스마 고분자 박막을 0.2 μm 정도만 입혀도 폴리에틸렌의 투과도는 거의 1/100로 줄어들게 된다.

플라스마 고분자 박막은 또한 플라스틱에 들어있는 각종 첨가제들이 밖으로 확산되어 나오는 것을 막는 데 효과적이다. PVC를 유연하게 만들기 위해 첨가되는 가소제를 예로 들 수 있는데, Iriyama는 가소제가 들어있는

PVC에 플라스마 고분자 박막을 입힘으로써 가소제의 손실을 가열된 오븐에서는 47%까지 용매에 의한 추출의 경우에는 98%까지 줄일 수 있었다.²⁰ 또한, 난방용 배관 파이프에 쓰이는 폴리에틸렌 튜브에 첨가되어 있는 안정제가 뜨거운 물에 의하여 추출되어 나오는 것을 방지하는데 응용하기도 하였다.²¹

4.1.3 전도성 박막 코팅 및 Metallization

일반적으로 플라스마 고분자들은 전기 절연체이다. 하지만, organometallic compound들을 단량체로 사용하거나, sputtering과 플라스마 중합을 동시에 진행시키거나, multi-conjugation의 구조를 갖도록 하면 플라스마 고분자들도 전기 전도성을 갖게 된다.²²⁻²⁵ 그러므로, 이러한 방법들을 이용하면 전도성 박막 또는 금속 박막의 코팅이 가능해진다.

Organometallic compound에 함유되어 있는 금속 성분들은 분자 내의 다른 유기 성분들보다 비교적 약한 결합력을 가지고 있어 organometallic compound 분자들이 플라스마 상태에서 파쇄될 때 가장 쉽게 해리될 수 있으므로 유기물로부터의 분리가 가능하다. Lin 등은 tetramethyltin과 diethylzinc를 튜브형 반응기에서 플라스마 중합시킬 때 반응기의 앞 부분에는 금속 성분의 비율이 높은 박막이, 그리고 뒷 부분에는 유기성분이 높은 박막이 코팅됨을 볼 수 있었다.²⁵ 따라서, organometallic compound들의 플라스마 중합을 이용하여 전도성 필름이나 metallization을 하고자 할 경우에는 substrate를 증기들이 주입되는 쪽의 플라스마 내에 놓는 것이 바람직하다.

금속 입자들의 sputtering과 플라스마 중합의 동시 진행은 반응조 내부에 금속 전극이 장착되어 있는 반응기를 사용하면 가능하다. Sputtering에는 불활성 기체의 플라스마를 이용하는 것이 일반적이나, 고분자를 생성시키는 플라스마의 경우에도 전기 에너지의 공급량(W/FM)이 어느 임계치를 넘어서면 전극의 표면에서 금속 입자들이 sputtering되어 나오며 그 양은 W/FM 에 비례한다.²⁶ 이렇게 튀어나온 금속 입자들이 플라스마 고분자가 성장하고 있는 다른 고체 표면에 흡착되면, 플라스마 고분자 박막은 금속 입자들을 함유하게 되어 전기 전도도를 갖게 된다. 박막 내에서 금속 성분의 비율은 에너지 공급량과 기체의 종류(sputtering을 용이하게 하기 위하여 아르곤과 같은 불활성 기체를 혼합)에 따라 달라지며, 이들을 잘 조절하면 박막의 깊이에 따라 금속 성분의 비율이 변하게 할 수 있다(graded film). Yasuda 등은 나일론, 테프론, 페놀, ULTEM, FRP 등에 이러한 박막을 코팅하여 전기 도금을 할 수 있을 만큼 높은 전기 전도성을 얻었으며, graded film(금속 성분은 substrate과의 계면에서 0%로 시작하여 박막의 표면에서는 거의 100%)을 이용함으로써 표 2에서 보는 바와 같이 코팅된 금속 필

표 1. Thermal Lamination 후 폴리에틸렌과 금속 및 다른 고분자 간의 접착력*

금속 및 고분자의 종류	폴리에틸렌과의 접착강도(N/m)	플라스마 처리된 폴리에틸렌과의 접착강도(N/m)
알루미늄	229	2260
스틸	197	3129
PET	0	200
플라스마 처리된 PET	-	PET break
나일론	7	나일론 break
플라스마 처리된 나일론	-	나일론 break

* 180° Peel Adhesion Test, 200 mm/min.

