

## 산소 플라즈마 처리된 *d*-PMMA 박막의 표면특성 분석

김성훈 · 최동진 · 이정수 · 최호석\*†

한국원자력연구원 중성자과학연구부, \*충남대학교 공과대학 화학공학과  
(2009년 1월 13일 접수, 2009년 2월 8일 수정, 2009년 2월 10일 채택)

### Surface Characterization of the *d*-PMMA Thin Films Treated by Oxygen Plasma

Seong-Hoon Kim, Dong-Jin Choi, Jeong-Su Lee, and Ho-Suk Choi\*†

Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute,  
1045, Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received January 13, 2009; Revised February 8, 2009; Accepted February 10, 2009)

**초록:** *d*-PMMA (deuterated poly (methyl methacrylate)) 박막 표면의 친수성을 향상시키기 위해 산소 플라즈마에 노출시켰다. 이 때 모든 조건은 동일하며, 플라즈마에 대한 노출 시간만을 0초에서 180초까지 변화를 주어 노출 시간에 대한 영향을 접촉각과 X-ray 반사율 장치, 중성자 반사율 장치, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용해 조사하였다. 노출 시간이 증가할수록 물 접촉각은 작아지며, 산소의 조성은 커짐을 확인함으로써 산소의 조성이 친수성 향상에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 X-ray 반사율 장치를 이용해 얻은 에칭률을 통해서 *d*-PMMA 박막에 대한 산소 플라즈마의 노출 시간에 따른 물리적 특성을 연구하였으며, X-ray 반사율과 중성자 반사율, 그리고 XPS 측정 결과로부터 산소와 탄소의 조성뿐만 아니라 수소의 조성까지도 얻음으로써 플라즈마 처리된 박막의 화학적 성질을 보다 자세히 연구할 수 있었다.

**Abstract:** In order to improve the hydrophilic property on the surface of *d*-PMMA (deuterated poly-(methyl methacrylate)) film, it was exposed to oxygen plasma. All experimental conditions were same except to plasma exposure time that was varied from 0 to 180 s. The effects according to the exposure time were identified using contact angles, X-ray reflectometer (XRR), neutron reflectometer (NR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). By confirming that as the exposure time increases, water contact angle decreases while the composition of oxygen increases, it was confirmed that the composition of oxygen has a huge influence on improving the hydrophilic property. The physical characters as a function of the exposure time were investigated by the XRR. By analyzing complementally the results of the XRR, NR, and XPS, more detailed chemical bonding conditions were studied by obtaining not only composition of the carbon and oxygen but that of the hydrogen.

**Keywords:** plasma treatment, reflectivity, surface modification, PMMA, XPS.

## 서 론

현재 고분자는 투명성, 탄성계수, 경량성 등의 우수한 성질을 갖고 있어 산업 전반에 걸쳐 매우 많은 영역에 응용되어지고 있으며, 매우 중요한 역할을 하고 있다. 그러나, 벌크의 우수한 성질에도 불구하고 표면의 소수성으로 인해 응용에 큰 제약이 따르고 있다. 특히, poly-(methyl methacrylate) (PMMA)는 우수한 생체 적합성을 갖고 있어 인공 장기, 인공 수정체, 골 시멘트(bone cement) 등의 생체 재료 등으로 많이 이용되어지고 있지만, 고분자의 그러한 성질로 인해 많은 제

약이 따른다. 최근 이러한 제약을 해결하기 위한 방안 모색이<sup>1,2</sup> 두드러지고 있으며, 이를 해결하기 위한 방법으로는 화학적인 방법과 물리적인 방법이 있다. 화학적인 방법은 처리 공정이 복잡하고 환경 오염물질을 생성시키는 등의 단점이 있으나, 이에 반해 물리적인 방법은 그러한 문제점들이 없어 보다 많이 이용되어지고 있다.<sup>3,4</sup> 물리적인 표면 개질의 대표적인 방법으로는 플라즈마 처리,<sup>5-7</sup> 이온 주입,<sup>8,9</sup> 코로나 처리,<sup>10,11</sup> UV 처리<sup>12</sup> 등의 기술을 이용한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 플라즈마 처리 방식을 이용하여 표면 개질하였으며, 이때 쓰이는 플라즈마원으로는 라디오 주파수를 이용하였다. 라디오 주파수는 전하를 띠고 있는 입자의 농도가 높으며 균일한 플라즈마를 생성하기 때문에 표면 개질을 위해 가장 많이 쓰이고 있다. 플라즈

