

플라즈마 중합법에 의한 스티렌 박막의 분자 구조 및 분자량 제어에 관한 연구

金鍾澤* · 崔忠錫* · 朴鍾官** · 林應春*** · 李德出*

*인하대학교 전기공학과, **유한전문대학 정보통신과

***오산전문대학 전기공학과

(1997년 5월 15일 접수)

A Study on the molecular structure and molecular weight control of styrene films by plasma polymerization

Jong-Taek Kim*, Chung-Seog Choi*, Jong-Kwan Park**, Eung-Choon Lim***
and Duck-Chool Lee*

*Department of Electrical Engineering, Inha University

**Department of Information & Telecommunication, Yuhan Jr. College

***Department of Electrical Engineering, Osan Jr. College

(Received May 15, 1997)

요 약 - 본 연구에서는 내전극 정전결합 유동가스형 반응장치를 이용하여 플라즈마 중합 스티렌 박막을 제작하고 적외선분광스펙트럼, 열분해가스크로마토그래피, 시차주사열량계 및 겔투과성 크로마토그래피의 분석을 통하여 중합조건이 분자구조 및 분자량 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 위의 결과로부터 개시 모노머의 화학적 특성과는 다른 고도로 가교된 박막이 생성되었으며, 방전압력, 방전전력 및 가스의 유량 등의 중합조건 조절에 의해 분자구조, 가교도, 분자량 분포 등의 제어가 가능함이 판명되었다. 따라서 내전극 정전결합 유동가스형 반응장치에 의해 수행된 플라즈마중합법은 중합조건의 조절에 의해 센서의 감지막, 광도전성 소자 및 포토 레지스트 등에 응용가능한 기능성 유기박막의 제작에 좋은 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Abstract - The plasma polymerized styrene films were prepared by using an inter-electrode capacitively coupled gas-flow-type reactor, and the effects of plasma polymerization condition on the molecular weight distribution were investigated by Fourier Transform Infrared (FT-IR), Pyrolysis Gas Chromatography(PyGC), Differential Scanning Calorimetry(DSC) and Gel Permeation Chromatography(GPC). From the above results, the very cross-linked films different from chemical characteristics of the starting monomer were taken out, and it is realized that the molecular structure, cross linking density, and molecular weight distribution could be controlled by changing the parameters such as deposition pressure, deposition power and gas flow rate. Accordingly, it is suggested that plasma polymerization method performed by inter-electrode capacitively coupled gas-flow-type reactor has good characteristics for manufacturing the functional organic thin films which can be applied in sensors, opto-electric device, photo-resist by changing the polymerization parameters.

1. 서 론

플라즈마 화학반응에 의한 유기박막의 합성은 합성된 재료나 제작 방법이 기존에는 없던 새로운 것이라는 점에서 주목을 받고 있다. 플라즈마 화학반응은 유기물과 무기물의 다양한 화합물을 비교적 용이하게 합성하는 것

이 가능하고 또한 기체의 방전에 의해 반응이 유기되기 때문에 고체의 표면처리나 박막형성에 효과적이다[1].

플라즈마 중합막은 개시 모노머의 분자구조와는 다른 망목상의 가교된 구조를 가지고 있으며, 내열성, 내마모성, 내약품성, 절연성 등이 우수하기 때문에 반도체 또는 전자부품재료에서의 보호막 절연막 등의 수동적인

응용에 국한되어 사용되어오고 있다[2].

최근 들어 박막기술의 응용분야가 광범위해지고 세분화됨에 따라 점차적으로 박막의 기능성에 대한 관심이 고조되기 시작하여, 센서의 감지막과 리소그래피용 레지스트, 표면개질막 및 태양전지의 도전성 박막등으로의 응용 사례가 눈에 띄게 늘어나고 있으며 이에 따라 플라즈마 중합막의 기능성 부여에 대한 필요성도 증가하게 되었다[3,4].

