

이온빔보조 반응법을 이용한 고분자 표면의 친수성처리와 그 응용

조 정 · 최성창 · 윤기현* · 고석근

한국과학기술연구원 박막기술연구센터, *연세대학교 세라믹공학과
(1998년 10월 30일 접수)

Hydrophilic surface formation of polymer treated by ion assisted reaction and its applications

J. Cho, S. C. Choi and S. K. Koh

*Thin Film Technology Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
(Received October 30, 1998)*

요 약 - 표면의 친수성 작용기 형성과 접촉각 향상을 위하여 이온빔 보조 반응법을 이용하여 폴리 카보네이트(PC)와 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)에 대한 고분자 표면개질을 연구하였다. 이온빔 보조 반응법의 조건은 빔 에너지가 500에서 1500 eV로 증가시키면서 이온조사량과 주입 산소가스의 양은 각각 1×10^{16} ions/cm²과 4 ml/min으로 고정 시켰다. PC와 PMMA에 수백에서 1 keV이하의 아르곤 이온빔을 조사하면서 산소가스를 주입한 경우에는 고분자가 갖는 긴 사슬구조를 그대로 유지함과 동시에 새로운 작용기들이 결합되어 있어 물과의 반응에도 쉽게 소멸되지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 표면의 친수성 증가는 이온 보조반응법에 의해 산소 분위기에서 아르곤 이온빔으로 조사한 시료의 XPS 분석 결과로 보아 PC나 PMMA 표면에 C-O 또는 C=O와 관련된 결합의 증가로 인한 친수성 작용기가 PC와 PMMA 표면에 형성되었기 때문이라고 사료된다. 이러한 이온보조 반응법을 이용하여 처리한 고분자들은 재료 고유의 특성을 그대로 유지하면서 표면의 성질만을 변화시키기 때문에 다른 표면개질 방법에 비하여 구조적으로 안정하며 화학적으로 안정한 고분자의 표면개질에 적합하며 이에대한 대한 응용예를 들어 이러한 특성을 계속 유지하는 신재료의 연구를 제시하였다. 이러한 결과를 바탕으로 고분자위에 금속박막을 증착시켜 접착력 테스트를 통해 친수성 고분자기가 금속박막의 접착력 향상을 증가시키는지 여부를 고찰하였다.

Abstract - Polycarbonate (PC) and Polymethylmethacrylate (PMMA) surface was modified by ion assisted reaction (IAR) technique to obtain the hydrophilic functional groups and improve the wettability. In conditions of ion assisted reaction, ion beam energy was changed from 500 to 1500 eV, and ion dose and oxygen gas blown rate were fixed 1×10^{16} ions/cm² and 4 ml/min, respectively. Wetting angle of water on PC and PMMA surface modified by Ar⁺ ion without blowing oxygen at 4 ml/min showed 5° and 10°. Changes of wetting angle with oxygen gas and Ar⁺ ion irradiation were explained by considering formation of hydrophilic group due to a reaction between irradiated polymer chain by energetic ion irradiation and blown oxygen gas. X-ray photoelectron spectroscopy analysis shows that hydrophilic groups such as -C-O-, -(C=O)- and -(C=O)-O- are formed on the surface of polymer by chemical interaction. The polymer surface modification using ion assisted reaction only changed the surface physical properties and kept the bulk properties. In comparison with other modification methods, the surface modification by IAR treatment was chemically stable and enhanced the adhesion between metal and polymer surface. The applications of various kinds of polymer surface modification could be applied to the new materials about hydrophilic surface properties by IAR treatment. The adhesion between metal film and polymer measured by Scotch tape test whether the hydrophilic surfaces could improve the adhesion strength or not.