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

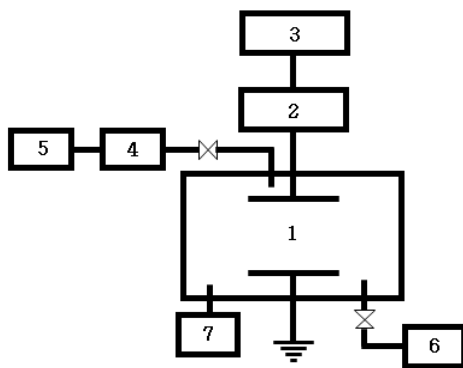
마 내부에는 많은 이온과 전자, 라디칼 등의 활성종들이 생성되며, 이때 시료 표면에 발생하는 쉬스 영역에서 가속된 이온들이 시료 표면을 포격함으로써 시료의 표면에서 화학 결합들이 깨짐과 동시에 시료 표면에 원래는 없었던 작용기들과 라디칼 등이 발생되어 표면의 개질이 이루어진다.<sup>7</sup> 이때 플라즈마 발생을 위해 사용하는 방전 가스를 달리함으로써 원하고자 하는 표면 성질로 개질을 할 수 있다. 즉, 방전 가스로 산소나 질소 등을 이용하게 되면 표면이 친수성으로 개질되어지고, 수소성으로의 개질을 원하면 불소 등으로 이용하면 된다. 생물학적으로 단백질 등과의 유사한 표면 성질로의 개질이 필요시에는 암모니아 등으로 플라즈마 처리하면 된다.

본 연구에서는 시료의 표면 개질을 위해 플라즈마 방식 중에 CCP (capacitively coupled plasma) 방식을 이용하였고 방전 기체로서는 산소를 이용하였다. 플라즈마에 노출된 시간에 따라 X-ray 반사율 장치, 중성자 반사율 장치, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 등을 이용하여 에칭률과 원소 조성비, 그리고 화학결합상태 등을 조사하였다.

### 실 험

**재료.** PMMA는 중성자 반사율 측정을 염두하여 중성자와의 반응성이 보다 좋은 수소를 중수소로 치환한 deuterated poly(methyl methacrylate) (*d*-PMMA)를 이용하였다. *d*-PMMA를 chloroform에 각각 0.5%의 농도로 제조하여 0.45 μm 여과기를 이용하여 여과한 후 2×2 cm의 실리콘 웨이퍼 위에 1000 rpm의 속도로 1분간 스핀 코팅하였고, 중성자 반사율 측정용 샘플을 위해서 특별히 3인치의 실리콘 웨이퍼를 이용해 같은 방법으로 *d*-PMMA 박막을 제작하였다. 스핀 코팅 전에 웨이퍼 위의 유기물을 제거하기 위해 불산과 증류수를 각각 1:3으로 섞은 용액에 10분간 담근 후 3분 동안 DI water를 흘려준 후, 질소 가스를 이용해 웨이퍼에 존재할 잔류 액체를 제거하는 세척 과정을 수행하였다. 스핀 코팅 후에는 박막 내에 존재하는 chloroform을 제거하고 생성된 박막의 아닐링을 위해서 오븐에서 140도로 1시간 동안 건조하였다. 이렇게 해서 제작된 *d*-PMMA 박막을 X-ray 반사율 장치를 이용해 측정된 두께는 약 600 Å이다.

**플라즈마 처리.** 본 연구에서 이용한 플라즈마 반응기는 Figure 1에서 보여주고 있다. 플라즈마 발생에 필요한 라디오 주파수는 13.56



**Figure 1.** Schematic of the chamber used for modifying the surface: (chamber(1); matching box(2); RF generator(3); MFC(4); oxygen(5); rotary pump(6); convectron gauge(7)).

