

헥사메틸디실록산의 플라즈마중합 : 기판온도의 영향

이 기 풍 · 박 수 영* · 김 나 중* · 송 석 규

한양대학교 공과대학 섬유공학과 · *한국과학기술연구원 기능성고분자연구실

(1990년 10월 31일 접수)

Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane : Effect of Substrate Temperature

Ki Poong Lee, Soo Young Park*, Nakjoong Kim*, and Suk Kyu Song

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Functional Polymer Laboratory, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received October 31, 1990)

요 약 : 헥사메틸디실록산의 플라즈마중합시 방전출력(W), 단량체 공급속도(Fm) 및 기질 (substrate)의 온도(T_s)가 중합체의 화학구조, 표면자유에너지, 그리고 증착속도(DRm)에 미치는 영향을 연구하였다. 복합에너지 변수(W/Fm)와 기질의 온도에 따라 중합체의 이들 물성은 체계적으로 변화하였는데, 이러한 특성은 '활성화 성장기구'에 의해 설명될 수 있었다. 특히 복합에너지변수와 기질의 온도가 헥사메틸디실록산의 증착속도에 미치는 영향을 조사하여 다음의 관계식을 얻을 수 있었다. $DRm(W, Fm, T_s) = C \times Fm \times \exp(-Ea/(W/Fm)) \times \exp(-bT_s)$

Abstract : The chemical structure, surface free energy, and deposition rate of hexamethyldisiloxane (HMDSIO) were investigated in terms of the discharge power(W), mass flow rate(Fm) and substrate temperature(T_s). It was observed that both the substrate temperature and the input energy (W/Fm) level of grow discharge significantly controlled the chemical structure and surface energy of plasma polymer. It was found that the deposition rates of HMDSIO could be properly described as a function of W/Fm and T_s as follows. $DRm(W, Fm, T_s) = C \times Fm \times \exp(-Ea/(W/Fm)) \times \exp(-bT_s)$

서 론

플라즈마 중합막은 편홀이 없는 균일박막으로 내용제성, 열적안정성등의 우수한 기계적 물성을 갖고 초박막화¹가 가능하므로 전기,² 광학,³ 분리막,⁴ 의료용⁵등의 첨단 기능재료의 제조기술로서 이에 관한 관심이 날로 증가하고 있다. 그러나 이들 플라즈마

중합막의 각종 기능재료로의 실용화에는 플라즈마 중합박막의 화학구조, 물성 및 박막증착속도(DRm)등의 선택적 및 재현성 있는 제어가 필수적이므로 플라즈마 중합조건에 따른 중합체의 특성변화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁶

플라즈마 중합기구는 통상의 중합과는 상이하게 "분자구조의 fragmentation에 의한 활성화-활성중

의 재결합에 의한 분자량성장"의 과정이 반복하는 activation growth mechanism 또는 bicyclic rapid growth mechanism(atomic polymerization concept)^{7~11}에 의해 설명될 수 있는데 이는 플라즈마 중합체의 화학구조가 방전출력(W)이나 단량체의 공급속도(Fm)등 중합조건의 변화에 의하여 체계적이며 대폭적으로 변화된다는 실험적 관측결과에 기반을 두고 있다. Yasuda⁷는 이러한 구조제어 변수로서 방전상태에서 단량체 단위질량이 경험하게 되는 평균 에너지함수인 복합에너지변수 W/Fm을 주인자로 제안하였다. 실제로 Park등^{9~11}은 유기실리콘 플라즈마 중합체의 화학구조, 물성, 밀도, 표면에너지 및 열적성질이 복합에너지변수 W/Fm에 의해 체계적이며 대폭적인 변화를 보임을 밝혔으며, 플라즈마 중합체의 증착속도에 대한 상세한 해석 및 속도식 (1)을 제안하여 플라즈마 중합과정이 W/Fm에 의한 활성화 성장기구조로 서술될 수 있음을 보였다.⁹

$$DRm(W, Fm) = C' \times Fm \times \exp(-Ea/(W/Fm)) \quad (1)$$

단, Ea=apparent activation energy.