1. 서 론

고분자는 현재 산업전반에 걸쳐 널리 사용하고 있는 물질이다. 기본적으로 고분자가 갖고 있는 특성은 무기 물과는 달리 공유결합에 의한 망목구조를 이루는 탄소와 산소 그리고 수소 등의 원자들이 사슬형태를 이루는 선형구조를 이루며 각 사슬 사이에는 공유결합에 비해 매우 약한 수소결합이나 Van der Waals 결합을 이루고 있다. 이러한 구조를 가진 고분자의 표면에 외부에서 에너지를 가하게 되면 이들의 분자구조가 분해되면서 새로운 결합형태를 이루는데 여기에 더해지는 에너지를 다양한 형태로 처리할 수 있다. 기존의 방법으로는 방전 [1]이나 스퍼터링[2]에 의한 입자의 충돌 방법과 적외선이나 광화학적 방법[3]에 의한 조사 그리고 이온빔[4,5]에 의한 이온화된 에너지를 가하여 표면의 구조를 바꾸는 방법 등이 있다. 첫 번째 방법은 고분자에 가해지는 에너지가 크기 때문에 재료자체의 물성을 변화시키는 비가역적인 현상이 발생하는 문제가 있고, 두 번째 방법에 있어서는 열에너지가 발생하기 때문에 재료의 기계적 강도를 저하시키거나 수명을 단축시키는 문제점이 있다. 이에 반해 이온빔을 이용하여 표면을 처리한 경우에는 앞의 방법들과는 달리 재료의 bulk 특성을 변형시키지 않는 조건에서 표면의 물리적인 또는 화학적인 성질만을 변화시키기 때문에 최근 들어 활발한 연구가 진행되고 있다. 이러한 이온빔을 이용한 표면처리도 조사하는 에너지에 따라 고분자재료의 특성이 현격하게 달라지기 때문에 여러 가지 문제점이 발생하기도 한다. 에너지 영역에 대하여서는 구체적으로 언급된 기준은 제시되지 않고 있지만 보통 10에서 100 keV의 에너지 영역을 가진 이온빔을 조사하였을 때 일어나는 고분자 표면의 현상을 비교하면 Fig. 1(a)에서와 같이 이온빔이 갖고 있는 에너지로 인하여 재료표면에 스퍼터링 효과에 의한 손상으로 재료의 기계적 물성이 저하되고 또한 표면의 성질을 제어하기 힘들기 때문에 응용면에 있어서 원치않은 결과를 갖는다. 이에 반해 오른쪽의 경우에서와 같이 수백에서 1 keV이하의 에너지 영역을 갖는 이온빔을 조사한 경우(Fig. 1(b)) 표면에 가해지는 충격이 거의 없고, 단지 표면의 물리적인 성질만을 변하게 함으로써 재료의 기계적인 성질이나 물리적인 성질을 그대로 유지할 수 있다. 이런 이온 조사과정에 수반하여 반응성 기체 특히 산소와 같은 기체를 고분자 표면에 주입시켜주면 chain scission 으로 인한 라디칼의 형성으로

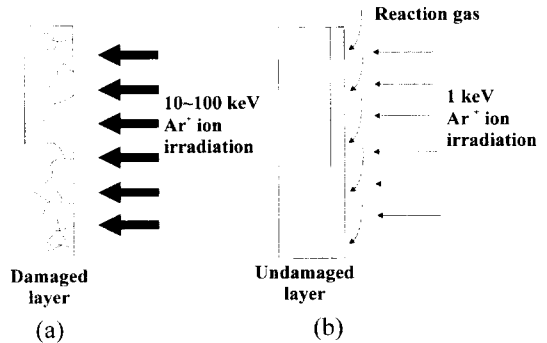


Fig. 1. Surface structure formation difference between conventional process and keV IAR process. (a) clean surface layer by conventional ion beam method, (b) functional surface layer by 1 keV ion assisted reaction method.

화학적 반응을 일으켜 단순히 아른곤 이온빔만을 조사시킨 고분자표면과는 다른 새로운 작용기층 (functional layer)을 형성한다[6, 7]. 이와 같은 과정을 통하여 우리는 소수성을 갖는 고분자표면을 친수성으로 전환시켜 새로운 응용분야로 사용하고 있다.

