総 説

プラズマ処理と表面改質

百 瀬 義 広

茨城大学工学部 (日立市中成沢町 4-12-1)

Plasma Treatment and Surface Modification

Yoshihiro MOMOSE

Faculty of Engineering, Ibaraki University
(Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi)

The surface plasma treatments for fluorine-containing materials are summarized. The plasma-solid interactions are divided into two groups: the interaction of fluorocarbon polymers such as polytetrafluoroethylene, poly(vinyl fluoride), and poly(vinylidene fluoride) (PVdF) with plasmas of O_2 , He, Ar, etc., and the interaction of hydrocarbon polymers such as polyethylene and polypropylene with plasmas of F_2 , CF_4 , etc.. Particularly, the fluorination of polymers due to the latter interaction and changes caused in the surface properties are described in detail. A difference in the reactivity of PVdF and ethylene-propylene copolymer (EPDM) with CF_4 and Ar plasmas is clarified using XPS data.

1 はじめに

プラズマによる材料の表面改質は近年大きな関心を集め、ポリマーや金属の表面に高い機能性を付与するために利用されている。プラズマによるポリマーの表面改質はプラズマ表面処理とプラズマ重合による被覆処理に大別できる^{1),2)}。前者は無機ガスプラズマによる表面改質で、(1) 一般に、ポリマーを構成している水素原子、あるいはフルオロカーボンポリマーではフッ素原子がまず脱離し^{3),9)}、そのあと (2) 橋かけやオレフィンの生成、(3) 極性官能基の導入、(4) プラズマ処理後の活性ラジカルと空气中酸素との反応による含酸素官能基の生成、(5) ポリマー主鎖の切断による劣化の過程が起こりうる¹⁾。後者は有機化合物気体あるいは蒸気がプラズマ中で重合し、高密度に橋かけしたポリマー薄膜が基板表面に堆積する過程である⁴⁾。

テフロンは耐熱性・耐食性・耐溶剤性、低誘電率・高抵抗率、低摩擦性・はっ水はっ油性の特性をもつことはよく知られているが、フッ素系ポリマーはその特性によりますます重要な材料となっている⁵⁾。しかし、含フッ素ポリマーの親水性・接着性を向上させること、また、他のポリマーの表面層だけをフッ素化することにより疎水性を向上させることは現在重要な課題となっている。本稿では、この観点からフッ素に関係したプラズマ処理によるポリマーの表面改質の研究をまとめた。

2 ポリマーのプラズマ表面処理の特徴とフッ素に関係する研究の概観

気体プラズマの特徴として、Ar などの単原子不活性気体プラズマは他の分子をイオン化したり、あるいは材料をスパッターするが、非反応性である。 O_2 , N_2 , CF_4 などの無機及び有機分子気体プラズマは反応性であるが、それらの純粋気体プラズマではポリマーは生成しない。多くの有機及び無機物蒸気プラズマは反応性があり、ポリマーを生成する⁶⁾。ポリマー生成とアブレーション (ablation) における均衡は、プラズマと接触するモノマー、容器壁の材料、基板などの化学的性質のみならず、放電条件、特に、プラズマエネルギー密度に依存することが指摘されている⁶⁾。

ポリマー表面はプラズマにより、主に、(1) 表面のぬれ性、(2) 表面層の分子量、(3) 表面の化学構造に変化が起こる⁷⁾。大部分の場合プラズマ処理効果は表面より $1\sim 10\ \mu\text{m}$ の深さの層に限られる⁷⁾。表面改質の機構としては、プラズマからの電磁放射線 (紫外線) によるエネルギー移動が優先する。一方、表面層の最も外側の数分子層における反応は、表面とイオンや準安定種が相互作用する結果として、ポリマーのイオン中和やペニングイオン化を含む直接のエネルギー移動過程に起因する¹⁴⁾。

表-1 及び 表-2 に、フッ素を含まない気体プラズマと

含フッ素ポリマーとの反応, 及び含フッ素気体プラズマとポリマーとの反応についての研究例を示す。

3 ポリマーのプラズマ処理と表面特性の変化

3.1 含フッ素ポリマーの表面改質 (表-1)

