

대기압 RF DBD 방전으로 개질된 폴리이미드의 표면특성

이수빈 · 김윤기[†] · 김정순*

한밭대학교 신소재공학부

*(주)피에스엠

Surface Properties of Polyimide Modified with He/O₂/NF₃ Atmospheric Pressure RF Dielectric Barrier Discharge

Su Bin Lee, Yoon-Kee Kim[†] and Jeong-Soon Kim*

Department of welding and production engineering, Hanbat National University

*Plasma Systems and Materials Inc.

(2006년 7월 21일 받음, 2006년 8월 24일 최종수정본 받음)

Abstract Polyimides (PI) are treated with He/O₂ and He/O₂/NF₃ atmospheric pressure rf dielectric barrier discharge in order to investigate the roles of NF₃ that is one of the PI etching gases. Surface changes are analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and contact angle measurement. The surface roughness of PI and the ratio of C=O, which is hydrophilic functional group, is more increased by He/O₂/NF₃ discharge than by He/O₂ discharge. The C=O species on the PI surface is increased up to 30 percent with rf power. The surface roughness of PI is increased from 0.4 to 11 nm with rf power. The water drop contact angles on PI, however, are reduced from 65° to 9° by plasma treatment independently of NF₃.

Key words polyimide, surface modification, atmospheric pressure, dielectric barrier discharge, hydrophilic, surface roughness.

1. 서 론

폴리이미드(Polyimide)는 우수한 유연성과 낮은 유전상수($\epsilon=2.9$)를 가지면서도 열적, 화학적 안정성이 높고 기계적 특성이 우수하여 adhesives, protective overcoats, dielectric layers로써 전자 산업 등에서 다양한 용도로 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 대표적인 응용 예로서 연성인쇄회로기판(Flexible printed circuit boards: FPCB)은 두께가 얇은 폴리이미드 위에 전기 전도도가 높은 Cu를 붙인 것으로 두께가 얇고 굴곡성이 뛰어나서 휴대전화, 디지털카메라, 노트북PC, 캠코더 등의 중소형 전자부품에 많이 사용되고 있으며, 전자제품을 고집적도 고밀도화를 통한 고성능화하기 위한 필수적인 부품으로써 지속적으로 수요가 증가할 것으로 전망된다. 그러나 폴리이미드는 소수성 표면으로 금속과의 접착력이 낮기 때문에 ion beam irradiation, 습식 처리, 플라즈마 처리, UV excimer 조사, pulse 이온 조사 등과 같은 표면개질처리가 필수적으로 요구된다.⁴⁻¹²⁾

플라즈마 표면처리는 다양한 에너지 입자들(전자, 원자, 활성종, 이온, 여기된 분자나 원자)을 폴리머 표면에 작

용시키는 것으로 물리적 충격을 가하여 거칠기를 증가시키고, 폴리머 체인을 절단시키거나 새로운 화학 결합을 형성하여 친수성 기능기의 증가를 일으킨다.¹³⁻¹⁷⁾ 일반적인 플라즈마 표면처리는 진공 chamber 안에서 압력을 낮추고 반응가스를 주입하여 발생시킨 저압 플라즈마(low pressure plasma)로 고가의 진공장비가 필요하고, 피처리물의 크기에 대한 제한이 있으며 진공을 안정화하기 위한 시간이 추가적으로 요구되는 단점이 있다. 반면, 대기압 플라즈마(atmospheric pressure plasma) 기술은 대기압(760 torr)에서 안정되고 균일한 플라즈마 방전을 유지시킬 수 있으므로 시스템이 간단하고 경제성과 생산성을 개선시킬 수 있는 경쟁력 있는 표면처리 기술이라 할 수 있다.¹⁸⁾

기존의 대기압 플라즈마를 이용한 폴리이미드 표면처리에 관한 연구는 Ar 또는 He 가스에 산소를 첨가하여 그 표면 특성 변화를 분석한 것이 대부분이다.^{10,19)} 그러나 산소는 폴리이미드 표면의 폴리머 체인을 절단하고 친수성 기능기를 형성하는 효과가 있지만 표면 거칠기의 증가에는 제한적이다. 특히 금속과 폴리이미드의 접합에서는 표면거칠기의 증가에 따른 표면적증가가 결합력 향상에 매우 중요한 요인이다. 따라서 본 연구에서는 폴리

[†]E-Mail : ykkim@hanbat.ac.kr

미드의 에칭에 사용되는 NF₃가스를 플라즈마 반응가스에 첨가하여 폴리이미드의 표면을 개질하고자 하였다. 또한 기존의 폴리머 표면개질용 대기압 플라즈마는 수십 KHz의 m.f (mid frequency) 파워소스를 사용하고 있지만 본 연구에서는 반응성을 높이기 위하여 13.56 MHz의 r.f (radio frequency)를 사용하여 방전하였다. 반응가스로 He/O₂ 및 He/O₂/NF₃ 혼합가스를 사용하여 폴리이미드의 표면을 개질하여 접촉각 측정, atomic force microscopy (AFM) 분석, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 통하여 NF₃ 가스의 영향을 조사하고 고찰하였다.