한편 플라즈마 중합시의 기질(substrate)의 온도도 중합체의 화학구조와 물성을 제어하는 변수로 작용하는데 Wrobel등¹²의 연구에 의하면 유기실리콘 화합물의 플라즈마 중합시 기질의 온도를 상온에서 800℃까지 승온함으로써 유기화합물적 특성에서 무기화합물적 특성으로 폭넓게 변화함을 보고하였으며, Inagaki등¹³은 테트라플루오로에틸렌의 플라즈마 중합시 기질의 온도를 상온에서 220℃까지 승온하면 점차적으로 fluorine의 함량이 현저히 감소됨을 보고하고 있다. 이러한 결과는 플라즈마 중합시 복합에너지변수 W/Fm 뿐만아니라 기질의 온도에 따라 중합체의 화학구조 및 제반물성을 재현성있게 제어할 수 있음을 시사한다 하겠다.

본 연구에서는 헥사메틸디실록산의 플라즈마중합시 복합에너지변수(W/Fm)와 기질의 온도가 플라즈마 중합체의 화학구조, 물성 및 증착속도에 미치는 영향을 상세히 조사하여 이들인자가 플라즈마중합의 활성화 반응기구에 어떠한 효과를 초래하는지를 제

계적으로 검토하였으며, 특히 식(1)의 복합에너지변수와 증착속도의 관계 및 Yasuda등⁸에 의해 제안된 기질온도와 증착속도의 관계식(식(2))에 대한 타당성을 검토하였다.

$$DRm(T_s) = C'' \times \exp(-bT_s) \quad (2)$$

실 험

플라즈마 중합용 단량체

Aldrich Chemical 사제 GC급 헥사메틸디실록산(HMDSIO)을 최소 3회의 freeze-pump-thaw(기본 진공 5 millitorr(이하 mTorr로 표기))방법으로 완전 탈기하여 플라즈마 중합에 사용하였다.

플라즈마 중합장치

플라즈마 중합에는 용량결합형 저압 글로우방전 장치를 이용하였는데 Fig. 1은 이의 개략도이다. 글로우방전용 전력(13.56MHz, 0~200 watts용량)은

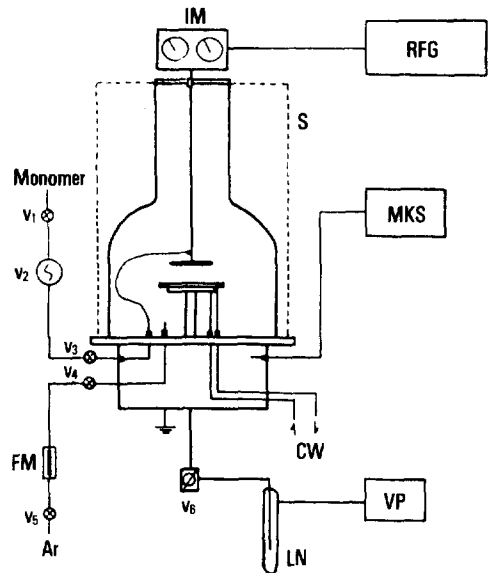


Fig. 1. Schematic representation of plasma polymerization system (RFG : RF generator, IM : impedance matching circuit, MKS : MKS Baratron gauge, S : RF shield, V_{1,3,4,5} : shut-off valve, V₂ : needle valve, V₆ : throttle valve, FM : flow-meter, LN : liquid nitrogen trap, VP : vacuum pump, CW : cooling water.)

RF발전기(RFG)와 임피던스 정합장치(IM)를 통하여 stainless-steel재질의 상부전극(직경 6cm)으로 공급하였고, 하부전극은 접지 전극(직경 10cm)으로서 냉각수 공급관(CW), 전극온도 조절용 열전대 및 가열기(293K~473K)를 부착하였다(전극간 거리는 3cm).