O₂ プラズマは, 正及び負のイオン, 原子, オゾン, 準安定な原子状及び分子状酸素, 電子, 電磁放射線を含み, 極めて複雑である。ハイドロカーボンポリマー表面との相互作用においては酸素原子が重要な働きをする。プラズマ酸化の初期段階で酸素原子はポリマーと反応して, フリーラジカルを生成する。次にこのラジカルが分子状酸素と反応して, さまざまな含酸素化学種をポリマー表面に生成する^{7), 27)}。フルオロカーボンポリマーに対しても初期段階で酸素原子はラジカルを生成する⁷⁾。また, 紫外線による切断によってもハイドロカーボン及びフルオロカーボンポリマーにラジカルが生成する⁷⁾。一般に, O₂ プラズマでは切断により分子量は減少する。また, ポリマーの最外層は連続的に CO, CO₂, H₂O 蒸気に酸化されるので, 薄い橋かけ表面層だけが生成すると考えられる³⁾。

FEP テフロン, PTFE, PCTrFE などのフルオロカーボンポリマーでは O₂ プラズマによるアブレーション速度は, ハイドロカーボンポリマーに比べて極めて小さいことが見い FEP テフロンの接着強度は O₂ プラズマ処理により増加する^{3), 12)}。この接着強度の増加は, 極性基の導入, 酸化による低分子量化学種の除去, エーテル結合による橋かけに帰することができ¹²⁾。PTFE 及び PCTrFEでは O₂ プラズマにより水のぬれ性は変化するが, 接着強度はほとんど変化しないという報告もある¹¹⁾。

一般に, 不活性気体, N₂, H₂ プラズマでは橋かけにより分子量は増加する⁷⁾。PTFE は He, Ar, Kr, Ne, Xe, H₂, N₂ プラズマによりその接着性は増加すること, そのぬれ性は He プラズマでは変化しない

表-1 含フッ素ポリマーの表面改質

ポリマー物質	気体プラズマ					
	O ₂	H ₂	N ₂	He	Ar	Ne, Kr Xe
(1) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	c, d	a	a, i	a	a, i	a, b
(2) テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (FEP テフロン)	c, f			f		
(3) ポリフッ化ビニル (PVF)	c, d e, f	b		b, e f		
(4) ポリフッ化ビニリデン (PVdF)	f			b, f	j	
(5) エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー				h	g, h	h
(6) ポリトリフルオロクロロエチレン (PCTrFE)	d					

- a) R.H. Hansen, H. Schonhorn, 1966 文献 8)
 b) H. Schonhorn, R.H. Hansen, 1967 " 9)
 c) R.H. Hansen *et al.*, 1965 " 10)
 d) R.M. Mantell, W.L. Ormand, 1964 " 11)
 e) J.R. Hall *et al.*, 1969 " 3)
 f) J.R. Hall *et al.*, 1972 " 12)
 g) D.T. Clark, A. Dilks, 1977 " 13)
 h) D.T. Clark, A. Dilks, 1978 " 14)
 i) H. Yasuda *et al.*, 1977 " 15)
 j) Y. Momose *et al.*, 1985 " 16)

表-2 含フッ素プラズマによる表面改質

ポリマー物質	気体プラズマ						
	5% F ₂ /He	5% F ₂ /Ar	10% CF ₄ /He	CF ₄	C ₂ F ₆	CF ₃ H CF ₃ Cl CF ₃ Br	NF ₃
(1) ポリエチレン (PE)	A, C D	B, C	C, D	E, H I	F	H	I
(2) ポリプロピレン (PP)				J		J	I
(3) ポリスチレン (PS)	D						I
(4) エチレン-プロピレンコポリマー				K			
(5) ポリメチルメタクリレート (PMMA)							I
(6) ポリエチレンテレフタレート (PET)				G			
(7) ポリカーボネート (PC)					F		
(8) ポリエステル					F		
(9) ポリフッ化ビニル (PVF)	D	B					
(10) ポリフッ化ビニリデン (PVdF)	D	B		K			