그 구체적인 예를 들면 첫 번째로 앞의 실험에서도 제시되었던 이중간의 새로운 복합재료의 개발을 들 수 있다. 고분자위에 금속박막을 접합하였을 때 소자로서 얼마나 오래 견디며 금속이 갖고있는 전기전도도를 그대로 유지할 수 있는 모재로서의 고분자가 갖는 접착력 향상을 기대할 수 있으며 본 연구실에서도 지속적인 연구가 진행되고 있다[8, 9]. 두 번째로는 전자재료 분야를 예로 들 수가 있는데 금속과 절연체간의 접합과 집적회로 기판의 packaging시 문제가 되는 접착력 문제를 이 방법으로 손쉽게 해결할 수 있다[10]. 세 번째로는 의료공학분야로 첨단 인공장기나 의공재료 분야는 현재도 많은 연구가 진행되고 있는데 본 연구실에서도 콘택트렌즈의 표면을 처리함으로써 표면 친수성 여부를 개선하였다[11]. 그밖에 혈액펌프, 혈관보철, 심장밸브, 골격이음새 등과 같은 인체 활성 및 생체 안정성이 요구되는 고분자 재료들의 표면을 개질 함으로써 활용 할 수 있다. 고분자 표면에 대한 생물학적 응답성은 매우 복잡하다. 이들은 표면의 소수성 또는 친수성, 평활성, 거칠음, 다공성, 이온기의 존재유무, 표면에 유출되는 수화겔의 부착성 등에 의존한다. 그러므로 이온빔 보조 반응법을 이용하여 처리된 고분자의 표면과 내부 특성을 적절히 이용하여 의공재료를 선택하면 인체 유용한 재료를 제조하리라 본다[12]. 마지막으로 고분자 membrane의 응

용 예이다[13]. 이들은 단순히 표면개질 만으로는 원하는 역할을 수행할 수 없는데 그 이유는 표면에 functional group들이 존재 하여야 하기 때문이다.

본 연구에서는 이온빔 보조반응법의 원리를 소개하면서 고분자로 사용되는 물질중 대표적인 폴리 카보네이트(PC)와 폴리메타아크릴레이트(PMMA)를 이용하여 아르곤으로 조사한 경우와 여기에 산소가스를 주입시킨 경우 물에 대한 접촉각과 처리후 공기 중에서 장시간 노출시 접촉각의 변화와 물에 침지시킨 경우의 접촉각변화를 측정해 보았다. 그리고 XPS를 이용하여 표면 분석을 통해 표면의 친수성 작용기들의 형성여부를 고찰하였고 위의 결과들을 이용하여 처리된 고분자 표면 위에 금속박막을 증착시켜 접착력 테스트를 하였다.

2. 실험 조건

고분자 표면처리를 위하여 진공 챔버의 base pressure는 2.5×10^{-5} Torr이며 가스 주입시 working pressure는 1.2×10^{-4} Torr를 유지하였다. 고분자 표면에 조사되는 아르곤이나 산소가스를 이온화시키기 위하여 5 cm 지름의 cold hollow cathode 이온원을 사용하였으며 이온화된 가스이온은 500~1500 eV의 전압으로 가속 시켰다. 이온원의 챔버내로 유입되는 가스의 양은 1에서 8 ml/min으로 변화 시켰다. 보다 자세한 처리조건은 이미 보고된 논문을 참고하였다[14, 15]. 물과 처리된 시료표면의 접촉각 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정기를 사용하여 표면 접촉각을 측정하였다. 측정을 위하여 사용한 물은 3차 증류수로서 처리된 시료의 표면위에 0.02 ml의 양으로 세부분에 떨어뜨린 후 평균값을 측정하였다. 이온빔으로 표면 처리된 폴리 카보네이트(PC)와 폴리메타아크릴레이트(PMMA)의 화학적 변화를 조사하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, Surface Science Instrument, Model 2803-S)를 사용하여 분석하였으며, XPS의 분석은 0.48 eV의 분해능을 가지는 concentric hemispherical analyzer를 이용하였고, X-ray원으로는 단파장의 $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$)를 사용하여 초고진공(Base pressure : 2×10^{-10} Torr)으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 표면이 친수성인가 소수성인가를 판단하는 기준으로 가장 널리 사용하는 측정법은 바로 접촉각을 이