플라즈마 중합막이 고유의 기능성을 내포하기 위해서는 S Morita 등이 제안한 유동가스형 반응장치가 좋은 특성을 나타낸다고 보고되고[5] 있지만 실제로 이러한 반응장치를 이용하여 양호한 특성의 기능성 박막을 만드는 것은 매우 어려우므로 낮은 방전전력, 높은 가스압하에서 안정한 중합을 수행할 수 있는 새로운 반응장치의 설계가 필요하게 되었다.

폴리스티렌은 고체상태에서 투명하고 무색을 나타내며 성형성과 전기절연성 및 착색성이 우수하여 각종 전자부품의 재료나 광전도성 박막등에 응용되고 있는 대표적인 범용수지 중의 하나이다[6].

따라서 본 연구에서는 새로운 내전극 정전결합 유동가스형 반응장치를 설계·제작하여 스티렌 중합막을 합성하고 적외선 스펙트럼(I.R. Spectrum), 열분해 가스크로마토그래피(PyGC), 시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry) 및 겔 투과성 크로마토그래피(GPC) 등의 분석을 함으로써 중합조건의 변화에 의해 분자 구조 및 분자량 분포의 제어가 용이하고 개시 모노머 고유의 특성을 유지하면서 주위 환경에 강한 가교 구조를 지닌 기능성 박막의 제작이 가능함을 확인하였다.

2. 실험

2.1 플라즈마 중합막의 제작

플라즈마 중합장치는 전원부, 배기 및 진공검출부, 방전부, 가스유입부로 구성된 내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 설계·제작하여 글로우 방전하에서 모노머를 기관상에 중합시켜 제조하였다[7].

캐리어가스로는 아르곤을 사용하였고 방전조건은 캐리어 가스의 유량 10[ml/min], 모노머 주입량 3~9 [ml/min], 방전주파수 13.56 [MHz], 가스압력 0.2~0.8 [Torr], 방전전력은 20~70 [W]로 행하였다.

2.2 박막의 구조 분석

표 1. GPC용 시료의 플라즈마 중합 조건과 조제법

No	전력(W)	가스압(Torr)	시간(hrs)	조제법
1	20	0.2	4	THF용액으로 용해 및 NO5A 거름종이로 잔류물 제거
2	20	0.4	4	THF용액으로 용해(잔류물 없음)
3	20	0.6	4	THF용액으로 용해(잔류물 없음)
4	35	0.2	4	THF용액으로 용해 및 NO5A 거름종이로 잔류물 제거

시료의 적외선 분광분석은 염화나트륨 결정판을 기관으로 사용하여 실온에서 FT-IR(Digilab, FTS40)에 의해 측정되었으며, 중합막의 가교 정도를 알아보기 위해 시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry; DSC)를 이용한 유리전이온도(Glass Transition Temperature; T_g)를 측정하였다. 그리고 분자구조의 확인을 위해서 열분해 가스크로마토그래피(Pyrolysis Gas Chromatography; PyGC)를 이용하였으며 이 때의 시료는 유리기관 위에 중합된 스티렌 박막을 끊어내어 헬륨가스중에서 20초동안 550°C 가열한 뒤 사용하였다.

2.3 분자량 분포의 측정

고분자 박막의 분자량 분포는 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)를 이용하여 측정하였다. 이 측정을 위해서 플라즈마 중합된 스티렌을 THF용액 내에서 용해시켜서 사용하였고 완전히 용해되지 않은 잔류물은 NO5A지로 제거하였다. GPC용 시료의 플라즈마 중합조건과 조제법에 대하여 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 분광스펙트럼에 의한 평가

플라즈마 중합법에 의해서 유기고분자 박막이 형성되는 경우, 방전에너지에 의해서 단량체의 일부가 파괴되거나 다른 원자와의 결합에 의해서 단량체 본래의 구조와는 다르게 되는 경우가 발생하여 박막의 특성에 큰 영향을 미치므로 중합 조건에 따른 구조 분석을 함으로써 중합막이 개시 모노머 고유의 기능성을 보유하고 있는가에 대한 확인이 가능하다[8].