표 2. FRP에 코팅된 금속 박막들의 Tensile Lap-Shear Strength²²

코팅 공정	Tensile Lap-Shear Strength(MPa)	
	Copper 전극	Silver 전극
EVD	0.7	0.6
Sputtering	4.0	3.7
Sputtering/플라스마 중합		
ungraded	5.8	4.2
single-graded	6.7	5.7
double-graded	8.0	8.2

름의 접착력을 향상시킬 수 있었다.²²

4.1.4 기 타

플라스마 고분자들은 기계적 특성이 우수하고 내약품성과 열적 안정성이 높다. 따라서, 고분자들의 공통적인 취약점인 내마모성 및 내금형성을 높이는데 응용될 수 있고, 산이나 알칼리 또는 각종 용매에 약한 고분자들의 보호막으로 응용될 수 있으며, 용융 온도가 낮은 고분자들의 열적 안정성을 높이는데 응용될 수 있다.^{27,28} 그 밖에도, 섬유 분야에서는 C(O)OH 기를 섬유에 grafting하여 염료의 염색성을 높이거나, 소수성 fluorocarbon 박막을 코팅하여 방수성을 높이는데 응용될 수 있다.^{29,30}

4.2 금속 및 무기 소재 분야

4.2.1 부식 방지

플라스마 고분자 박막들은 우수한 접착력, 수분 및 기체 차단성 및 표면안정화(passivation) 특성을 가지고 있기 때문에 각종 금속 소재들이나 metal halide와 같은 광학 소재들의 부식 방지용 보호막으로 아주 적합하며,³¹⁻³⁶ 매우 얇은 박막이고 페인트 등과의 접착력이 우수하기 때문에 부식 방지와 동시에 primer 역할을 할 수도 있다.³⁷

플라스마 고분자 박막들은 앞서서도 언급한 바와 같이 치밀한 조직을 가지고 있기 때문에 수분, 기체 등 모든 물질들에 대하여 매우 낮은 투과도를 가지고 있으며, 특히 organosilicon이나 fluorocarbon 플라스마 고분자들은 소수성이 강하기 때문에 부식의 주범인 수분의 침투를 효과적으로 저지할 수 있다. 따라서, 부식 물질들의 차단성이 매우 높은 편이다.

하지만, 실질적인 부식 방지 효과는 이러한 부식 물질들의 차단성보다는 플라스마 고분자들의 강한 접착력과 표면안정화 특성에 기인한다고 볼 수 있다. 왜냐하면, 플라스마 고분자들이 아무리 낮은 투과도를 가지고 있다고 하더라도 플라스마 고분자 박막의 두께가 0.1 μ m 정도밖에 되지 않기 때문에 실질적인 차단 효과는 그리 크지 않기 때문이다. 박막이 너무 두꺼울 경우에는 internal stress의 증가로 인하여 접착력이 약화됨에 따라 부식 방지의 효과는 오히려 더 떨어지고 있다.³²

일반적으로, 고분자와 금속 또는 무기물간의 접착력은 그리 좋다고 볼 수 없다. 하지만, 플라스마 고분자는 전

기 에너지의 공급량이 높을 경우 매우 강한 접착력을 가질 수 있는데, 이는 atomic interfacial mixing(AIM)으로 설명된다.³⁸ 즉, 에너지의 공급량이 높은 상태에서는 플라스마 내에 존재하는 유기물들이 금속 또는 무기물의 표면에 박히거나 섞이게 되고, 플라스마 고분자는 이렇게 섞여있는 유기물들과 화학 결합을 이루면서 박막으로 성장할 수 있기 때문에 강한 접착력을 가질 수 있다. 또한, 플라스마 고분자는 진공 상태에서 조그만 분자들이 흡착되면서 성장하기 때문에 계면에서의 원자간 접촉 면적도 매우 넓다고 볼 수 있다.