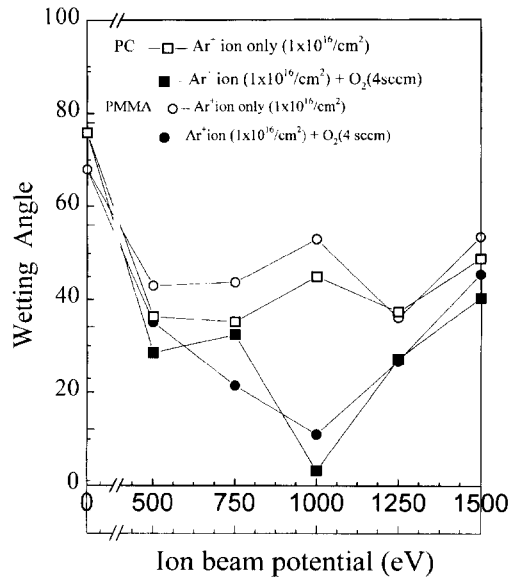


Fig. 2. The wetting angle measurement of polymer surfaces with oxygen and argon ion beam potential.

용하는 방법이다. 보통 고분자 표면에 물방울을 떨어뜨리고 이를 광학렌즈로 확대한 후 눈금선을 이용하여 측정하는데 액체와 가장자리와 최상단을 연결한 선분과 고체의 표면에 사영시킨 선분이 이루는 각도를 접촉각이라 한다. 이런 방법으로 PC와 PMMA의 접촉각을 측정할 결과를 Fig. 2에 나타내 보았다. 각각의 처리조건은 아르곤 이온의 에너지 변화만으로 조사하였을 경우와 반응성 가스인 산소를 4 ml/min 주입시켰을 때 물에 대한 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 산소가스를 주입하지 않은 경우에는 이온빔 에너지가 500 eV 까지 증가 시킴에 따라 두 고분자의 경우 물에 대한 접촉각이 각각 76도에서 36도(PC)로, 68도에서 42도(PMMA)로 감소하였으나 그 이상의 이온빔 에너지를 조사하여도 접촉각의 변화는 거의 일어나지 않았다. 이는 아르곤 가스가 비활성 기체이므로 초기에 고분자 표면의 구조를 변화시키나 그 이상의 에너지를 가하면 스퍼터링의 효과가 일어나 더 이상의 활성화된 표면을 형성하지는 못하고 표면의 물성을 저하시키기 때문이다. 하지만 반응성 가스인 산소를 함께 불어넣어 준 경우는 이온빔만을 조사한 경우에 비하여 현격한 접촉각의 변화를 보이고 있는데 이온빔에너지가 1 keV이고 산소가스를 4 ml/min 주입시켰을 때 PC의 경우는 5도, PMMA의 경우에는 10도로 표면이 친수성기로 전환하였음을 알 수 있었다.