2. 실험 방법

폴리이미드의 표면개질에 사용한 대기압 r.f dielectric barrier discharge(DBD) 시스템은 Plasma system & materials(PSM)사에서 제작된 것으로 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 13.56 MHz의 rf 전원이 연결된 Cu plate로 제작된 상부 전극(10×5 cm)과 접지된 하부전극사이에는 유전체인 알루미늄 판을 설치하여 안정한 DBD가 형성될 수 있도록 하였다. 하부전극은 stainless steel로 직경이 1 mm인 구멍을 5 mm의 일정한 간격으로 뚫어 가스가 균일하게 분사될 수 있도록 하였다. 표면개질처리하고자 하는 폴리이미드 필름은 하부전극과 마주보는 알루미늄 판에 부착하여 형성되는 DBD에 노출되도록 하였다. 폴리이미드 필름과 하부전극과의 거리는 0.8 mm로 일정하게 유지하였다.

플라즈마 표면개질처리 조건을 Table 1에 나타내었다.

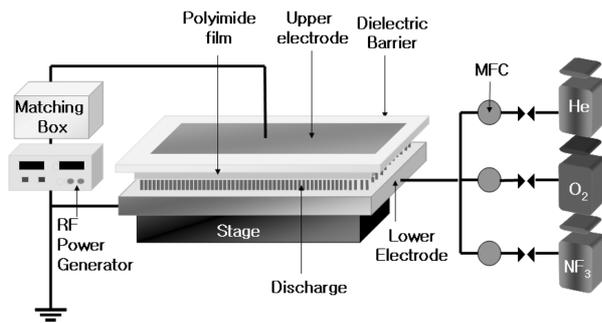


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up of atmospheric pressure DBD

Table 1. Surface modification conditions

Parameter	Gas		
	He	He/O ₂	He/O ₂ /NF ₃
Pressure(torr)	760	760	760
Flow rate(slm)	15	15/0.1	15/0.1/0.02
RF power(W)	100	150-380	200-500
Time(s)	60	60	60

플라즈마 처리에 사용된 가스는 He, O₂, NF₃이고 각각 Mass flow controller(MFC)로 조절하여 15 slm, 100 sccm, 20 sccm의 유량으로 공급되 He, He/O₂, He/O₂/NF₃의 형태로 혼합하여 사용하였다. 인가된 전력은 He의 경우 100 W를, He/O₂ 혼합가스에서는 150-380 W로 He/O₂/NF₃ 혼합가스에서는 200-500 W로 가변하여 power의 영향도 함께 조사하였다. 이처럼 가스에 따라 처리 전력을 다르게 한 이유는 가스마다 breakdown voltage와 이온화 에너지가 다르기 때문이다. 플라즈마 처리는 빠른 시간 내에 표면 특성을 변화시키며 일정 시간 이후에는 더 이상의 영향이 없으므로 충분한 처리 시간인 60초로 일정하게 유지하였다.

본 실험에서 사용된 폴리이미드는 Dupont사의 Kapton 타입으로 50 μm 두께의 film 형태이며 실험은 5×5 cm의 크기로 절단하여 시행하였다. 절단한 폴리이미드는 trichloroethylene, acetone, ethyl alcohol의 순서로 각각 10 분씩 초음파 세척하였으며 세척 후 질소 가스로 건조시켰다.

플라즈마 처리에 의한 폴리이미드 표면의 젖음성 변화는 PSM사의 NPT-CAM10 시스템을 이용하여 sessile drop 방법으로 측정하였다. 접촉각 측정은 초순수를 사용하여 온도 20±1°C, 습도 40%에서 실시하였으며, 각기 다른 위치에서 10회 측정 한 값의 평균을 접촉각으로 하였다.²⁰⁾

표면의 roughness는 화학결합과 함께 표면의 접촉성에 영향을 미치는 주요한 인자이다. 폴리이미드 표면의 morphology는 atomic force microscopy (AFM)(PSIA, WED)를 이용하여 non contact mode로, 대기압, 실온에서 시행하였으며 x-y scanning size는 2.0×2.0 μm이었다. AFM으로 측정된 roughness는 root-meas-square(RMS)값을 이용하여 비교하였다.

대기압 플라즈마 처리된 폴리이미드 표면의 화학 결합 상태 변화를 관찰하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)(MultiLab, ESCA 2000) 분석을 하였다.