MHz의 주파수를 갖는 플라즈마 제너레이터(YOUNGSIN ENG, YSE-06s)를 이용해 공급하였으며, 이때 플라즈마 파워는 20 W로 고정하여 인가하였다. 챔버 내의 진공을 유지하기 위해서 로타리 펌프를 이용하였고, 기본 압력은 8 mtorr로 하였다. 이때 챔버 내의 잔류 기체로부터의 영향을 배제하기 위해 기본 압력에서 방전 기체로 이용한 산소를 20분간 흘려주었다. 방전시 기체의 압력은 MFC(mass flow controller)를 이용해 100 mtorr로 흘려주었으며, 안테나 전극과 집지 전극 사이의 거리는 6 cm로 일정하게 유지하였다.

**접촉각 측정.** 접촉각은 샘플을 플라즈마에 처리한 후 바로 측정하였으며 static sessile drop 방법에 의해 증류수 5 μL를 한 샘플에 대해 각각 세 번 떨어뜨린 값의 평균을 내어 측정 비교하였다.

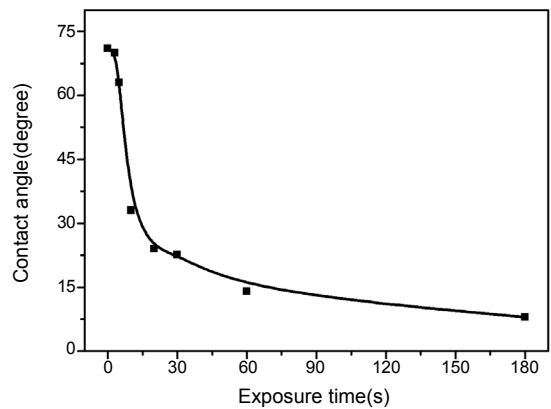
**XPS 측정.** 플라즈마 처리되어 개질된 박막 표면의 화학적인 조성을 알아보기 위해 XPS(ESCALAB 250 XPS Spectrometer, VG Scientifics)를 이용해 측정하였다. 측정시 take-off angle은 90°이며, 150 W의 단색화된 Al-K<sub>α</sub>를 이용하였다. 이때 spot size는 500 μm이다.

**X-Ray와 중성자 반사율 측정.** 반사율 측정을 위해 X-ray와 중성자 빔을 각각 이용하였다. X-ray 반사율 측정은 포항 방사광 가속기 연구소의 3C2 빔라인(λ=1.54 Å)에서 수행하였고, 중성자 반사율 측정은 한국원자력연구원의 연구용 원자로인 ‘하나로’에 설치되어 있는 REF-V(λ=2.459 Å)에서 수행하였다.

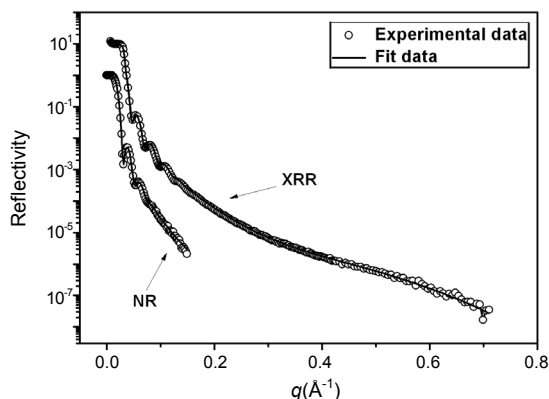
반사율 장치의 장점은 측정시 아주 작은 분석 범위를 갖는 AFM(atomic force microscope)이나 XPS에서와 달리 매우 큰 분석 범위에서 평균적으로 데이터를 얻을 수 있다는 것이다. 따라서, 시료 전체에 대해 분석함으로써 보다 정밀한 분석을 할 수 있게 된다.