단량체의 공급속도는 미세유량조절밸브(V_2 : Nu-pro제 SS-4BMG)에 의해 조절되었으며 상부 전극 내부로부터 방전전극 사이로 gas shower방식에 의해 도입되었다. 진공펌프(VP)는 Edwards사제 Model E2M-18을 사용하였으며, 방전전 및 방전중 반응기내의 압력(각각 P_0 및 P_g 로 표기)변화는 MKS Baratron gauge(MKS)로 측정하였다.

플라즈마 중합실험

플라즈마 반응기의 하부전극상에 기질(substrate)을 올려 놓고, 단량체 및 알곤도입구를 포함한 전체 시스템을 5 mTorr의 기본진공까지 감압하였다. 이 상태에서 기질표면에 흡착된 수분 제거 및 플라즈마 중합막과 기질의 접착력 향상을 목적으로 50 watt, 50 mTorr 조건의 알곤 플라즈마 전처리를 5분간 행하였다.

이후 하부전극을 Table 1의 기질온도(T_s)로 승온하여 그 값이 안정화 된 후 미세 유량조절밸브(V_2)를 조절하여 HMDSIO 증기를 반응기 내부로 공급하였다. 이 경우 드로틀밸브 V_6 는 항상 full-open된 조건으로 실험을 수행하였다. 밸브 V_2 의 조절로 반응기 내의 압력이 일정압력 (P_0 : 방전전 계내 압력)으로 안정화 되었을 때 방전을 개시하여 50 watt의 방전 출력하에 20분간 플라즈마중합을 행하였다. 실제적으로 P_0 는 20, 50 및 80 mTorr의 3조건으로 변화시

켰는데 이 경우의 단량체 공급속도 값은 밸브 V_6 를 신속히 닫았을 경우의 반응기내 초기압력상승율을 측정함으로써 각각 9.1, 29.4 및 73.7 mg/min으로 산출되었다.⁷ 기판온도를 포함한 개별적 실험조건을 Table 1에 요약하였다.

플라즈마 중합막의 Deposition rate 측정

현미경용 slide glass(Clay Adams No. 3058)를 기질로 하여 일정시간 동안 플라즈마 중합을 행한 후 생성 박막의 두께를 Talysurf 10 (R. P. I. Ltd., Taylor-Hobson)을 이용하여 측정하였다. 하부전극의 6개 위치(전극 중심에서 0.5, 1.3, 2.0, 3.0, 3.8, 4.5 cm거리)에서 단위 시간당 형성된 박막두께(local deposition rate)로 부터 하부전극 전체에서의 적분적 평균 증착속도(DR, Å/min)를 계산하였다.

FT-IR 분석

KBr pellet상에 플라즈마 중합막을 형성시켜 Mattson Alpha-Centauri FT-IR spectrophotometer를 사용하여 중합막의 화학구조를 분석하였다(8 scan, 4 cm^{-1} resolution).

접촉각 측정

Cover glass위에 중합막을 coating한 다음 Erma contact-angle meter (Model G-I)를 사용하여 물과 methylene iodide에 대한 표면접촉각을 측정하였고, 이들 접촉각으로부터 Owens 등¹⁴의 방법으로 플라즈마 중합체의 표면자유에너지 및 각 성분을 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 HMDSIO 단량체와 41 MJ/Kg, 102 MJ/Kg 및 331 MJ/Kg의 W/Fm 조건에서 얻어진 플라즈마 중합체의 FTIR 스펙트럼이며 Table 2는 이에 대한 band assignment^{12, 15}이다. Fig. 2 및 Table 2에서 알 수 있듯이 HMDSIO 단량체의 스펙트럼은 Si-O-Si, Si-CH₃ 및 -CH₃기에 의한 stretching(ν), bending(δ) 및 rocking(ρ) 피크가 주종을 이루며 상대적인 강도는 작지만 Si-C 신축진동에 의한 피크도 볼 수 있다. 이러한 피크중 1033cm^{-1} 의