금속이나 무기물의 표면에 강한 접착력을 갖는 박막이 임해지면 표면층의 원자들은 화학적으로 안정화되어 반응성이 떨어지므로 부식 물질들이 침투하더라도 이들에 의한 부식 반응 속도가 느려지게 된다. 또한, AIM 도중 표면층에 카바이드나 실리사이드와 같이 화학적으로 안정한 화합물이 생성되어 부식 반응이 느려질 수도 있다. 이러한 사실들은 다음의 연구 결과들에 잘 나타나 있다.

Van Lier 등은 구리 표면에 여러 가지 플라스마 고분자 박막들을 코팅하여 구리 표면이 KOH 용액에서 전기화학적으로 부식되는 것을 막고자 하였다.³¹ 그 중에서 메탄 플라스마 고분자가 가장 효과적이었는데, 부식(KOH 용액의 creepage distance) 방지 정도는 그림 7에서 보는 바와 같이 박막의 두께에 별로 영향을 받지 않았으며, 오히려 박막이 얇을수록 효과적이었다. 부식 물질에 대한 박막의 차단성이 부식 방지의 원인이라면 그

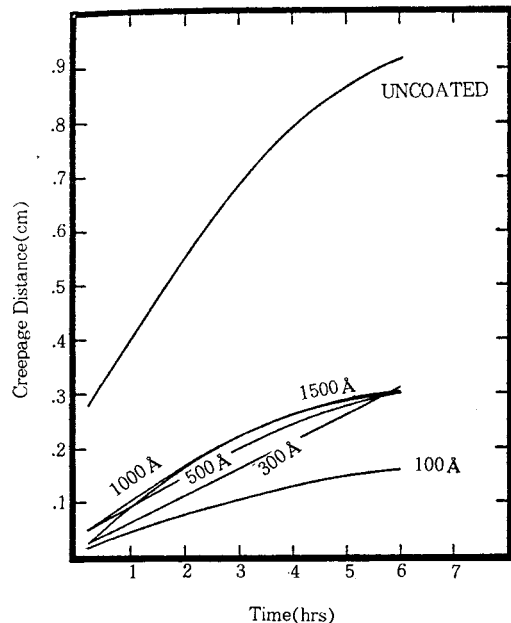


그림 7. 메탄 플라스마 고분자 박막들이 코팅된 구리 판들 위에서 KOH 용액의 creepage distance.³¹

반대의 결과를 얻어야 할 것이다. Cho 등은 인위적으로 짧은 시간 동안 전기 에너지의 공급량을 높여서 AIM 정도를 높인 다음 다시 낮추어 플라스마 고분자 박막을 입힘으로써 냉연 강관의 부식을 효과적으로 방지할 수 있었다.³² 또한, Yamagishi 등은 alkali halide의 표면을 프레온 플라스마로 안정화시켜 수분에 의한 부식을 방지하였다.³⁵

4.2.2 내마모성 필름 코팅

플라스마 고분자들은 일반적으로 우수한 기계적 특성을 가지고 있다. 특히, 수소/탄화 수소의 혼합 가스를 사용하거나 organosilicon/산소 혼합 가스를 사용할 경우에는 경도가 매우 높은 다이아몬드 또는 실리카와 유사한 구조를 갖는 박막을 코팅할 수 있다. 따라서, 이러한 박막들을 절삭 공구와 같은 금속 소재들의 표면에 코팅할 경우 내마모성이 크게 향상된다.⁸⁻¹¹

내마모성을 향상시키는 또 하나의 방법으로는 높은 마찰계수를 가지고 있는 금속의 표면에 마찰계수가 낮은 플라스마 고분자를 코팅하는 방법도 있다.³⁹