그림 1은 염화나트륨(NaCl) 기관에 제조된 플라즈마

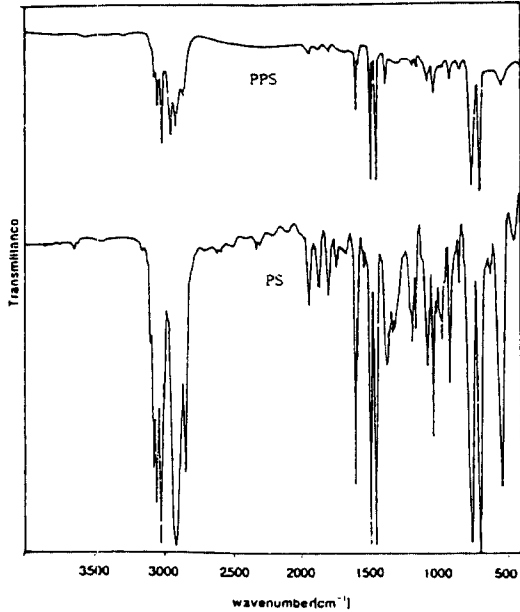


그림 1. 화학중합스티렌과 플라즈마중합스티렌의 적외선 분광 스펙트럼.

중합 스티렌(Plasma Polymerized Styrene ; PPS) 박막의 적외선 분광 스펙트럼을 종래의 화학반응으로 제조된 폴리스티렌(Polystyrene; PS)과 비교한 것이다.

PS는 방향족 벤젠고리를 나타내는 3000~3100, 1600, 760, 670 cm^{-1} 에서의 피이크와 CH_2 와 CH_3 를 나타내는 2800~3000, 1400~1500 cm^{-1} 에서의 피이크로 구성된다. 한편 PPS의 경우, 전반적인 피이크는 감소하지만 벤젠고리나 CH의 진동을 나타내는 폴리스티렌 고유의 피이크도 역시 존재함으로 스티렌 단량체가 고분자화된 것을 알 수 있다.

그림 2는 압력을 방전전력 20 W에서 압력을 0.2~0.6 [Torr]로 변화시켜면서 제작된 시료와 방전압력 0.2 [Torr]에서 방전전력을 20~35 [W]로 변화시켜면서 제작된 플라즈마 중합 스티렌 박막의 FT-IR 특성을 비교한 것이다.

방전압력의 증가에 따라 특성 피이크의 크기가 점점 증가하는 것은 모노머 가스의 유량 조절에 의해 방전압력이 조절되었기 때문으로 추정된다. 또한 방전 전력의 변화에 따른 박막의 가교결합의 제어가 가능하다는 것이 확인되었다.

각 특성피이크에 해당하는 분자구조를 표 2에 나타내었다.

3.2 열분해 가스크로마토그래피(PyGC)에 의한 평가

PyGC에 의한 분자구조분석은 미량의 고분자재료를 불활성 가스 중에서 순간적으로 열분해하여 생성된 시편을 수집·분석함으로써 고분자의 구조를 분석하는 방법으로 본 실험에서도 PPS의 박막 조성 분자구조를 파

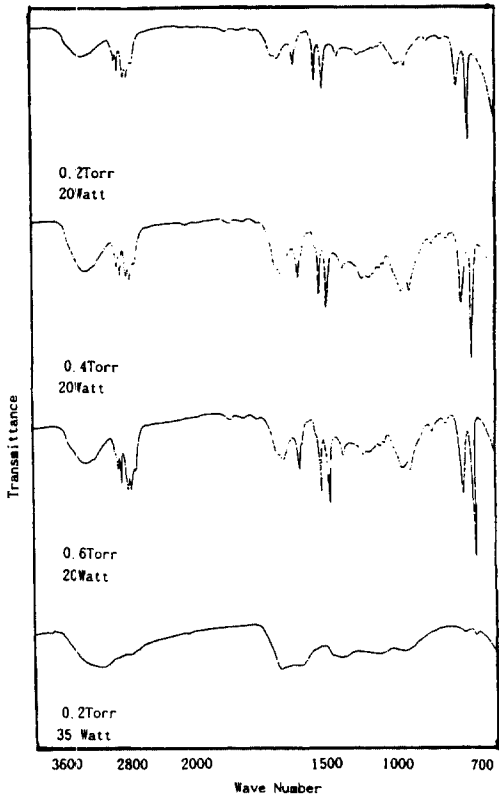


그림 2. 플라즈마중합 스티렌박막의 적외선 분광분석.