X-ray source는 MgKα를 사용하였으며, 20 eV의 pass energy에서 진행되었고 base pressure는 10⁻⁹ torr, 그리고 분해능은 0.082 eV이었다. 그리고 폴리이미드는 유전체이기 때문에 charging effect가 발생할 수 있으므로 electron beam shower 장치를 사용하였다. Binding energy scale은 284.5 eV인 C1s의 binding energy를 기준으로 조정하였다. C1s spectra, O1s spectra, N1s spectra를 분석하여 표면처리 전후의 표면원자 화학결합 상태를 조사하였다. C1s, N1s 그리고 O1s spectra는 화학결합에 따라 여러 peak으로 분리될 수 있고 그 peak들의 면적을 구하여 각 원소에 대하여 서로 다른 화학결합 상태를 상대적인 비율로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 He/O₂와 He/O₂/NF₃ 가스 플라즈마를 이용하여 처리된 폴리이미드의 표면 형상의 변화를 측정된 AFM image이다. 플라즈마 처리하지 않은 폴리이미드는 표면의 요철이 매우 적은 매끄러운 표면이었으나 플라즈마 처리에 의해 표면이 매우 거칠어짐을 알

수 있다. He/O₂ 가스 플라즈마의 경우 150 w에서 처리된 표면의 경우 매우 미세한 요철이 표면전체에 고르게 형성됨을 알 수 있다. 플라즈마 처리 power의 증가는 표면전체에 분포된 미세한 요철을 다시 평활하게 하며 국부적으로 100 nm 이하의 작은 cluster 들을 형성시킴을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 3에 나타낸 He/O₂/NF₃ 가스 플라즈마로 처리된 경우에서 더욱 잘 나타나고 있

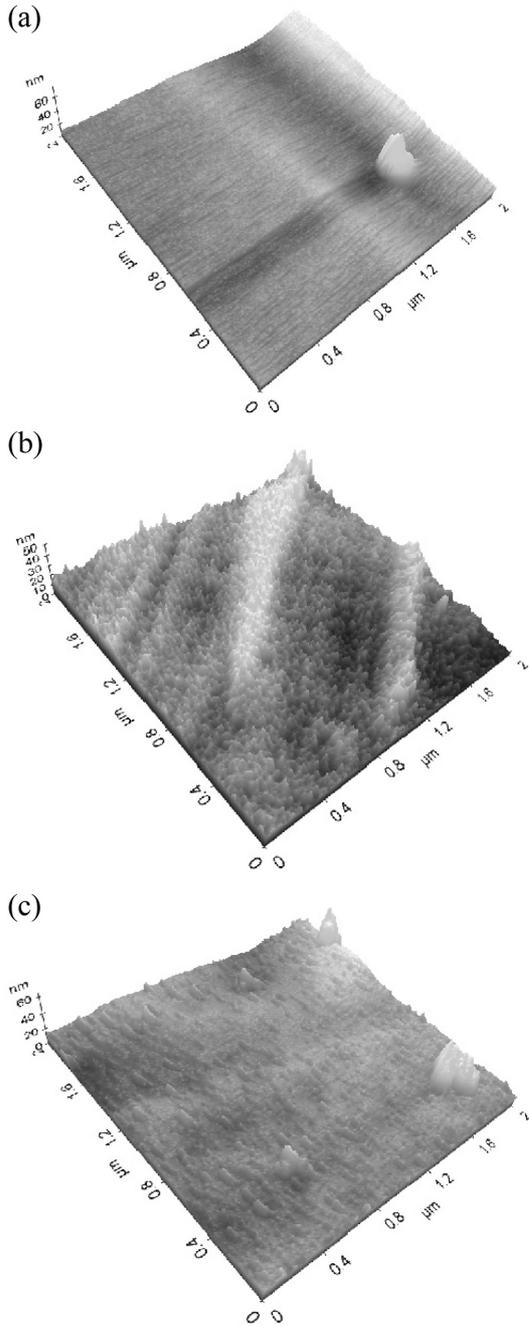


Fig. 2. Surface morphology of polyimide. (a) as-received, (b) He/O₂ plasma treatment (150W) (c) He/O₂ plasma treatment (380W)