4.3 Biomedical 분야

플라스마 중합은 인공 장치들의 생적합성 향상에 응용될 수 있는데, 두 가지 방향으로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 생적합성이 우수한 poly(ethylene oxide)나 heparine 등을 grafting할 수 있도록 화학적으로 반응성이 강한 박막을 코팅시키는 것으로서, 높은 밀도의 NH_2 기를 포함하고 있는 플라스마 고분자가 이 목적에 적합한 것으로 알려져 있다. 두 번째는 그 자체가 생적합성이 좋은 박막을 코팅하는 것이다.

혈액성분들의 흡착은 피흡착체의 표면에너지가 Baier's window로 알려진 $20 \sim 30 \text{ mJ/m}^2$ 내에 있을 때 가장 약한 접착력을 가지며, 접착력이 약하면 흡착된 단백질들이 변성되기 전에 새로운 단백질들로 교체됨으로써 platelet의 성장이 둔화된다고 알려져 있다.⁴⁰ 이 때문에, 비교적 낮은 표면에너지를 가지고 있는 organosilicon과 fluorocarbon 플라스마 고분자들이 주로 생적합성 박막으로서 연구되고 있다.⁴¹ 하지만, 플라스마 고분자의 생적합성은 화학 조성보다는 잘 발달된 3차원 구조로 가교되어 있는 구조적 안정성에 기인한다는 견해도 있다.⁴²

플라스마 중합은 또한 콘택렌즈들의 표면 개질에 응용되고 있는데, 주로 눈물이 잘 적시도록 친수성 박막을 코팅하는 것이 일반적이다. 콘택렌즈들의 표면을 친수성으로 개질하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 플라스마 중합을 이용하면 ageing 효과를 줄일 수 있다.

플라스마 중합은 또한 소프트 렌즈의 소재인 실리콘 고무가 가지고 있는 문제점인 이물질의 흡착에 의한 오염을 방지하는데 효과적인 것으로 알려져 있다. Ho 등은 실리콘 콘택렌즈에 얇은 메탄 플라스마 고분자 박막을 입힘으

로써 산소의 투과도에 영향을 주지 않고 이물질의 흡착에 의한 오염을 방지할 수 있었다.⁴³

4.4 막분리 분야

아주 얇으면서도 흠이 없는 박막을 코팅할 수 있는 플라스마 중합은 분리막의 기능을 강화시키는데 매우 적합한 방법으로서, microfiltration, ultrafiltration, reverse-osmosis, gas separation 및 pervaporation에 사용되는 분리막들의 flux, 선택도 및 chemical resistance를 향상시키거나 fouling을 줄이는데 응용될 수 있다.⁴⁴⁻⁵⁷

막분리 공정에 있어서, 분리막의 효율은 flux와 선택도에 의하여 결정되는데, 이 두 가지 요소들은 서로 역으로 작용한다. Flux를 높이기 위하여 pore-size가 큰 분리막을 사용하면 선택도가 줄어들고 선택도를 높이기 위하여 pore-size가 작은 분리막을 사용하면 flux가 줄어든다. 따라서, 분리막의 기능 향상은 이들 중 어느 한 요소를 높이면서 다른 요소가 크게 줄어들지 않도록 하는데 초점이 모아지고 있다.

선택도를 줄이지 않고 flux를 증가시킬 수 있는 방법은 분리막의 어느 한 성분에 대한 solubility 또는 wettability를 높이는 방법이라 볼 수 있다. 대부분의 filtration에 있어서는 분리막을 통과하는 물질이 물이기 때문에 분리막의 표면에 친수성 박막을 입혀서 flux를 향상시키고 있다. 특히, 분리막의 chemical resistance가 요구되는 강한 산성 또는 강한 알칼리성 수용액을 filtration하는 공정에서는 fluorocarbon과 같은 소수성 분리막들이 사용되므로 친수성 표면개질은 이러한 공정에서의 flux를 높이는데 큰 도움이 될 것이다.