표 2. 플라즈마중합 스티렌박막의 적외선분광스펙트럼에 관측된 주요 피이크

吸收波數	吸收要因 (構造)
3100~3000	芳香核 CH 伸縮振動 (-H)
2960	CH ₃ 伸縮振動 (C-CH ₃)
2925	CH ₂ 伸縮振動 (-C-CH ₂ -C-)
2870	CH ₂ 伸縮振動 (C-CH ₂)
1600~1580	芳香核內 伸縮振動 (-C=C)
1500~1450	芳香核內 伸縮振動 (-C=C)
1470	CH ₃ 變角振動 (-CH ₃ -)
1460	CH ₂ 變角振動 (C-CH ₂)
1380	CH ₂ 變角振動 (C-CH ₂)
770~730	芳香核內 CH面外 變角振動
710~690	芳香核內 CH面外 變角振動

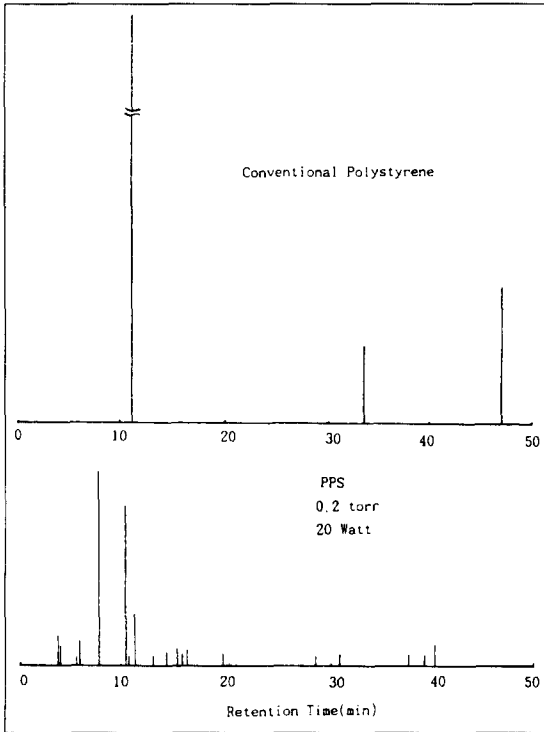


그림 3. 통상의 폴리스티렌과 플라즈마중합 스티렌박막의 PyGC 파이로그래프.

약하기 위하여 이 방법을 이용하였다. 이 때의 시료는 유리기관 위에 중합된 스티렌 박막을 끊어내어 헬륨가스중에서 20초동안 550 °C 가열한 뒤 사용하였다.

그림 3에 통상의 PS와 0.2 Torr, 20 W에서 제작된 플라즈마 중합 스티렌의 PyGC 스펙트럼을 보존시간 (Retention Time)의 함수로서 나타내었다. 가로축은 시간을 나타내고 이것에 의해서 분자 구조의 규명이 가능하다. 표 3에 PyGC에 의해서 관측되어진 결과를 나타내었다. 그림 3에 표시된 통상의 PS에 있어서 보존시간 (Retention Time)이 11.28, 33.50, 47.08 min의 구조가 관측되었다. 이 피이크들은 표 3에 나타낸 바와 같이 스티렌, 스티렌다이머 (Styrenedimer), 스티렌트리머 (Styrenetrimer) 이다. 결국 스티렌다이머와 스티렌트리머는 각각 스티렌이 2개 내지 3개가 연속 결합한 것이므로 이것은 100% 스티렌이라고 볼 수 있다.