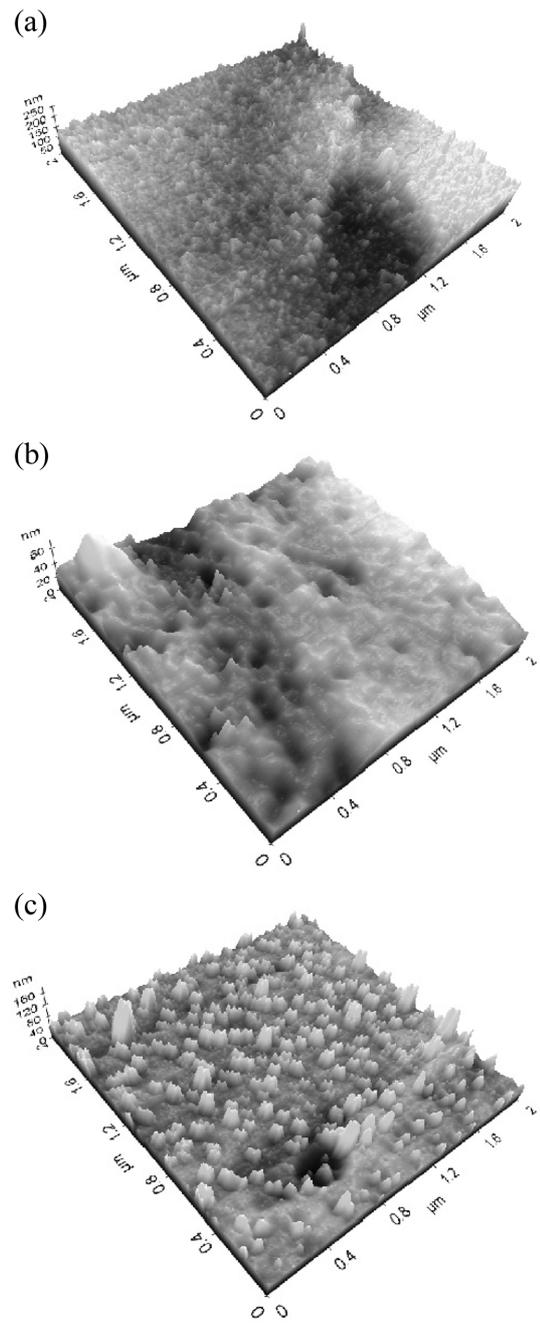


Fig. 3. Surface morphology of polyimide after He/O₂/NF₃ plasma treatment with various r.f powers: (a) 200W, (b) 300W, (c) 500W.

다. 200 w에서 처리된 폴리이미드에 고르게 분포한 미세한 표면요철은 rf power가 증가함에 따라 전체적으로 크고 거친 표면형상으로 변화되며 500 w의 경우 100 nm 이하 크기의 확연한 cluster들이 분산되어 있음을 보여주고 있다. 이처럼 플라즈마 처리에 의해 폴리이미드 표면 형상이 달라지는 것은 플라즈마처리 시 발생하는 반응성 에칭과 산소 활성종들이 polymer 표면에서 cross-linking과 chain scission을 일으키기 때문이다.²¹⁾

Fig. 4는 AFM image로부터 얻은 표면조도의 RMS값을 나타낸 것이다. 처리하지 않은 PI의 조도는 약 0.3 nm로 매우 낮았으나 He/O₂, He/O₂/NF₃ 가스 플라즈마 처리 후 각각 최대 5 nm와 11 nm로 크게 증가하였다. 이처럼 산소를 첨가하여 처리한 폴리이미드의 표면조도가 크게 증가하는 것은 플라즈마 처리로 인해 산소 활성종이나 산소 화합물 등의 여기된 활성종이 발생하여 폴리이미드의 가교 결합을 증가시키고 이 결합들이 에칭되지 않고 표면에 존재하게 되어 결국 처리하지 않은 본래의 폴리이미드보다 표면조도가 증가하게 되는 것이다.²²⁾ 산소와 함께 NF₃를 첨가한 경우 표면조도가 더 크게 증가하였으며, 이는 불소활성종 또는 불소화합물 활성종에 의한 폴리이미드의 에칭율이 우수하고 polymer 잔여물로부터 영향을 받지 않는 특성 때문이다.²²⁾ 표면에 존재하는 cluster가 rf power가 증가함에 따라 뚜렷해지는 것은 power가 증가함에 따라 형성되는 활성종들의 양의 증가와 폴리이미드 표면온도의 증가에 기인한다고 사료된다. 산소 관련 활성종의 양적인 증가와 온도증가는 폴리이미드의 가교결합을 증가시키며 동시에 폴리이미드의 에칭을 증가시킨다. 따라서 가교결합부와 비가교결합부의 상대적인 에칭속도의 차이에 의해 비가교결합부가 선택적으로 빠르게 에칭되므로 가교결합부로 구성된 부분이 남아 표면에 cluster 형태로 존재한다고 사료된다. NF₃를 첨가한

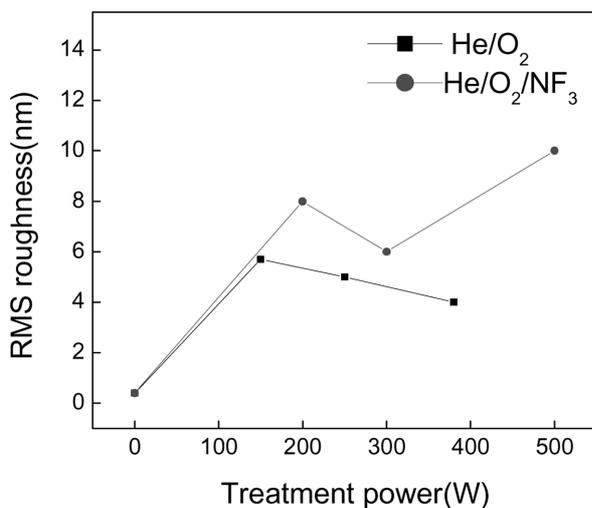


Fig. 4. The RMS roughness as a function of the rf power.