### 결과 및 토론

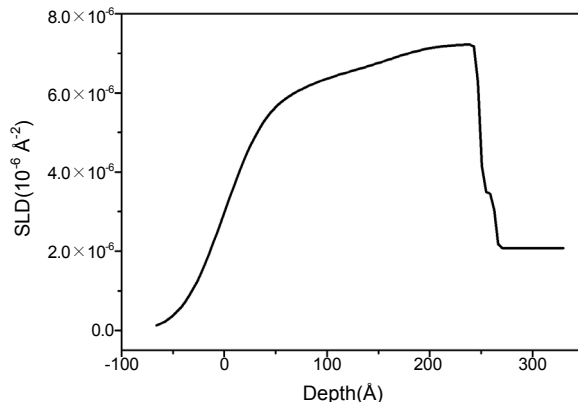
**접촉각 측정 결과.** 각 노출 시간에 대한 접촉각 측정 결과를 Figure 2에서 보여주고 있다. 그림을 보면 미처리시에는 71°, 3초 노출시 70°, 5초 노출시 63°로 서서히 감소하다가 10초와 20초 노출시에 각각 33°와 24°로 급격히 감소함을 보이며 이 후 30초에서 22.6°, 60초에서 14°, 180초에서 8°로 서서히 감소함을 볼 수 있다. 이를 통해 산소 플라즈마에 대한 노출 시간이 길어짐에 따라 *d*-PMMA 박막 표면이 소수성에서 친수성의 표면으로 개질됨을 확인할 수 있다.



**Figure 2.** The water contact angles on the *d*-PMMA surfaces treated by the oxygen plasma as a function of the exposure time.



**Figure 3.** The measured result of x-ray and neutron reflectivity of the d-PMMA film exposed for 100 s.



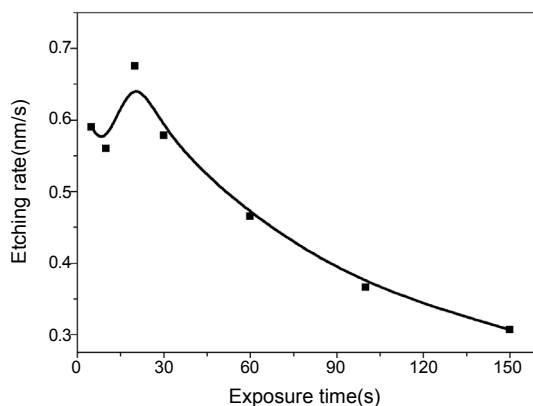
**Figure 4.** Depth profile of the modified thin film obtained using the neutron reflectometry.

**Table 1. Fitted Parameters from the X-ray Reflectometry and the Neutron Reflectometry of the d-PMMA Thin Film Exposed for 100 s**

Layer	Parameter	X-ray	Neutron
Air	SLD( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	0	0
Layer 1	Thickness (Å)	232	76.3
	SLD( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	9.69	5.09
	Roughness(Å)	20.2	30.64
	Mass density( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.139	
	Compostion	$\text{C}_{1.0}\text{O}_{0.5}\text{D}_{1.38}\text{Si}_{0.11}$	
Layer 2	Thickness(Å)		170.5
	SLD( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	-	7.63
	Roughness(Å)		121.67
SiO <sub>2</sub>	Thickness(Å)	11.1	13.5
	SLD( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	1.89	4.83
	Roughness(Å)	2.5	2.26
Si Substrate	SLD( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	2.01	2.07
	Roughness(Å)	1.9	1.73

**X-Ray와 중성자 반사율 측정 결과.**

**물리적인 변화:** Figure 3에서는 100초 동안 산소 플라즈마에 노출시킨 샘플을 X-ray와 중성자 반사율 장치를 이용해 측정된 결과를 보여주고 있으며, 이를 통해서 얻은 박막의 표면과 계면의 거칠기와 각각의 층의 두께 그리고 산란 단면적 길이(SLD, scattering length density) 등을 Table 1에서 보여주고 있다. 표를 보게 되면 플라즈마 처리된 d-PMMA 박막은 X-ray의 경우에는 한 층으로 피팅되었으며, 중성자의 경우에는 두 층으로 피팅되었다. 이는 X-ray는 재료의 전자 밀도와 관계가 깊어서 상대적으로 가벼운 원자들은 민감하지가 않으며, 특히 수소의 경우는 전자가 하나만 존재함으로써 거의 무시된다. 하지만, 중성자의 경우에는 X-ray와는 달리 재료의 핵과 상호작용을 함으로써 탄소, 수소, 산소 등의 가벼운 원소로 구성된 고분자에 대해 X-ray보다 민감하게 반응할 뿐만 아니라, 수소를 중수소로 치환한 재료의 경우 중성자에 대해 수소보다 중수소의 반응 단면적이 커서 보다 더 민감해진다. 따라서, 본 연구에서 이용한 PMMA의 수소를 중수소화시킨 샘플에 대해 보다 민감한 중성자는 박막 내부에서 일어나는 변화를 X-ray보다 민감하게 감지함으로써 그러한 결과가 나타난다고 할 수 있다. Table 1을 보면 계면의 거