이러한 접촉각의 급격한 변화는 아르곤 이온만을 조사한 경우에는 볼 수 없는 결과로서 표면에 붙어넣은 산소가 접촉각의 감소에 영향을 주었음을 알 수 있다. 이러한 이온보조 반응법에 의해 처리한 시편의 접촉각이 급격하게 감소하는 원인은 본 실험실에서도 여러 차례 논의한 바 있는데 요약하면 다음과 같이 두 과정으로 요약할 수 있다[16, 17]. 첫 번째는 고분자를 구성하는 원소들의 결합 에너지보다 큰 에너지를 갖는 이온들이 표면에 충돌하여 고분자를 구성하고 있는 원소들 간의 일부 결합이 끊기게 되고 표면에 반응을 유도하는 라디칼이나 불안정한 사슬이 형성되는 과정이다. 이어 표면에 형성된 불안정한 라디칼이나 사슬이 반응성 가스인 산소와 결합하여 고분자의 표면에 새로운 형태의 친수성 작용기를 형성하는 과정이다. 이와 같은 반응 메커니즘을 통하여 고분자 표면에는 아르곤 가스와 같은 에너지를 가진 입자들의 충돌로 인한 활성화된 표면이 생성되고 여기에 산소 가스가 주입되면서 화학적인 반응을 일으킬 수 있는 라디칼의 생성으로 표면이 소수성에서 친수성으로 변하며 이들 친수성 작용기는 다른 물질과의 접합력에도 직접적인 영향을 미친다. Fig. 3은 가속전압 1 keV에서 이온조사량을 1×10^{16} ions/cm²으로 이온 처리된 PC와 PMMA를 각각 대기상태와 극성용매인 묽은 염산(HCl)에 보관하여 시간에 따른 접촉각의 변화를 나

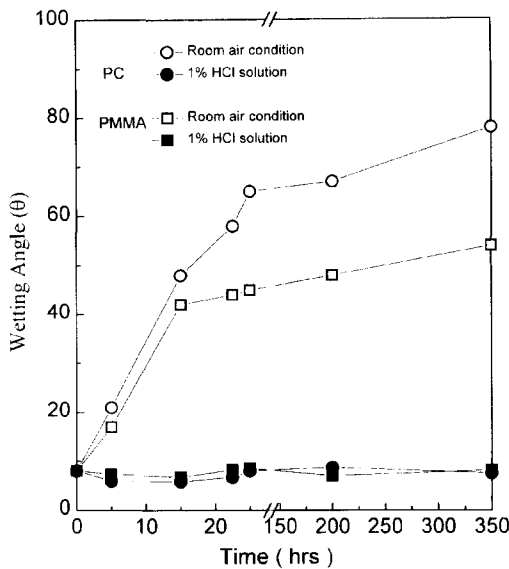


Fig. 3. Recovery of wetting angle with exposure time in room air condition and 1% HCl solution of PC and PMMA.

타낸 것이다. 대기중에 보관된 PC와 PMMA는 노출시간이 증가함에 따라 이온 처리전에 갖는 접촉각인 78도와 66도로 각각 증가되며 묽은 염산에 보관된 경우는 표면의 친수성기가 극성용매인 염산의 polar interaction에 의해 표면에 그대로 남아있어 이온조사에 의해 갖는 초기의 접촉각을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이온조사에 따른 PC와 PMMA 고분자 표면의 화학적 상태의 변화와 표면에 형성된 친수성기의 종류를 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 이온이 조사되지 않은 PMMA와 1 keV의 가속전압에서 1×10^{16} /cm² 이온 조사량으로 처리하면서 산소를 4 ml/min. 주입시킨 경우의 PMMA에 대한 XPS C1s 스펙트럼을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 이온 조사되지 않은 경우 284.6 eV의 위치에서 C-C 또는 C-H, 286.3 eV에서 C-O, 그리고 288.5 eV에서 C=O에 해당하는 결합들이 나타난다. 이온이 조사된 경우 XPS C1s 스펙트럼의 peak의 변화가 발생하며 C-C 결합에 해당하는 peak의 강도는 감소하며 C-O 결합에 해당하는 peak의 강도와 면적이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 4(b) 그림인 PC 표면 조사 분석에서도 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이온 조사의 PC와 산소를 주입시킨 경우의 PC의 XPS C1s 스펙트럼을 비교하여 볼 때 이온조사전의 PC에 비하여 이온조사 후의 PC의 C-O 결합이 증가하며 특히 C=O 결합이 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 각 peak의 면적비는 초기에 84:13:3에서 이온 조사후 65:18:17로 변함을 알 수 있었다[18]. 위의 결과로부터 표면에 형성된 친수성기는 주로 C-O와 C=O 결합에 의한 것으로 보인