경우 폴리이미드의 에칭속도가 더욱 빠르기 때문에 가교결합부와 비가교결합부의 상대적인 에칭속도의 차이는 더욱 커져서 Fig. 3(c)와 같이 표면에 cluster의 형성이 더 확연하게 나타난 것으로 사료된다.

플라즈마 처리 전후의 폴리이미드 표면에서의 상대적인 원자화합조성의 변화를 XPS peak의 세기를 이용하여 분석한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 플라즈마 처리에 의해 C의 분율은 감소하고 O의 분율은 증가하였으며 N은 변화량이 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 처리과정에서 산소관련 활성종들이 폴리이미드의 탄소와 화학반응하여 탄소를 에칭한 결과로 사료된다. 사용한 rf power가 증가함에 따라 탄소분율이 감소하고 산소분율이 증가하는 것은 rf power 증가에 따른 활성종의 증가로 탄소의 에칭이 더 활발히 진행되기 때문이다. 또한 NF₃ 가스를 첨가한 경우 F와 관련한 활성종에 의해 폴리이미드의 탄소가 더욱 빠르게 에칭되어 He/O₂가스를 이용한 경우보다 탄소의 분율이 더 많이 감소하게 된다.

Fig. 6(a)는 표면처리하지 않은 폴리이미드의 표면에서 측정된 XPS C1s peak을 화학결합 상태에 따라 4개의 peak으로 분리한 것이다. 284.7 eV에서 나타난 peak 1은 C-C bonding으로 본래의 폴리이미드 구조(PMDA-ODA)에서 ODA의 두개의 벤젠 고리와 관련된 C원자에 의한 것이며 이 peak을 binding energy scale을 정정하는 표준으로 하였다.^{23,24)} 285.3 eV에서는 나타나는 peak 2는 엄밀히 하면 두 개의 peak으로 구성되어 있다. 첫째는 PMDA 구조에서 벤젠 고리와 결합하고 있는 C 원자에 인접한 imide group과 관련된 것으로 284.7 eV에서 0.8-

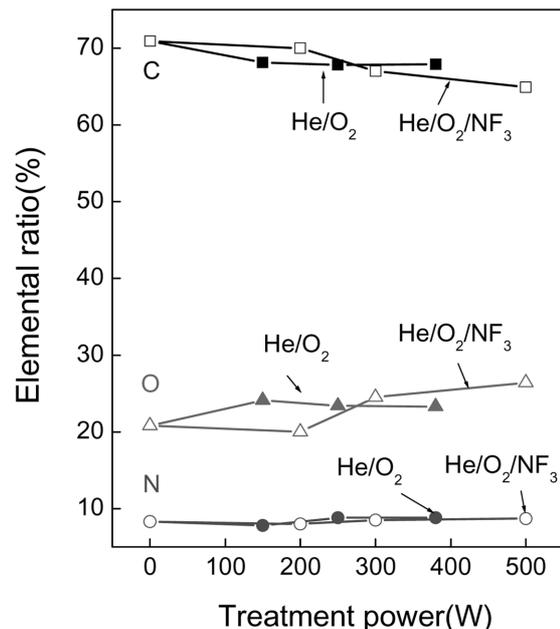


Fig. 5. The surface elemental ratio of polyimide as a function of the rf power.