선택도의 향상은 다공성 분리막 표면에 조직이 치밀한 플라스마 고분자 박막을 입혀서 composite membrane 화합으로써 이룰 수 있다. Composite membrane은 플라스마 고분자 박막의 분자체 역할 때문에 크기가 작은 분자들에 대해서도 높은 선택도를 가질 수 있다. 물론, 이 경우에 선택도의 향상과 함께 flux의 감소가 발생하지만, flux가 박막의 두께에 반비례하므로 박막의 두께를 최소화시키면 flux의 감소는 그리 크지 않게 된다.

선택도는 분리하고자 하는 분자들의 크기가 차이가 날수록 높아져서 Stancell 등은 수소와 메탄을 분리할 때 실리콘-폴리카보네이트 분리막에 나이트릴계 플라스마 고분자 박막을 입힘으로써 수소의 선택도를 0.87에서 36.6으로 크게 향상시킬 수 있었다.⁵⁷ 산소/질소의 경우와 같이 분자들의 크기가 비슷한 경우에는 별로 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 산소와 질소의 투과도에 있어서 대략 2배에서 4배 정도의 차이를 보이고 있다. 대신에, 산소의 flux는 매우 높아 선택도가 좋은 homogeneous 필름들(산소와 질소의 투과도가 3배에서 8배 정도 차이 나는 필름들)보다 10^2 에서 10^4 배 정도 높은 것으로 알려져 있다.

표 3. 각종 유기 용매에서 산화철 분말들의 Heat of Immersion⁶¹

용매의 종류	Heat of Immersion(cal/g)	
	산화철	플라스마 처리된 산화철
Methylethylketon	3.0	5.6
Toluol	2.5	4.9
Benzole	2.2	3.7
Aceton	4.0	6.8
Ethanol	5.0	8.1

플라스마 중합으로는 치밀한 조직의 박막 뿐만 아니라 특수한 선택성을 갖는 박막을 입힐 수도 있다. 그 예로서 이온 교환 막을 들 수 있는데,⁵⁸⁻⁶⁰ 플라스마 중합에 의해 제조된 이온 교환막은 기계적 특성과 화학적 특성이 우수한 분리막에 화학적 결합으로 grafting되어 있기 때문에 swelling과 같은 문제점이 없고 수명이 길다. Cho 등은 polysulfone 분리막에 아크릴산 플라스마 고분자를 입혀 치밀한 조직과 함께 전기적으로 음성을 띄고 있는 박막을 입힘으로써, 제지 공장에서 나오는 폐수를 ultrafiltration할 때 chlorinated compound들의 retention을 높이고 fouling을 줄일 수 있음을 보여주었다.⁵⁶

4.5 분말 소재 분야

이 분야에 대한 연구는 비교적 늦게서야 시작되었는데, 이는 분말 처리용 반응기가 다른 종류의 반응기에 비하여 디자인하기가 훨씬 까다롭기 때문으로 해석된다. 분말 처리용 반응기로는 rotation-type, vibration-type, fluidized-bed type, cascade-arc를 이용한 spray-type 등 다양한 종류의 반응기들이 사용되고 있다.⁶¹⁻⁶⁶

분말 처리의 주 대상은 페인트의 도료나 플라스틱에 충전되는 충전제들이었으며, 이들의 표면에 이들이 첨가되는 매질과의 상호적합성이 우수한 박막을 코팅함으로써 분산 및 접착력의 향상을 꾀하였다. 표 3은 산화철 분말들이 각종 유기 용매들에 첨가될 때 발생하는 열량을 보여주고 있는데, 표면에 에틸렌 플라스마 고분자 박막을 입힐 경우 열량이 거의 2배 가까이 증가함을 보여주고 있다.⁶¹ 충전제들은 처리 후 플라스틱 내에서 훨씬 균일한 분포를 보였을 뿐만 아니라 플라스틱과의 접착력이 향상되었고, 이에 따라 플라스틱의 각종 기계적 특성이 크게 향상되었다.⁶²⁻⁶⁶