Table 1. Experimental Conditions for Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane

Time (minute)	Watts (W)	Fm (mg/min)	W/Fm (MJ/Kg)	Substrate Temperature(T_s) (K)
20	50	9.1	331	298, 323, 373, 423, 473
20	50	29.4	102	298, 323, 373, 423, 473
20	50	73.7	41	298, 323, 373, 423, 473

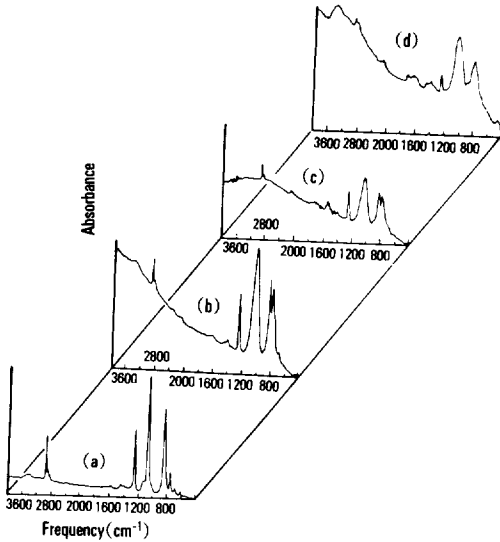


Fig. 2. FTIR spectra of HMDSIO monomer and plasma polymerized HMDSIO ($T_s=298K$, $W/Fm(MJ/Kg)$) : (a) HMDSIO monomer, (b) 41 MJ/Kg, (c) 102 MJ/Kg, (d) 331 MJ/Kg.

Table 2. Band Assignment of FTIR Spectra

Peak Position (cm^{-1})	Band Assignment
3400	$\nu(O-H)$
2957	$\nu_a(C-H)$ in CH_3
2899	$\nu_s(C-H)$ in CH_3
2125	$\nu(Si-H)$
1705	$\nu(C=O)$
1255	$\delta_s(CH_3)$ in $Si-CH_3$
1033	$\nu_a(Si-O-Si)$
838	$\rho(CH_3)$ in $Si-(CH_3)_n$, $n=2, 3$
795	$\rho(CH_3)$ in $Si-(CH_3)_n$, $n=1, 2$
687	$\nu(Si-C)$

ν : stretching δ : bending ρ : rocking

$\nu_a(Si-O-Si)$ 피크는 화학적 환경에 따른 위치변화가 작고, 흡광계수도 비교적 크므로 이 피크의 강도를 기준으로 하여 여타 흡수피크의 상대적 크기 변화를 살펴볼 때, $1255cm^{-1}$ 의 $Si-CH_3$ 결합의 $\delta_s(CH_3)$ 피크와 $2957cm^{-1}$ 의 $-CH_3$ 기의 $\nu_a(C-H)$ 피크가 W/Fm 이 증가하면 순차적으로 감소하는데 이는

$-CH_3$ 기 및 수소원자의 탈리가 W/Fm 의 증가와 함께 점차적으로 격심해짐을 나타낸다. 또한 HMD3IO 단량체에서는 나타나지 않는 $795cm^{-1}$ 의 $Si-(CH_3)_n$, $n=1, 2$ 피크는 W/Fm 의 증가에 따라 $838cm^{-1}$ 의 $Si-(CH_3)_n$, $n=2, 3$ 피크에 비해 흡수강도가 점차적으로 증가하는데 이로부터도 W/Fm 의 증가에 따른 분자결합절단(활성화 반응)정도가 증진되는 것을 알 수 있다.