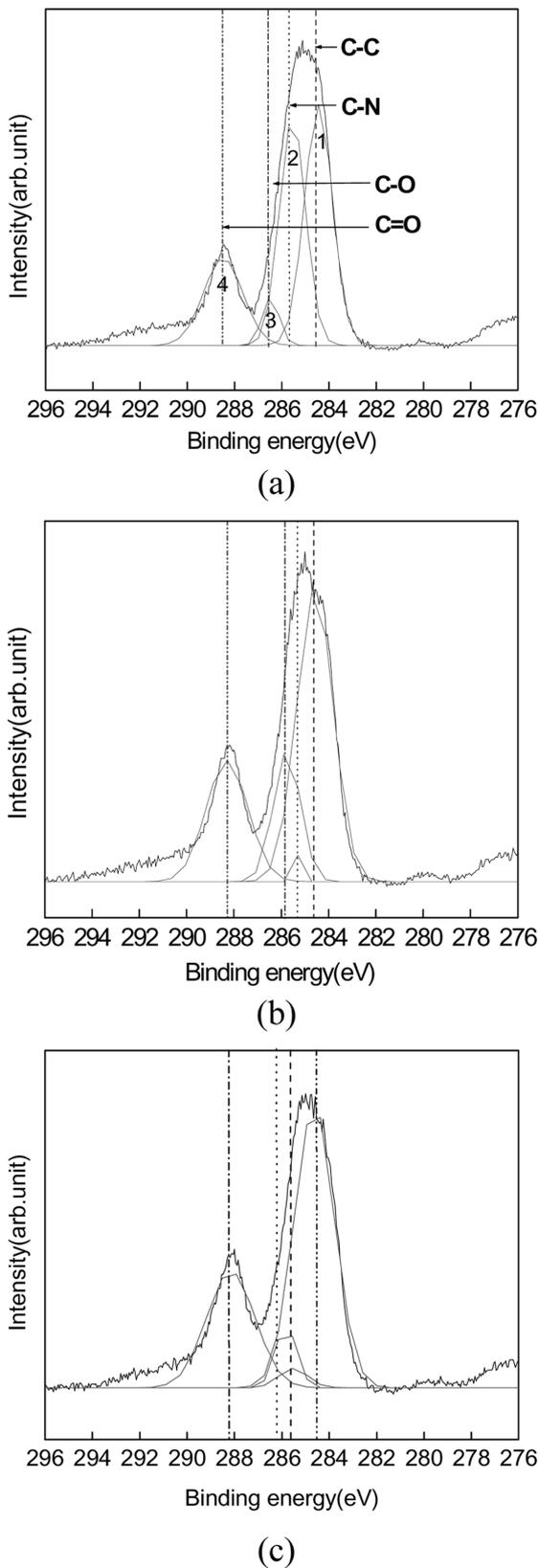


Fig. 6. C 1s core-level XPS spectra of polyimide (a) as-received, (b) treated by He/O₂ plasma, (c) treated by He/O₂/NF₃ plasma.

1.0 eV shift된 위치에 존재한다. 두 번째 peak은 PMDA 구조에서 벤젠 고리에 연결된 N원자와 관련된 C-N bonding의 peak이다. 그러나 이 두 peak의 위치는 너무 가까워서 분리가 불가능하므로 C-N bonding에 관련된 peak만 인정하기로 하였다. 286.3 eV의 peak 3은 ODA unit에서의 C-O bonding과 관련된 것이며 288.6 eV에서 나타난 peak 4는 PMDA 구조의 imide group에서 C=O bonding과 관련된 peak이다.

He/O₂ 가스와 He/O₂/NF₃가스로 처리된 폴리이미드의 C1s peak을 같은 방법으로 분리한 것을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7은 Fig. 6에서 분리된 peak의 면적을 구하여 얻어진 각 화학 결합의 분율 변화를 나타낸 것으로서 사용한 가스의 종류와 rf power에 따라 분율이 변화됨을 알 수 있다. 이것은 폴리이미드의 화학결합들이 플라즈마에 존재하는 활성종들과 반응하고 재정렬되어 상대적인 분율이 변화하는 것이다. 특징적인 변화는 C-N bonding 분율의 감소와 C-C bonding의 증가이다. C-N bonding이 감소하고 C-C bonding이 증가하는 것은 PMDA unit에서 결합력이 약한 C-N bonding이 플라즈마에 존재하는 활성종에 의해 끊어지고, 결합이 끊어진 C원자는 C-C-C bonding으로 재정렬되기 때문이다.²⁵⁻²⁷ C-O와 C=O bonding도 플라즈마 처리에 의하여 그 분율이 증가하였다. 이것은 플라즈마 처리에 의해 산소가 폴리이미드 표면과 반응하기 때문에 증가하는 것이다. 플라즈마 처리에 의해 증가된 C=O bonding은 친수성 기능기로서

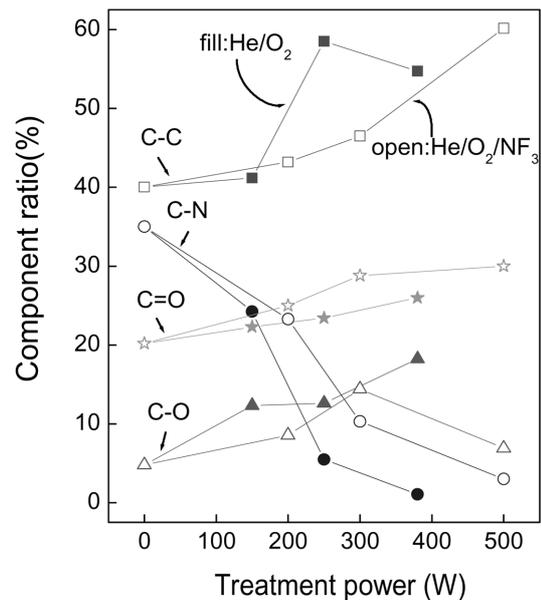


Fig. 7. The component ratios of the untreated polyimide and plasma-treated polyimide as a function of the rf power.

polymer와 metal 사이의 접촉력 증가에 기여하는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ NF_3 가스를 사용한 경우 XPS 분석에서 F와 관련된 화학결합은 관찰되지 않았다. 따라서 F 원자는 폴리이미드의 에칭을 빠르게 하는 역할 외에 표면 화학결합의 재정렬에는 기여하지 않는 것으로 사료된다.