한편 PPS박막의 PyGC분석으로부터 스티렌다이머와 스티렌트리머의 피이크가 사라지고 7.72, 10.48, 14.25 min 등에서 새로운 피이크가 관측되었다. 이것은 톨루엔, 에틸벤젠, α-메틸벤젠 등으로 확인되었으며 PPS가

표 3. 열분해 생성물의 분석 결과

7.92	Toluene	<chem>Cc1ccccc1</chem>
10.48	Ethyl Benzene	<chem>CCc1ccccc1</chem>
11.28	Styrene	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>
14.25	α-Methyl Styrene	<chem>CC(=C)c1ccccc1</chem>
28.42		<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>
30.96		<chem>Cc1ccc(Cc2ccccc2)cc1</chem>
31.83		<chem>Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1</chem>
32.73		<chem>Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1</chem>
33.50	Styrene Dimer	<chem>C=Cc1ccc(C=Cc2ccccc2)cc1</chem>
35.03		<chem>Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1</chem>
35.09		<chem>Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1</chem>
37.18		<chem>Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1</chem>
47.08	Styrene Trimer	<chem>C=Cc1ccc(C=Cc2ccc(C=Cc3ccccc3)cc2)cc1</chem>

고유의 스티렌이외의 여러 가지 분자구조로 되어 있음을 보여준다.

플라즈마 중합막은 강한 에너지에 의해 단량체가 해리 또는 여기되어 단량체의 일부가 파괴되거나 중합되는 원자와 결합되어 다른 중합체를 형성해나간다[9].

따라서 플라즈마 중합에 의해 제작된 박막은 단량체와는 다른 가교구조를 갖는 경우가 많고 이러한 가교구조는 본 측정에서도 입증되는 바와 같이 방전압력, 방전 전력 등의 중합조건에 따라 변화됨을 알 수 있다[8-10].

3.3 DSC 측정에 의한 유리전이온도 평가

그림 4는 캐리어 가스의 유량 10 cc/min, 방전압력 0.2

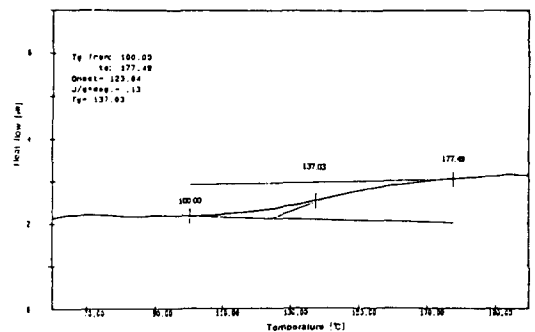


그림 4. 플라즈마 중합스티렌의 유리전이온도.

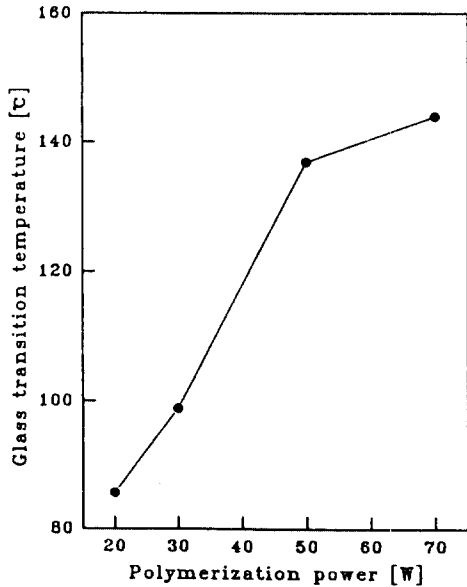


그림 5. 방전전력에 따른 유리전이온도의 변화.

Torr, 방전전력 50 W에서 PPS의 DSC측정에 의한 유리전이온도를 나타내며, 그림 5는 방전압력 0.2 Torr에서 방전전력을 20~70 W로 변화시키면서 중합한 폴리스티렌의 유리전이온도의 변화를 나타내었다.