그 밖에 W/Fm 이 증가하면 $2125cm^{-1}$ 의 $\nu(Si-H)$ 피크의 상대적 강도가 증가하는데 이는 $Si-H$ 결합이 $Si-CH_3$ 결합의 절단에 의해서만 생성될 수 있는 점을 감안하면 W/Fm 변수는 활성종 형성과정에서 $Si-C$ 분자결합의 절단정도에도 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다. 이외에 플라즈마 중합체에 나타나는 새로운 피크중 $3400cm^{-1}$ 의 $\nu(O-H)$ 와 $1705cm^{-1}$ 부근의 $\nu(C=O)$ 피크는 trapped free-radical이나 $Si-H$ 기의 공기중 산화¹⁶에 기인하는 것으로서 플라즈마 중합체의 일반적인 특성을 잘 보여주고 있다. 이상의 FTIR 측정결과로부터 HMD-SIO의 플라즈마중합은 $Si-C$ 또는 $C-H$ 분자결합 절단에 의한 활성화에 의해 진행되며 이러한 과정에서 W/Fm 은 활성화 정도를 제어하는 변수로서 작용함을 알 수 있다.

Fig. 3은 41 MJ/Kg의 일정 W/Fm 조건에서 하부 전극의 온도를 실온에서 473K까지 변화시키면서 플라즈마 중합하여 얻은 FTIR스펙트럼이다. Fig. 3에서 기질의 온도가 증가하면 그 상대적인 변화폭은 작지만 Fig. 2의 W/Fm 에 따른 변화와 동일하게 $1255cm^{-1}$ 의 $\delta_s(Si-CH_3)$ 피크와 $2957cm^{-1}$ 의 $-CH_3$ 기의 $\nu_a(C-H)$ 피크강도가 점차로 감소하고 또, $838cm^{-1}$ 의 $Si-(CH_3)_n$, $n=2, 3$ 피크에 대한 $795cm^{-1}$ 의 $Si-(CH_3)_n$, $n=1, 2$ 피크강도가 점차적으로 증진됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 W/Fm 뿐만 아니라 기질의 온도에 의해서도 중합체의 화학구조가 체계적으로 제어됨을 잘 보여주는 것이다. Fig. 4는 W/Fm 및 기질의 온도변화에 따라 유기실리콘 화합물의 가장 두드러진 특성피크인 $1255cm^{-1}$ 의 $Si-CH_3$ 결합에 기인한 $\delta_s(CH_3)$ 피크의 $1033cm^{-1}$ 의 ν_a

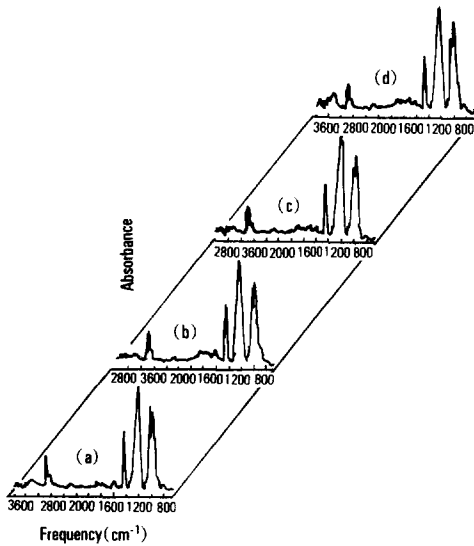


Fig. 3. Effect of T_s on the chemical structure of plasma polymerized HMDSIO (FTIR, $W/Fm=102$ MJ/Kg): $T_s=(a)$ 298K, (b) 373K, (c) 423K, (d) 473K.