사용한 rf power에 따른 화학결합 분율의 변화를 보면, C-N bonding이 감소하고 C-C, C-O 그리고 C=O bonding이 증가하는 경향을 보였으며 그 변화량은 power가 증가할수록 커지고 있다. 이는 rf power가 증가함에 따라 생성되는 활성종의 양이 증가하고 폴리이미드 표면의 온도가 증가하여 에칭량이 증가하고 표면의 결합이 더 빠르게 재정렬하기 때문이다. 사용한 rf power의 증가에 따른 친수성 기능기인 C=O binding의 증가량은 NF_3 를 첨가한 경우에 더 큰 것으로 나타났다. 이것은 F와 관련한 활성종에 의해 폴리이미드의 에칭이 가속화되었기 때문에 표면재정렬의 양이 더욱 많아졌기 때문이라고 생각되며 Fig. 3에서 관찰되는 cluster의 형성이 C=O binding의 증가와 밀접한 연관이 있을 것으로 사료된다.

세척된 폴리이미드의 표면 접촉각은 Fig. 8에 나타난 바와 같이 65°로 상당히 큰 값을 갖는 소수성 표면임을 알 수 있다. Fig. 8은 He/O_2 와 $\text{He}/\text{O}_2/\text{NF}_3$ 가스 플라즈마를 이용하여 처리된 폴리이미드의 표면 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 플라즈마 처리에 의해 폴리이미드 표면의 접촉각은 65°에서 10°로 크게 감소함을 알 수 있으며, NF_3 가스의 첨가가 접촉각의 변화에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 또한 150 W의 rf power에서 처리된 폴리이미드의 접촉각은 14°로 크게 감소되었으며, 이

후 rf power의 증가에 따른 추가적인 접촉각의 감소는 4° 이내로 적으며 300 W 이상에서는 더 이상의 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 접촉각의 감소는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 플라즈마 처리에 의하여 폴리이미드의 표면에 친수성 기능기인 C=O와 C-O binding이 형성되었음을 의미한다. 즉, 플라즈마에 존재하는 활성종이 폴리이미드와 반응하여 표면을 에칭하고 표면에 carbonyl, carboxyl, hydroxyl과 같이 산소를 포함한 친수성 기능기의 cross-linking이나 branching을 일으키는 것이다.²⁹⁾

반면 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같이 플라즈마 표면처리에 의한 표면조도의 증가는 표면을 소수성화하는 경향이 있다. 따라서 NF_3 가스의 첨가와 rf power의 증가는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 표면조도를 증가시켜 표면의 소수성을 증가시킨다. 그렇지만 동시에 NF_3 가스의 첨가와 rf power의 증가는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 친수성 기능기인 C=O와 C-O binding의 양을 증가시킨다. 따라서 표면조도 증가와 친수성 기능기 증가의 영향이 상호 보완적으로 작용하여 NF_3 가스의 첨가가 접촉각의 변화에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 또한 동일한 이유로 rf power를 증가시켜도 추가적인 접촉각의 변화가 미미한 것으로 사료된다. 그러나 접촉제를 사용하지 않는 금속과 폴리이미드의 접합에서 결합력 향상은 표면의 친수성기능기 도입뿐만 아니라 표면적 증가에 의한 접합면의 증가와 표면조도증가에 의한 고정효과(anchor effect)의 영향이 크기 때문에 NF_3 가스의 첨가와 rf power의 증가는 접합력을 증가시킬 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 He/O_2 와 $\text{He}/\text{O}_2/\text{NF}_3$ 가스를 13.56 MHz rf 대기압 배리어 방전을 형성하여 폴리이미드의 표면을 개질하였고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 플라즈마 처리는 폴리이미드의 C-N 결합을 끊고 친수성 기능기인 C=O 결합을 증가시키며 NF_3 가스의 첨가 및 rf power의 증가는 표면결합 중 C=O 결합의 상대적 양을 증가시켰다.

2. 플라즈마 처리는 폴리이미드의 표면에 미세한 요철을 형성하였으며 rf power의 증가와 NF_3 가스의 첨가는 표면거칠기의 RMS 값을 0.4 nm에서 최대 11 nm로 증가시키고 100 nm 이하의 작은 cluster 들을 표면에 형성시켰다.