- A) M. Anand *et al.*, 1981 文献 17)
 B) G.A. Corbin *et al.*, 1982 " 18)
 C) G.A. Corbin *et al.*, 1985 " 19)
 D) G.A. Corbin *et al.*, 1985 " 20)
 E) J.P. Manion, D.J. Davies, 1972 " 21)
 F) R.A. Auerbach, 1980 " 22)
 G) M. Kogoma *et al.*, 1984 " 23)
 H) T. Yagi *et al.*, 1982 " 24)
 I) T. Yagi, A.E. Pavlath, 1984 " 25)
 J) M. Strobel *et al.*, 1985 " 26)
 K) Y. Momose *et al.*, 1985 " 16)

が、 H_2 と N_2 プラズマでは変化することが見いだされている⁹⁾。接着強度の増加は、不活性気体プラズマにより PTFE からフッ素原子が除去され、そのあと高い凝集力をもつ高密度に橋かけした表面層が生成するためと考えられている⁹⁾。これは CASING (Crosslinking by Activated Species of INert Gases) と呼ばれる方法である⁸⁾。PVF, PVdF, FEP テフロン接着強度も He プラズマ処理により増加する^{9), 12)}。この場合の接着強度の増加も橋かけと低分子量部分の除去による強い表面層の形成(分子量の変化)に帰することができる^{7), 12)}。PVdF の場合 He プラズマにより接着強度は増加しないという報告もある⁹⁾。XPS による研究から、PTFE では Ar プラズマによりフッ素が脱離し、酸素が導入されること、 N_2 プラズマによりフッ素が脱離し、窒素と酸素が導入されることが知られている¹⁵⁾。この場合、 N_2 プラズマにより導入される N_{1s} ピークと Ar 及び N_2 プラズマにより導入される O_{1s} ピークは PE の場合の約半分であるので、PTFE は PE よりプラズマ処理に対しより安定であるといえる。PTFE の Ar 及び N_2 プラズマによる接着性の向上⁹⁾には表面層の橋かけのみならず、酸素及び窒素の導入も寄与すると考えられる。不活性気体プラズマにおける紫外線がポリマー表面層の橋かけに重要な働きをすることが、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマーの場合に報告されている^{13), 14)}。

3.2 含フッ素プラズマによる表面改質 (表-2)

PE の F_2/He によるプラズマ処理では、PTFE に類似した第一分子層が生成し、さらに若干の $-CF_3$ 基もおそらく存在すること、プラズマフッ素化は約 40 Å の深さまで起こり、 $-CF_2$ 基の生成は迅速であること、フッ素化が不完全な場合には空気中の O_2 あるいは H_2O との後反応が起こること、フッ素化表面では橋かけが起こること、表面の結晶化度の増大が考えられることなどが見いだされている¹⁷⁾。

PE, PVF, PVdF の F_2/Ar による元素状フッ素化反応はポリマー中のフッ素の組成により著しく影響されるが、 F_2/Ar プラズマによるフッ素化反応ではどのポリマーも、初めのポリマー中のフッ素量によらず、1 min の反応時間で F/C 比が 1.7~1.8 になり、その表面は疎水性になる¹⁸⁾。

含フッ素気体プラズマの紫外線はポリマー表面を励起したり、イオン化するために、フッ素化に重要な働きをする²⁰⁾。溶融シリカ (185 nm まで透明) や MgF_2 (115 nm カットオフ) の窓で隔てられたプラズマ室と反応室からなる装置を用いて、両室に含フッ素気体を流し、プラズマ室で発生した紫外線を反応室に置いたポリマーに照射した場合、 F_2/He 気体では PE, PS, PVF, PVdF のフッ素化が増強されること、 CF_4/He と CF_4/Ar では PE の酸化が起こること、 CF_4 や SF_6 は PE と反応し