**Figure 5.** Etching rates as a function of the exposure time.

칠기가 상대적으로 큰 값을 보이고 있다. 이는 피팅된 두 층이 각각의 층으로 독립적으로 쌓여있는 것이 아니고 한 층이 연속적으로 변하기 때문에 볼 수 있다. 즉, 계면에서의 거칠기가 실제로 커서 그런 현상이 일어나는 것이 아니고, 박막이 깊이에 따라 연속적으로 화학조성이 변함으로써 깊어질수록 산란 단면적 길이에 점차적인 변화가 생겨 반사율에 왜곡이 생김으로써 거칠기가 크게 표현되는 것이다. 이러한 현상이 일어나게 된 원인은 플라즈마를 박막에 노출시켜 플라즈마 내의 활성종들이 박막을 공격하게 되면 활성종의 일부는 박막을 에칭시키고 다른 일부는 박막 내로 침투하게 되는데 이때 박막의 깊이가 깊어질수록 침투율이 점점 작아지면서 깊이 분포가 연속적으로 변하기 때문이다. 이는 Figure 4에 잘 나타나 있다. Figure 4는 박막 깊이에 따른 산란 단면적 길이의 depth profile를 보여주는 것으로 표면과 가까운 영역에서는 산란 단면적 길이가 급격하게 변화를 하고 있지만, 점점 깊어질수록 산란 단면적 길이의 변화가 크지 않음을 볼 수 있어 깊이에 따라 변화가 약해짐을 확인할 수 있다.

Figure 5는 d-PMMA 박막을 플라즈마에 노출시킨 시간에 따른 에칭률을 보여주고 있다. 에칭률은 X-ray 반사율 측정 장치를 통해 측정된 박막의 두께를 이용하여 계산하였다. 20초를 정점으로 20초까지는 에칭률이 증가를 하다가 이 후에는 노출 시간이 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 플라즈마 내에 존재하는 활성종과 d-PMMA 박막과의 상호반응으로는 위에서 언급된 바와 같이 두 반응으로 나누

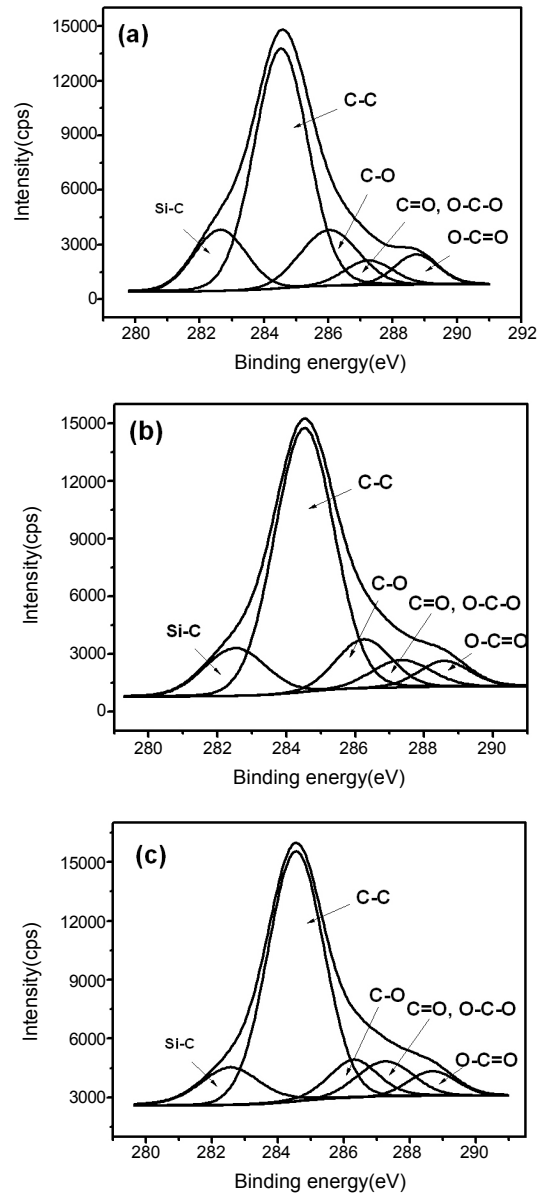
**Table 2. Elemental Compositions(atomic %) by XPS Varing Exposure Time**