5. 맺 음 말

이상과 같이 플라스마 중합은 고체물질들의 표면 개질에 매우 적합한 기술로서, 산업 전반에 걸쳐서 광범위하게 응용될 수 있다. 아직은 널리 보급되어 있지 않지만, 머지 않아 산업 기술로서 자리를 잡으리라 보고 있다. 아무쪼록 본 총설이 플라스마 중합에 대한 인식과 보급에 조금이라도 보탬이 되기를 바라며 이 글을 맺는다.

참 고 문 헌

1. M. Venugopalan, in "Reactions under Plasma Conditions", vol. I, M. Venugopalan, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
2. Y. Osada, "Plasma Jugo(plasma polymerization)", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1986.
3. E. Nasser, "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics", Wiley-Interscience, New York, 1971.
4. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1985.
5. H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.*, **76**, 232 (1978).
6. G. W. Prohaska, E. D. Johnson, and J. F. Evans, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2953 (1984).
7. R. J. Gambogi, D. L. Cho, H. Yasuda, and F. D. Blum, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **29**, 1801 (1991).
8. A. Bubenzer, B. Dischler, and A. Nyaiesh, *Thin Solid Films*, **91**, 81 (1982).
9. K. Enke, *Thin Solid Films*, **80**, 227 (1981).
10. R. Memming, H. J. Tolle, and P. E. Wierenga, *Thin Solid Films*, **143**, 31 (1986).
11. S. Kaplan, F. Jansen, and M. Machonkin, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(7), 750 (1985).
12. D. L. Cho, P. M. Claesson, C-G. Golander, and K. Johansson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1373 (1990).
13. J. M. Tibbitt, M. Shen, and A. T. Bell, *J. Macromol. Sci.*, **A10**, 1623 (1976).
14. R. Liepins and K. Sakaoku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2633 (1972).
15. H. Kobayashi, A. T. Bell, and M. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 885 (1973).
16. C-G. Golander, M. W. Rutland, D. L. Cho, A. Johansson, H. Ringblom, S. Jonsson, and H. K. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 39 (1993).
17. T. Yasuda, T. Okuno, and K. Yoshida, *J. Polym. Sci.*, **26**, 1781 (1988).
18. N. Inagaki and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3333 (1981).
19. H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3167 (1977).
20. Y. Iriyama, Ph D. Dissertation, University of Missouri-Rolla, 1989.
21. T. Ihara and H. K. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **46**, 511 (1990).
22. H. Yasuda, T. J. O'Keefe, D. L. Cho, and B. K. Sun, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **46**, 247 (1990).
23. H. S. Munro and J. G. Eaves, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, 507 (1985).
24. G. Kampfrath, D. Duschl, C. Hamann, and J. Finster, *Proc. 2nd Int'l Conf. Plasma Chem. & Technol.*, San Diego, CA, H. V. Boenig, Ed, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1986.
25. T. J. Lin, T. J. O'Keefe, and W. J. James, in "Advances, in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications", H. V. Boenig Ed., Technomic, Lancaster, 1988.
26. D. L. Cho, Ph. D. dissertation, University of Missouri-Rolla, 1986.