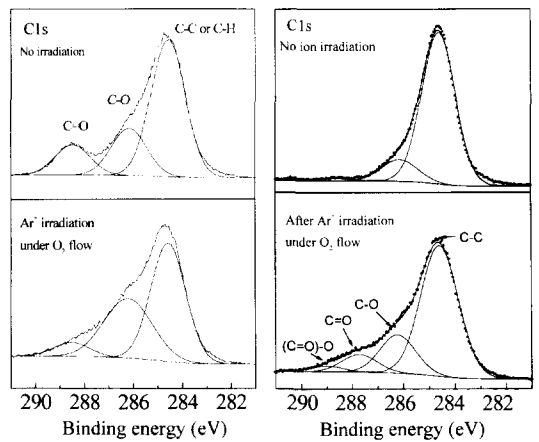


Fig. 4. The XPS C1s spectra of (a) PMMA and (b) PC.



Fig. 5. The results of IAR treatment of PMMA lens (a) non treatment sample, (b) Ar⁺ ion irradiation with blowing oxygen gas.

다. Fig. 5는 PMMA로 만든 렌즈표면에 앞서 언급한 접착각 결과 중에서 가장 친수성 성질을 띠는 1×10^{16} ions/cm²과 산소를 4 ml/min 주입시키는 처리조건으로 실험한 렌즈의 물에 대한 접착각을 비교한 그림이다. 그

림의 왼쪽은 처리를 하지 않은 시편으로 그림에서처럼 물에 대한 접착각이 나빠 표면에 물방울이 그대로 맺히고 있지만 오른쪽의 이온빔 보조반응법으로 처리한 시편의 경우는 앞의 결과에서처럼 접착각이 20도 미만으로 현격하게 향상되어 표면에 물방울이 맺히지 않음을 알 수 있었다. 또한 아르곤으로만 처리한 시편의 경우는 처리 후 일정시간이 경과한 후 접착각이 다시 처리전의 접착각으로 환원되는 현상으로 인해 물에 대한 접착각이 증가하나 산소가스를 주입하여 처리한 렌즈의 경우에는 친수성 표면을 그대로 유지하고 있음을 보이고 있다.

지금까지 접착각이나 표면분석을 통하여 다루었던 고분자 표면의 친수성 증가는 여러 연구자들에 의해 그 원리를 증명하려는 노력이 지속되고 있으며 본 연구실에서 도출된 결과를 토대로 비교분석한 자료를 표 1에 나타내 보았다. 통상적으로 이온빔 에너지를 언급할 때 다음과 같은 3가지 방향으로 구분하는데 우선 Fig 6 의(a)

Table. 1. Enhancing Adhesion methods

Function	KeV ion irradiation in reactive environment	Ion beam Mixing	Pre cleaning
Mechanism	reactive layer	mixed layer	impurity clean
Particle energy	1 keV	100 keV	Plasma, Arc discharge, D.C. sputtering
Treated Area	large	small	large
Reproducibility	good	fair	not good
Film Thicknes	independent	dependent	independent
Process	short	long	short
Economics	cheap	expensive	cheap