ないことが見いだされている²⁰⁾。

フッ素化表面層は有機液体の透過速度を減少させる¹⁹⁾。 F_2/He , F_2/Ar , CF_4/He プラズマによりフッ素化した PE はトルエンの初期段階での透過速度を減少させること、しかし液体の収着過程はフッ素化表面層に形態学的変化を引き起こし、透過に対する障壁の性質を失わせてしまうこと、表面層の橋かけは透過性に対し重要な因子ではないことが見いだされている¹⁹⁾。

C_2F_4 や C_3F_6 などの不飽和フルオロカーボンは一グロー放電により容易に重合し、基板上にピンホール無しの薄膜を生成することが知られているが、そのプラズマポリマーと基板との接着性は強くなく、フッ素化溶媒によりそのポリマー層は容易に除去される。それゆえ、基板表面に直接グラフト化したフルオロカーボン表面層を得ることが重要である²⁴⁾。 CF_4 , CF_3H , CF_3Cl , CF_3Br プラズマによりフッ素化した PE を $CF_2ClCFCl_2$ 溶媒で抽出したとき、 CF_3H プラズマ処理の場合だけ、表面層のフッ素は除去されにくいことが見いだされた。この場合、F/C 比及び臨界表面張力 (CST) は抽出前はおおの 1.66 及び 21.3 dyn/cm で、抽出後は 1.58 及び 22.7 dyn/cm となり、PTFE の値 (F/C 比=2.00, CST=18.5 dyn/cm) に近づくことがわかった²⁴⁾。

PE を無機フッ化物でプラズマフッ素化した場合、 $CF_2ClCFCl_2$ 抽出による F/C 比の減少の程度は、フッ素化剤により異なり、 $C_2F_4 > CF_4 > SiF_4 \approx BF_3 > NF_3$ の順で、 NF_3 ではほとんど減少しないこと、F/C 比の減少の程度はポリマーによっても異なり、 NF_3 によるフッ素化では $PMMA > PS > PE \approx PP$ の順に小さくなること、 NF_3 によりフッ素化した PE, PP, PS, PMMA の CST は PTFE の値に近づくことが見いだされている²⁵⁾。

PP と CF_4 , CF_3H , CF_3Cl , CF_3Br プラズマとの相互作用に関し、(1) CF_4 ではプラズマ重合膜の生成はなく、ポリマー表面は主に F 原子により直接フッ素化され、 CF_3 , CF_2 , CF 基が生成すること、(2) CF_3H では CF_3 , CF_2 , CF 基を含むプラズマ重合膜が生成すること、(3) CF_4 及び CF_3H プラズマ処理後、ヘキサデカンの接触角は著しく増加し (53~57°), PTFE の値 (47°) より大きくなること、(4) CF_3Cl 及び CF_3Br では塩素化及び臭素化が起こるが、フッ素化はわずかであり、プラズマ重合は観測されないこと、(5) PP 表面へグラフト化する傾向は、 $Cl > Br > CF_3$ の順に減少することが示唆されることが見いだされている²⁶⁾。PE の CF_3Br プラズマ処理ではフッ素化が起こるという報告もある²⁴⁾。

PC, ポリエステル, PE は C_2F_6 プラズマにより疎水性になり、水の接触角が PC では 71° (未処理試料) から 110°, ポリエステルでは 47° から 107°, PE では 97° 42' から 116° に増加すること、また、アルミニウムや

ステンレススチールなどの金属でも $C_4F_8(c)$ プラズマ処理により水の接触角は $102 \sim 120^\circ$ になることが見いだされている²²⁾。PET の CF_4 プラズマによる疎水化の報告もある²³⁾。