Exposure time(s)	C	O	Si
30	69.2	25.9	4.9
100	62.2	30.8	7
150	55	32	13

어 생각할 수 있다. 하나는 플라즈마 내의 활성종과 *d*-PMMA 박막 표면과의 상호반응으로 인한 에칭 반응과 다른 하나는 에칭 반응에 참여하지 않은 활성종들이 *d*-PMMA 박막 표면에서 원래의 결합들을 깨질하여 가교를 시키거나 혹은 내부로 침입하는 반응이다. 이때, 초기에는 박막 내부로 침입해 박막 내부를 가교시키기 보다는 표면에서의 에칭 반응이 우세하게 진행됨으로써 노출 시간이 길어질수록 에칭률이 커지게 된다. 하지만, 어느 특정한 시간 이후 표면에서는 여전히 에칭 반응이 계속적으로 일어나고 박막 내부로 계속적으로 활성종도 또한 침입하기 때문에 박막 내부가 에칭으로 인해 표면이 되기 전까지 계속 가교가 이루어짐으로써 보다 강한 결합력을 갖게 되어 에칭률이 감소하기 시작한다. 박막과 활성종간에 일어나는 상호반응에서 후자의 경우는 X-ray와 중성자 반사율 장치를 이용해 측정된 밀도를 통해 확인할 수 있다. 즉, 에칭률이 감소하는 것은 박막 내의 가교로 인한 강한 결합이 생김으로써 일어나게 된다. 하지만, 이와 모순되게 박막의 밀도는 1.19에서 1.139로 약 0.05 정도의 감소를 보이고 있다. 이는 가교의 경우에는 박막의 표면에서만 이루어지며 내부에서는 기존의 결합들이 분해되어 밀도가 감소하기 때문으로 추측된다.