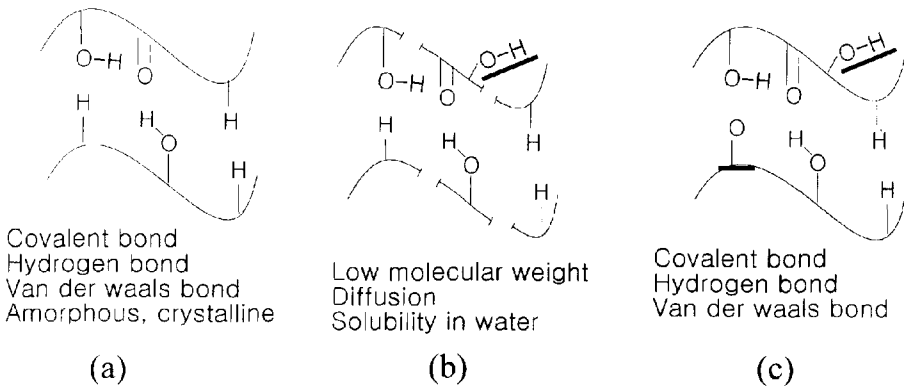


Fig. 6. Chemical bonds in ceramic, metal and polymer surface difference between conventional process and keV IAR process. (a) sample before IAR treatment, (b) conventional method, (c) sample after IAR treatment.

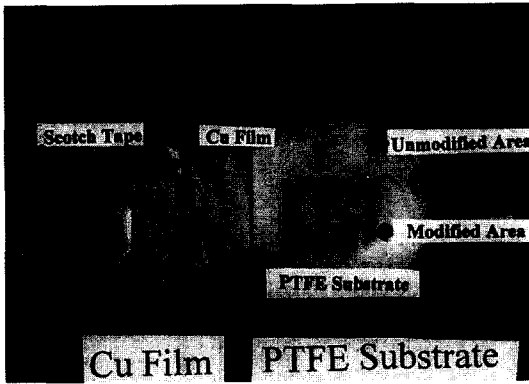


Fig. 7. Pictures of a scotch tape peeling test for adhesion between Cu and PTFE.

는 초기 이온 조사되지 않은 일반적인 고분자의 구조이다. 여기에 앞의 Fig. 1(a)와 같은 일반적인 10~100 keV 영역의 이온빔을 조사한 경우 고분자구조가 분리되면서 결합하지 않은 -OH 라디칼들이 물과 반응하여 제거되어 버림으로써 표면 클리닝의 경우처럼 고분자 표면은 원래의 형태로 전환되거나 비가역적인 형태로 변해버린다(Fig. 6(b)). 하지만 1 keV 이온빔 보조 반응법으로 처리한 경우 Fig. 6(c)에서처럼 재료의 고유성질은 변화시키지 않고 표면에 반응기 혹은 친수성기만을 형성하는 방법이다.

이러한 이온보조반응에 의한 친수성 증가는 표면에 생성된 작용기들의 영향으로 볼 수 있으며 이 작용기들은 Fig. 7에서와 같은 이종물질간의 접촉력 향상에 결정적인 영향을 미치고 있다. PTFE표면에 KIST라는 모양의 마스크를 씌운후 이온보조 반응법을 이용하여 처리한 후 전체면적에 1000 Å 두께의 Cu막을 증착한 후 스카치 테이프를 이용하여 벗김 측정을 한 결과를 나타낸 그림이다. 이 그림도 마찬가지로 이온빔을 처리한 부분의 구리박막은 벗겨나가지 않고 그대로 남아 있으나, 처리하지 않은 부분의 구리박막은 전부 벗겨져 나가서 결국 중앙에 KIST라는 글자만 남아 있음을 볼 수 있다. 이러한 접촉력의 향상은 주로 고분자 표면의 친수성기의 electronegative atom과 금속의 electropositive atom 사이의 계면반응에 의한 것과 이온조사에 의한 표면 거칠기 증가에 따른 기계적인 interlocking 현상에 의한 것으로 보고한 바 있다[19]. 본 실험에 나타나는 PTFE와 crystal bond 사이의 접촉력 증가 역시 산소와의 반응에 의해 이온 조사된 고분자 표면에 생성된 친수성기와 이온조사에 따른 표면의 거칠기의 증가에 의한 기계적인 interlocking

현상에 의해 큰 접촉력을 갖는 것으로 생각된다.