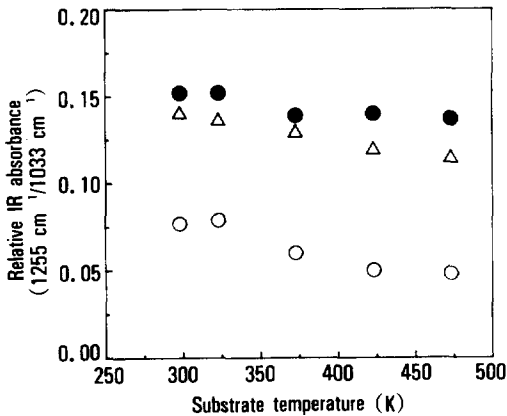


Fig. 4. Plot of IR absorbance ratio ($1255\text{cm}^{-1}/1033\text{cm}^{-1}$) vs. substrate temperature(T_s): $W/Fm(\text{MJ/Kg}) = (\Delta)$ 41 MJ/Kg, $(\bullet)$ 102 MJ/Kg, $(\circ)$ 331 MJ/Kg.

(Si-O-Si) 피크에 대한 상대적 흡수강도비 변화를 나타낸 것으로 상기 내용을 좀더 명확히 나타내고 있다.

Table 3은 플라즈마 중합체의 표면자유에너지 분석결과를 나타낸 것이다. Table 3에서 γ_s^p 값은 재료

Table 3. Surface Energy of Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane

Watts (W)	Fm (mg/min)	W/Fm (MJ/Kg)	T. (K)	γ_s^d (erg/cm ²)	γ_s^p (erg/cm ²)	γ_s (erg/cm ²)
(cover glass)	—	—	298	22.99	36.30	59.29
50	9.1	331	298	28.11	2.40	29.20
			323	26.72	2.48	29.20
			373	27.74	2.23	29.97
			423	28.55	1.99	30.54
			473	29.43	1.90	31.33
50	29.4	102	298	21.90	1.83	23.73
			323	22.34	1.89	24.23
			373	22.66	1.75	24.41
			423	22.83	1.48	24.31
			473	22.99	1.42	24.41
50	73.7	41	298	22.95	1.31	24.26
			323	22.65	1.70	24.35
			373	21.50	2.06	23.56
			423	23.09	1.61	24.71
			473	22.95	0.91	23.86

표면의 극성기성분에 대한 부분적 정보를 제공하는 데 W/Fm 의 증가에 따라 후속산화에 의한 극성성분의 증가로 γ_s^p 값이 증가하는 것을 알 수 있으며 이와는 반대로 기질의 온도가 높아지면 γ_s^p 값은 약간 저하됨을 볼 수 있다. 한편 재료표면의 가교화에 대한 척도인 γ_s^d 값은 W/Fm 이 증가할수록 증가되는데 이는 플라즈마 중합체가 더욱 가교화된 구조로 변화됨을 나타낸다.

한편 플라즈마 중합은 글로우영역 내에 도입된 단량체 단위분자의 fragmentation에 의한 활성종 생성과 이들 활성종간의 상호 재결합 과정을 통한 분자량 성장의 반복으로 이루어지므로 초기에 일어나는 분자결합의 fragmentation 과정이 플라즈마 중합을 제어하는 activation 반응으로 생각할 수 있다.⁹ 이러한 fragmentation(activation) process는 플라즈마 반응 자체의 극도의 복잡성으로 인하여 명확한 설명은 곤란하지만 molar fragmentation에 대한 척도로서 방전중의 압력변화(P_d/P_0)는 단량체 분자의 결합절단 및 생성활성종의 재결합특성등 생성활성종에 대한