綿布の疎水化に対する含フッ素気体プラズマの効果について興味ある報告がある²¹⁾。(1) CF_4 , C_2F_6 , $C_4F_8(c)$, C_3F_8 , SF_6 などのペルフルオロ化合物気体は最も効果があること、(2) CHF_3 のように気体中に水素が存在すると、効果が減少し、 CCl_2F_2 のように塩素が存在すると、疎水化の程度はほとんど無視されるほどになること、(3) C_2F_4 や C_3F_6 は良好な処理気体と考えられるが、その不飽和性のために置換反応のみならず重合反応も起こり、重合反応が優先すること、(4) C_2F_4 による処理では織物はその手触りが悪くなり、通気性を失うこと、(5) BF_3 や SiF_4 も良好な気体と考えられるが、微量の湿気でもすばやく反応して白色粉末の H_3BO_3 や H_4SiO_4 を生成するので、反応容器の開放がしばしば必要なときには、反応容器や処理材料は H_3BO_3 , H_4SiO_4 , 大気中の湿気との反応で生成する HF により汚染されることが報告されている²¹⁾。

3.3 表面特性と表面化学構造

最近、プラズマによる表面改質を表面化学構造と関連づけた研究が行われるようになった。 CF_4 あるいは Ar プラズマによる PVdF 及びエチレン-プロピレンコポリマー (EPDM) の表面改質について述べる¹⁶⁾。図-1 に CF_4 あるいは Ar プラズマ処理 PVdF の XPS スペクトルを示す。 CF_4 の場合は C_{1s} スペクトルの微細構造は複雑になり、その強度は低エネルギー側で減少し、高エネルギー側で増加することがわかる。Ar の場合は F_{1s} が減少し、 O_{1s} は著しく増加することがわかる。 C_{1s}

スペクトルでは CF_2 成分 (未処理試料の結合エネルギーの観測値, 292.3 eV) は減少し、 CH_2 成分 (288.0 eV) は幅広くなり、さらにこれらの成分の中間に新しい成分が出現してくることがわかる。図-2 に CF_4 あるいは Ar プラズマ処理 EPDM の XPS スペクトルを示す。 CF_4 の場合はフッ素がかなりの程度導入されること、 O_{1s} は若干減少すること、 C_{1s} スペクトルはフッ素の導入により複雑になり、多くの成分を含むことがわかる。Ar の場合は O_{1s} が増加すること、 C_{1s} スペクトルは強度が減少し、高エネルギー側のすそに新しい成分が生ずることがわかる。ここで、PVdF 及び EPDM ともに Ar プラズマにより酸素が導入されるが、 CF_4 プラズマでは酸素が導入されないことは興味がある。

Ar 処理では両ポリマーとも親水性になり、水の接触角 (θ) は処理時間とともに最初急激に減少し、次第に一定値に近づいた。PVdF では 87° (未処理試料) から 39° , EPDM では 107° から約 55° になった。この親水化は、プラズマ処理試料の活性ラジカルと空气中酸素との反応¹⁶⁾による含酸素官能基の導入に起因すると考えられる。不飽和結合の生成、静電気による帯電、表面形態の変化もぬれ性を変化させるが、これらの影響は小さく、一般に、重要ではないといわれている⁷⁾。水素あるいは炭素を酸素で置換した場合の C_{1s} スペクトルにおける結合エネルギーの化学シフトは、 $C-O$ 結合あたり約 $1.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ で、次のような値が得られている²⁷⁾。
 $O=C<\underset{\text{O}}{\text{O}}(\sim 290.4) > O=C-O(\sim 289.0) > O-C-O \sim C=O(\sim 287.9) > C-O(\sim 286.6) > C$ (酸素に結合していない炭素, $\sim 285.0 \text{ eV}$)。また、He, Ne, Ar, Kr プラズマに露出したエチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー (試料は大気にさらしていない) では、 C_{1s} スペクトル