3. 플라즈마 처리는 폴리이미드 표면을 친수성으로 변화시켜 접촉각이 65°에서 10°로 낮아졌으며 150 W 이상으로 rf power를 증가시켜도 추가적인 접촉각의 감소는 4° 이하의 적은 양을 보였다. 또한 NF_3 가스의 첨가는 접촉각의 변화에 영향을 미치지 않았다.

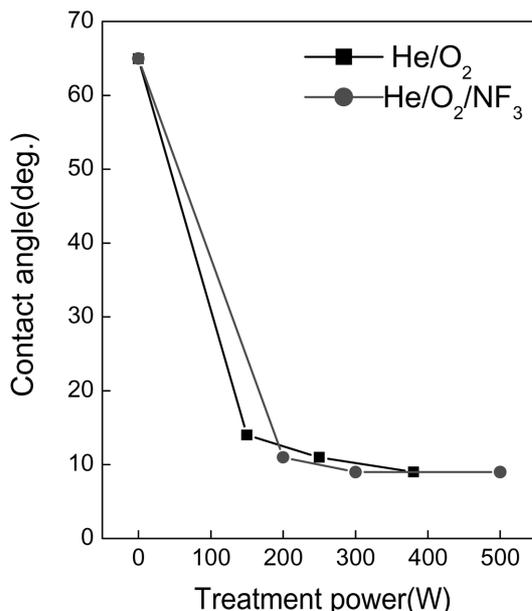


Fig. 8. Variations of contact angles on the polyimide as a function of the rf power.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 아울러 시편 제작에 도움을 주신 피에스엠의 Nanxi Liu에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. L. Mittal, *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*, Plenum, New York (1984).
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudrayavtzen and L. A. Laius, *Polyimides: Thermally Stable Polymers*, 2nd ed., Plenum, New York (1987).
3. C. Fdger, M. M. Khojasteh and J. E. McGrath, *Polyimides: Materials Chemistry and Characterization*, Elsevier, New York (1989).
4. A. K. S. Ang, E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, C. Q. Cui and B. T. Lim, *Polymer*, **41**, 489 (2000).
5. A. Weber, A. Dietz, R. Pockelmann and C. P. Klages, *J. Electrochem. Soc.*, **3**, 1131 (1997).
6. V. SvorGk, E. Arenholz, V. Rybka' and V. Hnатовicz', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **122**, 663-667 (1997).
7. N. Inagaki, S. Tasaka and K. Hibi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **30**, 1425 (1992)
8. G. Rozovskis, J. Vinkevicius and J. Jaciauskiene, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **10**, 399 (1996)
9. Z. J. Yu, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Polymer*, **34**, 4137 (2002).
10. S. Jpark and H. Y. Lee, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**, 267-272 (2005).
11. J. Y. Zhang, H. Esrom, U. Kogelschartz and G. Eming, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 1179 (1994).
12. M. Celina, H. Kudoh, T. J. Renk, K. T. Gillen and R. L. Clough, *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 243 (1998).
13. H. V. Boening, *Plasma Science and Technology*, Cornell Press, New York, 1982.
14. X. Li and K. Horita, *Carbon*, **38**, 133 (2000).
15. J. B. Donnet, S. J. Park and M. Brendlé, *Carbon*, **30**, 263 (1992).
16. R. Tsunoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 224 (1997).
17. M. C. Granger and G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4551 (1999)
18. U. Kogelschatz, *Plasma chem. Plasma Process.*, **23**, 1 (2003).
19. S. H. Kim, S. H. Cho, N.-E. Lee, H. M. Kim, Y. W. Nam and Y. H. Kim, *Surface and Coatings Technology*, **193**, 101-106 (2005).
20. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Wiley, New York, Chapter 10, (1990).
21. O. D. Greenwood, R. D. Boyd, J. Hopkins and J. P. Badyal, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **9**, 311 (1995).
22. J. Kim, K. S. Kim and Y.-H. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**, 175 (1989).
23. R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman, Ho, *J. Vac. Sci. Technolo., A, Vac. Surf. Films*, **6**, 2188 (1998).
24. A. M. Ektessabi and S. Hakamata, *Thin Solid Films*, **377-378**, 621 (2000).
25. F. Paupel, C. H. Yang, S. T. Chen and P. S. Ho, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1911 (1989).
26. M. Naddaf, C. Balasubramanian, P. S. Alegaonkar, V. N. Bhokaskar, A. B. Mandle, V. Ganeshan and S. V. Bhoraskar, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **22**, 135 (2004).
27. F. D. Egitto, L. J. Matienzo, K. J. Blackwell and A. R. Knoll, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 411 (1994).
28. Y. Momose, T. Ohalm, H. Chuma, S. Okazaki, T. Saruta, M. Masui and M. Takeuchi, *In plasma polymerization and plasma Interactions with polymeric Materials*, ed. H. K. Yasuda, P153. New York: Hohn Wiley & sons (1990).
29. Alfred Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE press Inc., New York, p154, (1989).