일반적인 PS의 유리전이온도가 82 °C인데 반하여 PPS의 유리전이온도는 85.6~144 °C로 나타났으며 방전전력의 증가에 따라 유리전이온도도 증가함을 알 수 있었다. 이는 플라즈마 중합막의 가교도가 높은 편이고 중합전력의 조절에 따른 가교도의 조절이 가능함을 나타내는 것이다.

3.4 겔투과성 크로마토그래피(GPC)에 의한 분석

고분자에 있어서 분자량은 평균분자량을 의미하며 평균분자량을 계산하는데는 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평

균분자량(\bar{M}_w) 및 Z평균분자량(\bar{M}_z)등의 방법에 의해서 구해진다. 이중 분자량분포를 나타내는 것이 중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비(\bar{M}_w/\bar{M}_n)이다[11].

내전극 정전결합형 반응장치를 이용하여 제작된 PPS의 분자량 분포를 평가하기 위해서 GPC의 분석을 행하였다. 측정시료는 방전압력 0.2~0.6 Torr, 방전전력 20~35 W로 제작되었으며, 이 분석을 통하여 얻어진 중량평균분자량, 수평균분자량 및 분자량 분포에 대한 측정 결과를 표 4와 그림 6에 나타내었다. 이 측정을 위해서 플라즈마 중합된 스티렌을 THF용액 내에서 용해시켜서 사용하였고 완전히 용해되지 않은 잔류물은 NO 5A지로 제거하였다. 이 방법에 의해서 3개의 피크가

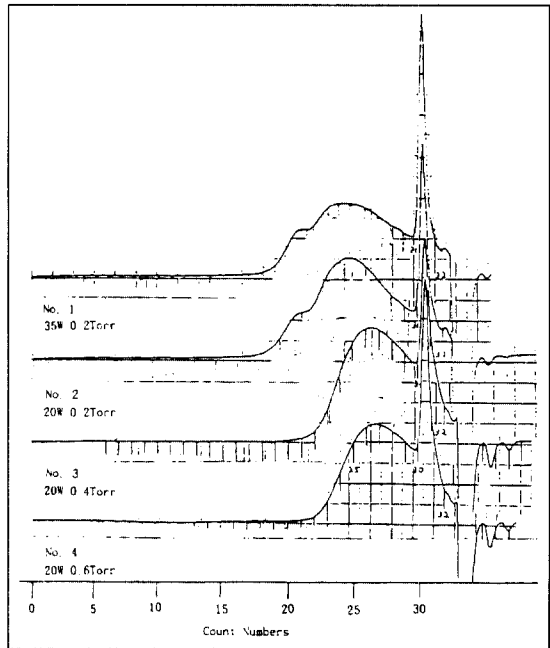


그림 6. 겔투과 크로마토그래피에 의해서 관측된 PPS의 분자량분포곡선.

표 4. 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량평균분자량, 수평균분자량 및 분자량 분포

Sample No	Total			Peak1			Peak2			Peak3		
	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	2530	644	3.93	234	230	1.02	3115	1571	3.93			
2	2420	574	4.22	235	230	1.02	1982	1130	1.75	10080	8990	1.12
3	940	470	2.00	228	220	1.03	1192	789	1.51			
4	810	427	1.90	230	223	1.03	1085	757	1.43			

\bar{M}_w : 중량 평균 분자량
 \bar{M}_n : 수 평균 분자량
 \bar{M}_w/\bar{M}_n : polydispersity index

관측되었으며 최소 분자량 분자는 기상반응에 의하여 생성된 2분자량 분자 또는 3분자량 분자로 약 200에서 피이크를 나타내고 2번째 분자는 고체표면에서 중합된 분자로서 분자량이 약 1000~3000을 가지고 가스압의 증가에 따라 분자량은 감소되었다. 3번째 분자는 분자량이 약 10000을 가지고 있고 분자 중에 존재하는 겔을 제거한 후의 물성을 분석한 것이므로 실제로는 보다 큰 분자량이 존재할 가능성이 있다.

고분자의 분자량 분포($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)의 값은 플라즈마 중합막이 리소그래피용 레지스트로 사용될 경우, 대비도(Contrast)에 있어서 중요한 요소로 작용한다[11,12].