圧力: 0.5 Torr , 電力: 15 W

処理時間:

a: 未処理試料, b: Ar 40s, c: Ar 300s,
d: CF_4 15s, e: CF_4 300s

O_{1s} スペクトルの強度は (a, b, c) 及び (d, e) で異なる。

図-1 Ar あるいは CF_4 プラズマ処理 PVdF の C_{1s} , O_{1s} , F_{1s} スペクトル

圧力: 0.5 Torr , 電力: $16 \sim 19 \text{ W}$

処理時間:

a: 未処理試料, b: Ar 15s, c: Ar 300s,
d: CF_4 15s, e: CF_4 300s

C_{1s} 及び O_{1s} スペクトルの強度は (a, b, c) 及び (d, e) で異なる。

図-2 Ar あるいは CF_4 プラズマ処理 EPDM の C_{1s} , O_{1s} , F_{1s} スペクトル

における CF_2 成分と F_{1s} は減少し、同時に CF 成分とフッ素に直接結合していない C 成分は増加することが報告されている¹⁴⁾。したがって、Ar プラズマ処理 PVdF の C_{1s} スペクトルにおける CF_2 と CH_2 成分間に現れた成分は、CF とおそらく $O-C-O$, $C=O$, $C-O$ からなると思われる。Ar プラズマ処理 EPDM の C_{1s} スペクトルにおける高エネルギー側成分の若干の増加も、酸素と結合した炭素成分が存在することを示唆する。これに関連して、酸化反応はポリマー表面に結合したカルボニル基 ($-C=O$)、

ヒドロペルオキシ基(-OOH)、ヒドロキシル基(-OH)の含酸素官能基を生成すること、また、プラズマ酸化の反応過程は比較的速く、ぬれ性の変化は短時間で起こり、飽和してしまうことが知られている⁷⁾。

CF₄ プラズマ処理 PVdF 及び EPDM は C_{1s} スペクトルの波形分離から CF₃, CF₂, CF などの形でフッ素化されていることがわかった。EPDM の θ 値は PVdF の値に比べて極めて大きくなる(図-3 及び 図-4)。CF₄ 処理 EPDM のテフロンに対する静止摩擦係数は、F/O 比の増加とともに小さくなった。CF₄ 処理後水へ浸漬した場合、PVdF では F_{1s}, C_{1s}, O_{1s} の組成と θ 値の変化は極めてわずかであったが、EPDM では徐々に表面層のはく離が起こり、F_{1s} は減少し、O_{1s} は増加し、 θ

図-3 CF₄ プラズマ処理 PVdF の表面元素組成と水の接触角

図-4 CF₄ プラズマ処理 EPDM の表面元素組成と水の接触角

値は減少した。

CF₄ は電子衝撃により主に CF₃⁺, F, CF₃ と極めて低濃度の CF, CF₂ ラジカルを生成することが知られている^{28), 29)}。CF₄ はグロー放電重合において普通の条件下では C-F 結合が放電により壊されるにもかかわらずポリマーは析出しないこと、しかし少量の水素をその放電に導入するとポリマーが析出すること、水素の導入を止めるとポリマー析出物は除去されることが見いだされている^{30), 31)}。フルオロカーボンプラズマにおいて重合が起こる傾向は、基本的には F 原子に対する CF あるいは CF₂ ラジカルなどの building block 化学種の相対濃度に依存し、CF_x/F 比が高いとポリマーの生成が優先し、CF_x/F 比が低いとエッチングやグラフト化が増大する^{32), 33), 26)}(図-5)。H₂ などの還元剤の添加により、CF 及び CF₂ ラジカルは増加し、F 原子は減少する³³⁾。F 原子は放電で生成した H により HF として取り除かれるので、CF_x/F 比は増加し、重合の起こる傾向が増大する^{32), 33)}。

図-5 放電における CF₄ の分解スキーム³²⁾

以上のことを考慮すると、EPDM の CF₄ プラズマ処理では EPDM から引き抜かれた水素により CF_x/F 比が増加し、CF₄ モノマーからのポリマー析出あるいはこの析出物と EPDM 表面との反応が優先したと考えられる。また、CF₄ 処理 EPDM 表面の極めて大きな θ 値(図-4)と低摩擦性から、表面層の最も外側は -CF₃ 基 [CST 値は 6 dyn/cm (20°C)] を含むと考えられる。水中で EPDM 表面層のはく離することはポリマー析出物と EPDM 基板との接着性が強くないことを示唆する。一方、CF₄ 処理 PVdF では、EPDM に比べて C_{1s} スペクトルにおける高エネルギー側成分が大きいかかわらず(図-1 及び 図-2)、 θ 値は低く、その表面層は水に対し安定であることは興味がある。これは、プラズマ中の F 成分が CF₃ 成分より優先して²⁶⁾、直接 PVdF 基板と反応し、そのフッ素化表面層が深いことに起因すると考えられる。