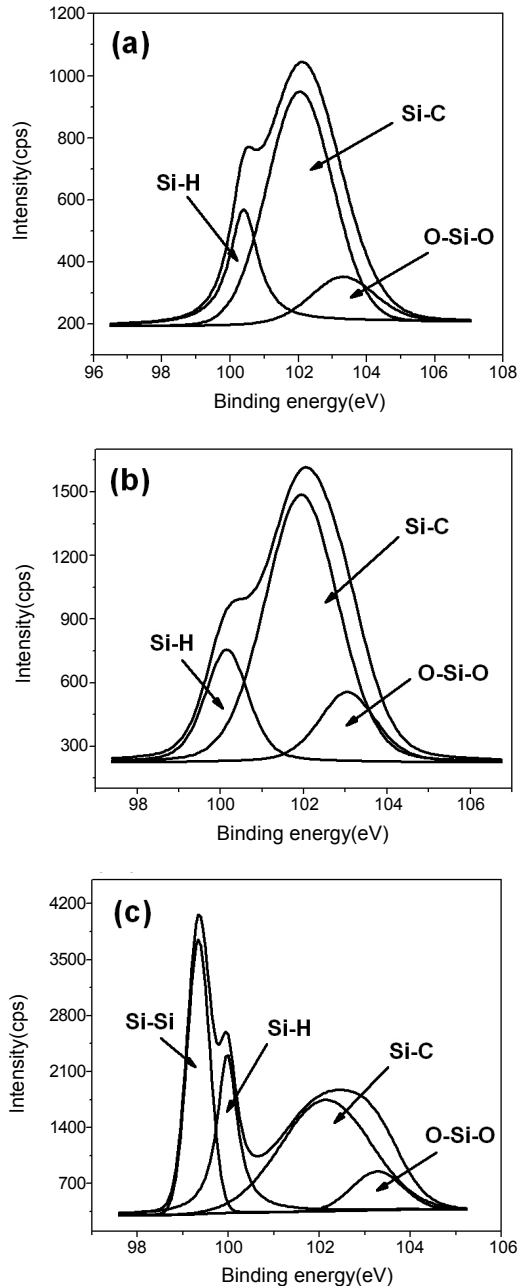
**화학적 변화:** 깨질된 표면의 원소 조성비와 화학 결합 상태를 알아보기 위해 XPS를 측정하였다. Table 2는 노출 시간에 따라 탄소, 산소, 그리고 규소의 원소 조성비를 보여주고 있다. 표를 보게 되면 탄소의 경우에는 30초 노출시 69.2%, 100초 노출시 62.2%, 150초 노출시 55%로 노출 시간이 길어질수록 탄소가 감소함을 볼 수 있으며, 산소와 규소의 경우에는 노출 시간에 따라 각각 25.9, 30.8, 32와 4.9, 7, 13%로 증가함을 볼 수 있다. 이를 통해 산소가 증가하면 할수록 *d*-PMMA 박막 표면의 케톤기와 알데히드기 등의 산소를 포함하는 극성기들이 증가를 함으로써 물질이 친수성으로 변함을 확인할 수 있다. Figure 6은 각 노출시간에 따른 C1s 피크를 chemical shift에 따라 피크 분리한 것으로 이를 통해서 노출 시간이 증가할수록 케톤기와 알데히드기 등의 피크 강도가 세짐을 확인할 수 있다. 특이한 점은 PMMA에는 없던 Si 피크가 모든 경우에 나타났다는 것이다. 이는 플라즈마에 노출되는 과정에서 플라즈마에 존재하는 활성종들이 PMMA 박막 뿐만 아니라, 기관으로 이용된 Si wafer에도 영향을 미침으로써 Si이 플라즈마에 노출되는 과정 중에 PMMA 박막 내로 확산되었기 때문이다. Figure 7은 노출 시간에 따라 Si 2p의 피크를 여러 화학 결합에 따라 분리하여 피팅한 것이다. 30초와 100초에서는 Si-H와 Si-C 그리고 O-Si-O 결합만이 존재하지만 150초에서는 그것들 뿐만 아니라 Si-Si 결합이 존재한다. 이는 30초와 100초 노출시에는 박막의 두께가 각각 427 Å, 235 Å이며, 150초 노출시에는 140 Å으로 150초 노출시에 박막의 두께가 보다 얇기 때문에 기관에서의 Si이 박막 내로 보다 많이 확산되어 들어옴으로써 일어나는 현상이다.

XPS는 수소를 제외한 모든 원소에 대해 분석이 가능하다. 하지만, XPS와 중성자 반사율 그리고 X-ray 반사율 측정 결과를 상호 보완



**Figure 6.** The curve fitting results of the C1s spectrum of the *d*-PMMA film exposed in oxygen plasma during (a) 30 s; (b) 100 s; (c) 150 s.

적으로 해석하게 되면 수소까지도 분석이 가능하다. 중성자 반사율을 통해 얻은 SLD 값은 재료의 원소 조성과 관계가 있으며 또한, 수소와도 민감하게 반응하기 때문이다. 따라서, 이들 세 분석 장치를 통해 얻은 결과를 결합하여 분석하게 되면 깨질된 표면의 탄소와 산소 그리고 수소의 조성비까지 알 수 있게 된다. Andrew<sup>13</sup> 등도 X-ray와 중성자 반사율 장치, 그리고 XPS를 통해 획득한 데이터를 이용해 플라즈마 중합된 allylamine과 hexamethyldisiloxane의 조성을 연구하였다. 위에서 언급되었던 Table 1에서는 XPS와 중성자 반사율 결과를 결합하여 분석된 박막의 조성을 보여주고 있다. XPS를 통해 얻은 탄소, 수소, 그리고 규소의 화학 조성과 X-ray와 중성자 반사율을 통해 얻은 각각의 SLD 값을 SLD calculator를<sup>14</sup> 이용해 계산하게 되면 수소의 조성을 얻을 수 있다. SLD calculator의 알고리즘



**Figure 7.** The curve fitting results of the Si 2p spectrum of the d-PMMA film exposed in oxygen plasma during (a) 30 s; (b) 100 s; (c) 150 s.