즉 분자량 분포가 작을수록 대비도가 향상된다는 것을 Lai와 Shepherd가 증명하였으며 이때 사용한 Goodyears 화학(주)에서 생산된 PS의 분자량 분포는 1.07~2.8이었다. 하지만 본 연구에서 제작된 PPS 박막의 분자량 분포는 1.41~3.93의 값을 나타냈으며 이는 PPS박막이 PS보다 고도의 가교결합상태에 있음을 보여주는 것이다. 반응관 압력을 0.2 Torr로 유지하고 방전전력을 변화시킬 때 30 W에서 가장 낮은 분자량분포를 나타내었다.

3.5 중합조건에 따른 박막의 성장을 평가

그림 7은 방전압력을 0.2 Torr로 고정시키고 방전전력을 20~70 W로 변화시켰을 때 박막의 성장률을, 그림 8은 방전전력을 20 W로 고정시키고 방전압력을 0.2~0.8

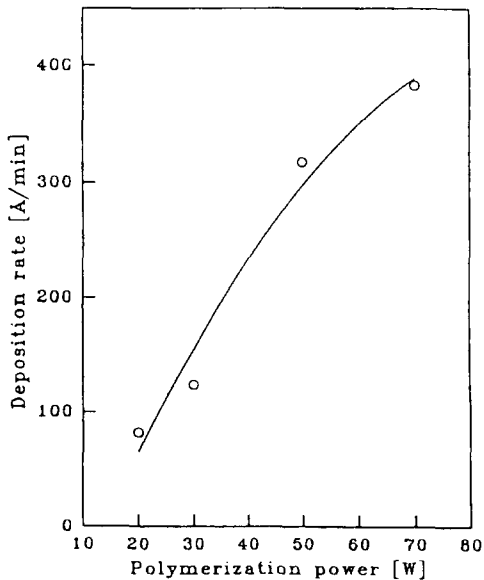


그림 7. 방전전력에 따른 박막의 증착율.

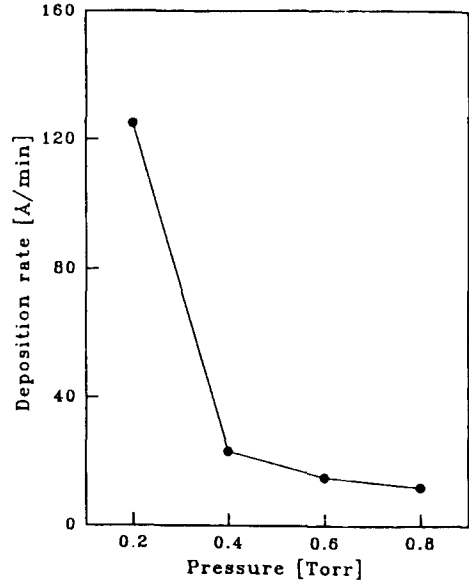


그림 8. 가스압력에 따른 박막의 증착율.

Torr로 증가시켰을 때의 박막의 성장률을 각각 나타낸다. 중합전력이 증가할수록 박막의 증착율은 선형적으로 증가하고 있지만, 반응관내의 압력이 증가함에 따라 증착율은 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 이는 압력이 높아지게 되면 플라즈마내의 전자는 충분히 가속되지 않고 전자의 운동에너지는 밀도가 높은 기체에 흡수되어 증착율이 감소함을 나타내는 것이다. 캐리어가스인 아르곤의 유량에 대한 증착율의 변화는 거의 없었으며 이는 가스의 유량변화가 박막의 두께에 거의 영향을 미치지 않는다는 보고와 일치하고 있음을 보여준다[13].