4 む す び

以上フッ素に関係したプラズマによるポリマー表面の改質、特に、ぬれ性について述べた。材料の表面・界面に関する問題は多く、プラズマを利用した表面改質の研究と応用は今後ますます重要になってくると思われる。その中でフッ素化合物の果たす役割は大きくクローズアップされている。終わりに、フッ素化学について御指導を頂いている茨城大学の岡崎 進教授に厚く感謝申し上げる。

げる。

(昭和61年5月30日受理)

文 献

- 1) 広津敏博, 須田昌男, 工業材料, **31** (7), 56 (1983)
- 2) 増岡登志夫, 須田昌男, 工業材料, **32** (3), 24 (1984)
- 3) J.R. Hall, C.A.L. Westerdahl, A.T. Devine, M.J. Bodnar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2085 (1969)
- 4) H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida (1985)
- 5) 里川孝臣, "機能性含ふ素高分子", 日刊工業新聞社 (1982)
- 6) 文献 4) p. 183
- 7) M. Hudis, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", Ed. by J.R. Hollahan, A.T. Bell, Wiley, New York (1974), p. 113
- 8) R.H. Hansen, H. Schonhorn, *J. Polym. Sci.*, **B4**, 203 (1966)
- 9) H. Schonhorn, R.H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967)
- 10) R.H. Hansen, J.V. Pascale, T. De Benedictis, P.M. Rentzepis, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2205 (1965)
- 11) R.M. Mantell, W.L. Ormand, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **3**, 300 (1964)
- 12) J.R. Hall, C.A.L. Westerdahl, M.J. Bodnar, D.W. Levi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1465 (1972)
- 13) D.T. Clark, A. Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2321 (1977)
- 14) D.T. Clark, A. Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 911 (1978)
- 15) H. Yasuda, H.C. Marsh, E.S. Brandt, C.N. Reilley, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 991 (1977)
- 16) 百瀬義広, 西山博樹, 野口雅弘, 岡崎 進, 日化, **1985**, 1876
- 17) M. Anand, R.E. Cohen, R.F. Baddour, *Polymer*, **22**, 361 (1981)
- 18) G.A. Corbin, R.E. Cohen, R.F. Baddour, *Polymer*, **23**, 1546 (1982)
- 19) G.A. Corbin, R.E. Cohen, R.F. Baddour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1407 (1985)
- 20) G.A. Corbin, R.E. Cohen, R.F. Baddour, *Macromolecules*, **18**, 98 (1985)
- 21) J.P. Manion, D.J. Davies, *US Pat.*, 3,674,667 (1972)
- 22) R.A. Auerbach, *US Pat.*, 4,188,426 (1980)
- 23) 小駒益弘, 高橋和夫, 森脇隆夫, 岡崎幸子, 日化, **1984**, 1719
- 24) T. Yagi, A.E. Pavlath, A.G. Pittman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019 (1982)
- 25) T. Yagi, A.E. Pavlath, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **38**, 215 (1984)
- 26) M. Strobel, S. Corn, C.S. Lyons, G.A. Korba, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1125 (1985)
- 27) D.T. Clark, A. Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 957 (1979)
- 28) E. Kay, Proc. Int'l Ion Engineering Congress-ISIAT '83 & IPAT '83, Kyoto (1983), p. 1657
- 29) E.A. Truesdale, G. Smolinsky, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6594 (1979)
- 30) E. Kay, A. Dilks, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 1 (1981)
- 31) H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **16**, 199 (1981)
- 32) R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **2**, 213 (1982)
- 33) R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, R. d'Ettore, *J. Appl. Phys.*, **54**, 1284 (1983)