4. 결 론

지금까지 이온보조 반응법으로 표면 처리한 고분자 재료의 물에 대한 접촉성 및 표면 분석 그리고 몇 가지 응용에 대하여 언급해 보았다. 산소가스를 주입하지 않은 경우에는 이온빔 에너지가 500 eV 까지 증가시키에 따라 물에 대한 접촉각이 PC의 경우 76도에서 36도로, PMMA는 68도에서 42도로 감소하였으나 그 이상의 이온빔 에너지를 조사하여도 접촉각의 변화는 일어나지 않았다. 이에 비해 반응성 가스인 산소를 함께 불어넣어 준 경우는 이온빔만을 조사한 경우에 비하여 현격한 접촉각의 변화를 보이고 있는데 이온빔에너지가 1 keV이고 산소가스를 4 ml/min 주입시켰을 때 PC의 경우는 5도, PMMA의 경우에는 10도로 표면이 친수성기로 전환하였음을 알 수 있었다. 이는 XPS표면분석 결과 PC와 PMMA에 형성된 친수성기는 주로 C-O와 C=O결합에 의한 것으로 보인다.

접촉각 측정 및 표면분석을 통해 도출된 결과를 이용하여 고분자 표면을 이온보조 반응법으로 처리한 경우 그 위에 증착된 금속 박막과의 접촉력이 향상되었으며 향후 고분자 금속간의 접촉력을 이용한 소재 개발에 영향을 미치리라 생각된다. 그리고 앞으로는 소재 성질 자체의 한계 때문에 고분자 소재로 사용되지 못하였던 많은 고분자 소재들의 표면개질을 통하여 기존의 문제점들, 즉 내열성 및 내약품성, 내오염성 등을 해결할 수 있는 가장 효과적인 방법으로 평가되고 있다.

참고문헌

- [1] S. Jacobson, B. Johnson and B. Sundqvist, *Thin Solid Films*, **107**, 89 (1983).
- [2] J. E. Griffith, Y. Qiu and T. A. Tombrello, *Nucl. Instrum. Methods*, **198**, 607 (1982).
- [3] R. Flitsch and D. Y. Shi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2376 (1990).
- [4] I. V. Mitchell, J. S. Williams, P. Smith and R. G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 193 (1984).
- [5] S. R. Forest, M. L. Kaplan, P. H. Sechmidt, T. Venkatsan and A. E. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 708 (1982).
- [6] L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **61**, 552

- (1987).
- [7] M. C. Wintersgrill, *Nucl. Instrum. Methods*, **B9**, 20 (1985).
- [8] W. K. Choi, S. K. Koh and H. J. Jung, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 2366 (1996).
- [9] J. S. Cho, W. K. Choi, H. J. Jung, K. H. Yoon and S. K. Koh, *J. Mater. Res.* **12**, 277 (1997).
- [10] S. K. Koh, W. K. Choi, J. S. Cho, S. K. Song, Y. M. Kim and H. J. Jung, *J. Mar. Res.* **11**, 2933 (1996).
- [11] H. R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon and T. X. Neenan, *Biomaterials*, **19**, 500 (1988).
- [12] 최규석, 홍성실, 이영무, “고분자 화학”, pp. 575-591 (회중당, 1992).
- [13] M. Ulbricht and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **111**, 193 (1996).
- [14] S. K. Koh, S. C. Park, C. K. Choi, S. K. Song, H. J. Jung and K. D. Pae, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **396**, 335 (1996).
- [15] S. K. Koh, S. K. Song, W. K. Choi, H. J. Jung and S. N. Nam, *Ungyung Mulli.* **8**, 193 (1995).
- [16] W. M. Lau, *Nucl. Instrum. Methods. B131*, **341** (1997).
- [17] G. A. Mesyates, Y. S. Klyachkin, N. V. Gavrilov, V. N. Mizgulin, R. M. Yakushev and A. V. Kondyurin, *Vacuum.* **47**, 1085 (1996).
- [18] S. K. Koh, S. K. Song, W. K. Choi, H. J. Jung and S. N. Nam, *J. Mater. Res.* **10**, 2390 (1995).
- [19] 최성창, 김현주, 고석근, *J. Kor. Vac. Soc.* **7**, 221 (1998).