27. J. R. Hollahan and T. J. Wydeven, Jr., US Pat. US 3, 847, 652 (1974).
28. A. M. Wrobel, a paper presented at ACS Spring Meeting 1987, Denver, Colorado, published in Proc. of PMSE, 56, 146 (1987).
29. K. Hatada, Europ. Pat. Appln. EP 68, 775 (Jan. 5, 1983).
30. Y. Iriyama, T. Tasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 249 (1990).
31. J. A. van Lier, D. L. Cho, and H. Yasuda, Symp. Proc.-Int. Symp. Plasma Chem., 7th, **4**, 1266 (1985).
32. D. L. Cho and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 233 (1988).
33. W. O. Freitag, A. K. Sharma, and H. Yasuda, ACS Org. Coat. Appl. Polym. Sci., Proc., **47**, 449 (1982).
34. H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **84**, 487 (1980).
35. F. G. Yamagishi, D. D. Granger, A. E. Scmitz, and L. J. Miller, *Thin Solid Films*, **84**, 427 (1981).
36. J. R. Hollahan, T. Wydeven, and C. C. Johnson, *Appl. Optics*, **13**, 1844 (1974).
37. T. J. Lin, B. H. Chun, H. K. Yasuda, D. J. Yang, and J. A. Antonelli, *J. Adhesion*, **5**(10), 893 (1991).
38. H. Yasuda, A. K. Sharma, E. B. Hale, and W. J. James, *J. Adhesion*, **13**, 269 (1982).
39. D. L. Cho and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 139 (1988).
40. R. E. Bier, *Advan. Exp. Med. Biol.*, **7**, 235 (1970).
41. A. S. Hoffman, a paper presented at ACS Spring Meeting 1987, Denver, Colorado, published in Proc. PMSE, 699 (1987).
42. Y.-S. Yeh, Y. Iriyama, Y. Matsuzawa, and H. Yasuda, a paper presented at ACS Spring Meeting 1987, Denver, Colorado, published in Proc. PMSE, 715 (1987).
43. C.-P. Ho and H. Yasuda, a paper presented at ACS Spring Meeting 1987, Denver Colorado, published in Proc. PMSE, 705 (1987).
44. P. J. Giorano, Jr. and R. C. Smierciak, US Pat. US 4, 784, 769 (Nov. 15, 1988).
45. J. Wolff, H. Steinhäuser, and G. Ellinghorst, *J. Mem. Sci.*, **36**, 207 (1988).
46. M. Karakelle and R. J. Zdrahala, *J. Mem. Sci.*, **41**, 305 (1989).
47. I. K. Chang, D. L. Cho, and H. Yasuda, IMSTEC'92 Extended Abstracts, F1-3 (1992).
48. K. Czeija, pro. 2nd Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., San Diego, CA, H. V. Boenig, Ed, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1986.
49. T. Shimomura, M. Sasaki, and T. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **38**, 173 (1984).
50. N. Inagaki, N. Kobayashi, and M. Matsushima, *J. Mem. Sci.*, **38**, 85 (1988).
51. J. Sakata and M. Yamamoto, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **42**, 339 (1988).
52. M. S. Urrutia, H. P. Schreiber, and M. R. Wertheimer, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **42**, 305 (1988).
53. H. Nomura, P. W. Kramer, and H. Yasuda, Int. Conf. Metallurg. Coatings, San Diego, CA, April 9 (1984).
54. N. Inagaki and Y. Kubokawa, *J. Polym. Sci.*, **A27**, 795 (1989).
55. T. Kashiwagi, K. Okabe, and K. Okita, *J. Mem. Sci.*, **36**, 353 (1988).
56. D. L. Cho and E. Ekengren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2125 (1993).
57. A. F. Stancell and A. T. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1505 (1972).
58. Z. Ogumi, Y. Uchimoto, M. Tsujikawa, K. Yasuda, and Z.-I. Takehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2150 (1990).
59. Y. Osada and Y. Iriyama, *Thin Solid Films*, **118**, 197 (1984).
60. JP 59, 96, 136 (June 2, 1984).
61. DE 3321905.2 (Dec. 22, 1983).
62. T. Kobayashi, T. Terada, and S. Ikeda, a paper presented at OCCA Conf. (1989).
63. J. Derce, A. Lodes, L. Lapeik, and J. Blecha, *Chem. Zvesti*, **38**(4), 463 (1984).
64. S. Cai, G. Ji, J. Fang, and G. Xue, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **179**, 77 (1990).
65. H. P. Shreiber and Y. B. Tewari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2663 (1976).
66. H. Leijstrom, Examensarbete, YKI and KTH (1990).