기초적 정보를 제공하고, deposition의 효율에 관한 관점에서 플라즈마 반응기구를 이해하는데 크게 도움을 준다.⁷ Fig. 5에는 HMDSIO의 플라즈마 중합 시 기질의 온도 및 W/Fm에 따른 P_g/P_o 값의 변화를 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 P_g/P_o 값은 W/Fm의 증가에 따라 증가되므로 분자결합정도가 W/Fm에 의해 증가됨을 잘 나타내고 있으나 반면 기질의 온도를 298K에서 478K까지 승온하여도 그 값은 거의 변화하지 않고 있다. 이는 하부전극의 가열면적이 반응기 전체부피에 비해 상대적으로 매우 작은 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 각각의 일정 W/Fm조건에서 기질의 온도에 따른 플라즈마 중합체의 증착속도(DR) 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 기질의 온도가 증가함에 따라 DR이 체계적으로 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 기질의 온도에 따라 activation growth mechanism에 가담하는 각종 활성종의 기질표면에 대한 sticking coefficient^{7, 13}의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 증착속도의 기판온도의존성은 식(2)로 표시된 Yasuda등⁸이 제안한 실험식과 잘 일치한다. 즉, 식(2)에 의하면 $\ln(DR_m)$ 과 T_s 가 직선관계를 보여야 하는데 Fig. 6에서 알 수 있듯이 41

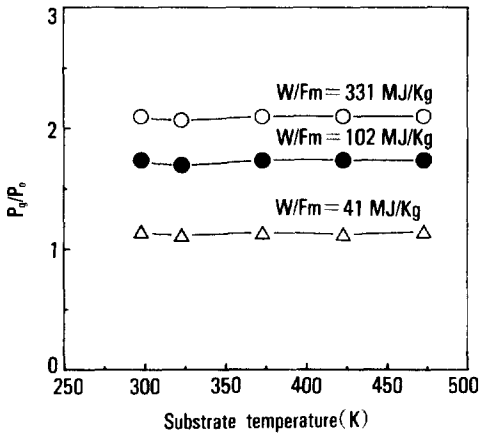


Fig. 5. Relationship between P_g/P_o and substrate temperature in the plasma polymerization of HMDSIO : W=50 watts, Fm(mg/min)=(○) 9.1 mg/min, (●) 29.4 mg/min, (△) 73.7 mg/min.

MJ/Kg, 102 MJ/Kg 및 331 MJ/Kg의 W/Fm조건에서 모두 직선성이 성립된다. 이 경우 기울기 b는 W/Fm값에 무관하게 거의 일정하지만 ($b \approx 0.003 \text{ Å/min} \cdot \text{K}$) 식(2)의 상수 C' 는 W/Fm에 의해 결정되는 것을 알 수 있다.

한편 플라즈마중합막의 증착속도에 대한 W 및 Fm의 영향을 나타내는 Park⁹등의 제안식(1)에 의하면 $\ln(DR_m/F_m)$ 과 $1/(W/F_m)$ 간의 직선성이 성립되어야 하는데 Fig. 7은 298K, 323K, 373K, 423K 및

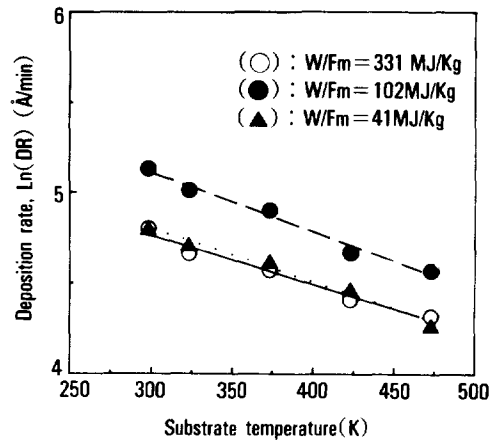


Fig. 6. Effect of substrate temperature on the deposition rate of PP-HMDSIO : W/Fm=(▲) 41 MJ/Kg, (●) 102 MJ/Kg, (○) 331 MJ/Kg.

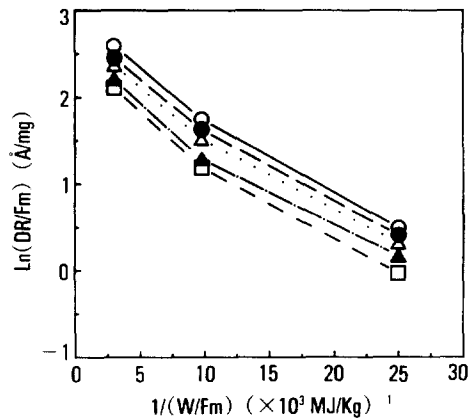


Fig. 7. Plot of $\ln(DR/F_m)$ vs. $1/(W/F_m)$: T=(○) 298K, (●) 323K, (△) 373K, (▲) 423K, (□) 473K.