따라서 플라즈마 중합시 방전전력이나 압력에 의해 박막의 성장율이 변하므로 중합조건을 변화시킴에 따라 제작된 박막의 두께 제어가 가능하며 반응관내의 압력 0.2[Torr], 캐리어가스의 유량 10 cc/min에서 증착율은 방전전력을 20~70 W로 변화시킴에 따라 82~383 Å/min으로 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

내전극 정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 제작된 플라즈마 중합 스티렌 박막의 중합조건에 따른 가능성 부여 가능성을 알아보기 위해서 분자 구조 및 분자량 분포를 분석하고 방전 조건에 따른 증착율의 변화를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

플라즈마 중합막은 중합조건에 따라 분자구조의 제어가 가능함을 PyGC 분석을 통하여 확인하였으며, DSC 측정시 방전전력에 따라 유리전이온도 T_g 가 증가하였는데 이것은 방전전력을 변화시킴으로써 제작된 박막의 가교도를 조절할 수 있음을 보여준다. 또한 분자량 분포 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)는 GPC분석을 통하여 3개 피크가 관측되었으며, 이중 고체의 표면에서 중합된 분자의 분자량이 압력의 증가에 따라 감소하는 것으로부터 방전압력의 조절에 따른 분자량 제어가 가능함을 알 수 있었다.

따라서 플라즈마중합법에 의해서 제작된 스티렌 박막은 중합조건 즉 방전전력, 방전압력, 캐리어가스의 유량 등에 따라서 분자구조, 가교밀도, 분자량분포 및 증착율의 제어가 가능함이 관명되었으며 개시 모노머 고유의 특성을 유지하고 외부 환경에 강한 가교구조를 지닌 기능성 박막의 제작이 가능하여 센서용 감지막이나 리소그래피용 레지스트등에 응용 가능하다는 것이 확인되었다.

앞으로도 본 연구의 주된 파라미터로 사용되었던 방전전력, 방전압력, 캐리어가스의 유량 외에도 기판의 온도, 불순물의 주입, 이중 캐리어가스의 사용 등에 따른 박막의 기능성 부여에 필요한 최적조건을 결정하고 그 조건들은 변화시킴에 따라서 제작되는 플라즈마 중합 유기박막의 분자구조와 분자량 분포에 대한 제어와 그 응용에 대한 연구가 계속되어야 하겠다.

감사의 글

본 논문은 서울대학교 반도체공동연구소에서 추진하는 1996년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호: 96-B-4072)의 지원을 받아 수행되었음을 알립니다.

참고문헌

1. 森田愼三, "플라즈마重合による機能性有機薄膜",

- 日本學術振興會, pp. 99-108 (1986).
2. Shinzo Morita, Shuzo Hattori, "Application of Plasma Polymerization", *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 9, pp. 1277-1286 (1985).
3. D. P. Kern, P. J. Coane and T. H. P. Chang, "Practical Aspect of Microfabrication in 100 nm region", *Solid State Technol.*, Vol. 27, No. 2, pp. 127 (1984).
4. 電子材料 偏執部, "超LSI時代のプラズマ化学, 日本工業調査會, pp. 53-64 (1983).
5. S. Morita, D. C. Lee, "Functional Plasma-polymerized Thin Films Prepared by a New Type of Reactor", *Proceedings of the 3rd ICPADM*, pp 635-637 (1991).
6. 鈴木技術士事務所, "高機能性高分子材料電子材料" 新技術開發センタ, pp. 19 (1982).
7. 이덕출외 5, "플라즈마중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의 레지스트특성조사", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1400-1402 (1994).
8. J. M. Tibbitt, M. Shen & A. T. Bell, "Structure Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 15, pp. 338, No. 3 (1978).
9. 入山裕, "플라즈마材料科學ハンドブック", 오-ム社, pp. 576-578 (1992).
10. E. d. Feit and L. E. Still wagon, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 20, pp. 1058 (1980).
11. H. K. Yasuda, "Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymers", *John Wiley & Sons*, pp. 455 (1987).
12. K. Itaya, K. Shibayama and T. Fujimoto, "High resolution electron beam negative resist with very narrow molecular weight distribution", *J. Electrochem. Soc.*, pp. 129 (1982).
13. 이덕출외 5, "CO₂ 캐리어가스가 플라즈마 중합막에 미치는 영향", 한국전자 전기재료학회, 춘계학술대회논문집, pp. 105-107 (1990).