은 다음과 같다.

$$\rho_x = \frac{r_e \rho_m N_A}{M} \sum_i n_i Z_i$$

$$\rho_N = \frac{\rho_m N_A}{M} \sum_i n_i b_i$$

여기서,  $\rho_x$ 와  $\rho_N$ 는 X-ray와 중성자의 산란길이밀도,  $r_e$ 는 전자의 반경,  $\rho_m$ 은 질량밀도,  $N_A$ 는 아보가드로수,  $M$ 은 분자량, 그리고  $n_i$ 와  $Z_i$  그리고  $b_i$ 는 각각의 원소의 조성과 원자번호 그리고 중성자 산란길이

를 나타낸다. 이렇게 해서 알게 된 100초 동안 처리된 샘플의 화학 조성비가  $C_1O_{0.5}D_{1.38}Si_{0.11}$ 임을 확인하였다.

### 결론

d-PMMA를 산소 플라즈마에 0초부터 180초까지의 노출 시간에 따라 노출시켜 변화되는 물성을 접촉각과 XPS, X-ray 반사율 장치, 중성자 반사율 장치 등을 이용해 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 접촉각과 XPS 분석 결과, 산소 플라즈마 노출 시간이 증가함에 따라 접촉각은 감소하고 산소의 조성은 증가함으로써 산소가 친수성에 기여함을 확인하였다.

2) 노출 초기에는 에칭 반응이 우세하게 일어나고, 특정 노출 시간 이후에는 박막 표면에서는 가교 반응이, 벌크에서는 분해가 우세하게 일어남을 확인하였다.

3) 산소 플라즈마에 100초 노출시에 개질된 박막 표면의 조성을 XPS와 X-ray 반사율 장치 그리고 중성자 반사율 장치를 상호 보완하여 분석한 결과 화학 조성이  $C_1O_{0.5}D_{1.38}Si_{0.11}$ 임을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육과학기술부에 의해 지원되는 원자력연구개발사업 및 POSTECH와 교육과학기술부에 의해 지원되는 포항공속기연구소의 방사광 실험 시설에서 수행되었다.

### 참고 문헌

1. M. C. Coen, R. Lehmann, P. Groening, and L. Schlabach, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, 276 (2003).
2. R. Förch, Z. Zhang, and W. Knoll, *Plasma Process. Polym.*, **2**, 351 (2005).
3. R. D. Astumian and Z. A. Schelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 304 (1984).
4. D. W. Dwight and W. M. Riggs, *J. Colloid Interf. Sci.*, **47**, 650 (1974).
5. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **208**, 281 (2003).
6. Chen Jie-Rong, Wang Xue-Yan, and Wakida Tomiji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1327 (1999).
7. N. Inagaki, K. Narushim, N. Tuchida, and K. Miyazaki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3727 (2004).
8. S. Okuji, M. Sekiya, M. Nakabayashi, H. Endo, N. Sakudo, and K. Nagai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **242**, 353 (2006).
9. K. Dworecki, M. Drabilc, T. Hasegawa, and S. Wasik, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **225**, 483 (2004).
10. I. Novák, V. Pollák, and I. Chodák, *Plasma Process. Polym.*, **3**, 355 (2006).
11. S. Süzer, A. Argun, O. Vatanserver, and O. Aral, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1846 (1999).
12. I. Mathieson and R. H. Bradley, *J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 29 (1996).
13. A. Nelson, B. W. Muir, J. Oldham, C. Fong, K. M. McLean, P. G. Hartley, S. K. Øiseth, and M. James, *Langmuir*, **22**, 453 (2006).
14. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>.