473K의 일정 기판온도에서의 상기관계를 도식화한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 이들 관계는 모든 기판온도에서 거의 직선관계를 보이고 있는데 이 경우의 기울기 E_a 는 기판온도에 무관하게 거의 일정한 값($E_a = 82 \pm 2$ MJ/Kg)을 가지나 식(1)의 상수 C' 값은 기판온도에 의존하는 변화를 보임을 알 수 있다.

따라서 Yasuda 등의 실험식(2)에 의한 Fig. 6 및 Park 등의 속도식(1)에 의한 Fig. 7의 해석으로 부터 HMDSIO 플라즈마중합체의 W , F_m 및 T_s 에 의한 증착속도 변화는 상기 식(1)과 식(2)의 조합에 의하여 식(3)으로 표시될 수 있음을 알 수 있다. 즉,

$$\begin{aligned} DR_m(W, F_m, T_s) \\ = C \times F_m \times \exp(-E_a/(W/F_m)) \\ \times \exp(-bT_s) \end{aligned} \quad (3)$$

단, $E_a = 82 \pm 2$ MJ/Kg

$b = 0.003$ Å/min · K

C = constant (determined by the geometric factors of plasma reactor)

결 론

헥사메틸디실록산의 저온플라즈마 중합시 복합에너지변수(W/F_m)와 기질의 온도가 플라즈마 중합체의 화학구조, 표면자유에너지 및 증착속도에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HMDSIO 플라즈마중합체의 화학구조는 복합에너지변수 W/F_m 및 기질의 온도를 조절함으로써 체계적으로 변화한다.

2. HMDSIO 플라즈마중합체의 증착속도와 W , F_m 및 T_s 의 관계는 다음의 일반식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} DR_m(W, F_m, T_s) = C \times F_m \times \exp(-E_a/(W/F_m)) \\ \times \exp(-bT_s) \end{aligned}$$

참 고 문 헌

1. J. R. Hollahan, "Techniques and Application of

Plasma Chemistry", Wiley Intersci. Pub., New York, 1974.

2. S. Morita and M. Shen, *J. Polym. Sci. -Phys.*, **15**, 981(1977).
3. D. H. Davies, R. H. Miller and S. Maki, 199th Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering, Vol 62, Boston, USA, spring, 1990.
4. UK. Patent 84-160504, Japan Patent 85-51505, 84-160504 and 82-91708 etc.
5. K. D. Colter, M. Shen, and A. T. Bell, *Biomat., Med. Dev., Art. Org.*, **5**, 13(1977).
6. M. R. Havens, M. E. Biolsi, and K. G. Mayhan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 575(1976).
7. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Acad, Press, New York, 1985.
8. H. Yasuda and C. R. Wang, *J. Polym. Sci. -Chem.*, **23**, 87(1985)
9. S. Y. Park, Ph. D. Thesis, Seoul National University, 1988.
10. S. Y. Park, N. Kim, U. Y. Kim, S. I. Hong, and H. Sasabe, *Polym. J.*, **22**, 242(1990).
11. S. Y. Park, N. Kim, 199th Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering, vol 62, Boston, USA, spring, 1990.
12. A. M. Wrobel, J. E. Klemberg, M. R. Wertheimer, and H. P. Schreiber, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A15**, 197(1981).
13. J. Ohkubo and N. Inagaki, *Polymer Bulletin*, **23**, 199(1990).
14. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).
15. V. Krishnamurthy and I. L. Kamel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 605(1989).
16. A. M. Wrobel, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A22**, 1089(1985).