

## 플라즈마 표면처리에 의한 폴리카보네이트의 표면에너지 및 구리박막과의 접착력 변화에 관한 연구

조병훈 · 이원종<sup>†</sup> · 박영호\*  
한국과학기술원 신소재공학과  
\*㈜선익시스템

## The Effects of Plasma Treatments on the Surface Energy of the Polycarbonates and on the Adhesion Strength of the Cu Film/Polycarbonate Interface

Byeong-Hoon Cho, Won-Jong Lee<sup>†</sup> and Young-Ho Park\*

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon, 305-701, Korea

\*Sunic System Ltd., Suwon, Gyunggido, 443-758, Korea

(2005년 9월 7일 받음, 2005년 11월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract** Polycarbonates are widely used as housing materials of electronic handsets. Since the polycarbonate is electrically insulating, there should be a conducting layer on the polycarbonate for EMI shielding. In this study, we sputter deposited Cu films on the polycarbonate substrates for EMI shielding. Plasma treatments of polycarbonates were used to increase the adhesion strength of the Cu film/polycarbonate interface. The surface energy of the polycarbonate was greatly increased from 30 mJ/m<sup>2</sup> to 65 mJ/m<sup>2</sup> by a 200 W O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 s. It is thought that this is because of the ion bombardment. The adhesion strength of the sputter deposited Cu film to the polycarbonate was quantitatively measured by a 4 point bending tester. A moderate plasma surface treatment of the polycarbonate increased the Cu film/polycarbonate adhesion strength by 30%. The EMI shielding efficiency of the sputter deposited 10 μm Cu film on the polycarbonate showed 90 dB in the range of 100 MHz to 1000 MHz.

**Key words** plasma treatment, polycarbonate, adhesion, surface energy, EMI shield.

### 1. 서 론

휴대용 전자기기의 본체 및 내부부품으로서 경량성, 가공성, 내부식성, 외부절연성, 경제성 등의 이유로 폴리카보네이트 (polycarbonate), ABS(acrylonitrile butadiene styrene) 등의 플라스틱 재료를 점점 더 많이 사용하고 있다. 그러나 외부 본체가 플라스틱일 경우 외부로 방출되는 전자파를 전혀 차폐할 수 없다. 따라서 도전성이 있는 케이스로 전자파를 막아 전자파에 의한 간섭 (electromagnetic interference, EMI) 및 인체에 전자파가 미치지 않도록 전자파 차폐 기능을 부여해야 한다.

과거에는 전자파 차폐 특성을 가진 도전체를 플라스틱 위에 코팅하기 위해 도전성 도료를 스프레이로 뿌리는 방법과 습식 전해도금을 이용해 도전막을 형성하는 방법을 주로 사용하였다. 그러나 최근엔 플라스틱 표면에 진공

금속막 증착을 이용해 전도성막을 형성하게 되었는데, 이 방법은 기존 방법들에서 나타나는 폐수배출이나 대기오염 등의 문제가 없는 환경친화적인 공정이며, 기존 방법에 비해 전자파 차폐 효율 및 코팅재료의 사용효율이 매우 우수한 장점을 가지고 있다.

전자파 차폐용 플라스틱 도전체 제조 시 가장 중요한 요인이 도전체막과 플라스틱 본체간의 접착력이다. 접착력이 약할 경우 도전체막의 박리가 일어나 결과적으로 전자파 차폐를 할 수 없게 되기 때문이다. 플라스틱 본체 위에 금속박막을 증착시킬 경우 모재와 금속막간의 접착력은 플라스틱 모재의 표면에너지와 깊은 관계가 있다. 플라스틱은 표면에너지가 아주 낮으므로 다른 재료와 결합하려는 경향이 작게 되고, 이 때문에 플라스틱과 금속층간의 접착력을 증가시키려면 플라스틱 표면의 화학상태를 바꾸어 표면에너지를 증가시켜야 한다. 플라스틱의 표면에너지를 증가시키기 위해 플라즈마, 화염, 이온빔, 전자빔, X-ray, γ-ray 등을 이용하고 있다.<sup>1-4)</sup> 플라즈마 처

<sup>†</sup>E-Mail : wjlee@kaist.ac.kr

리에 의한 표면에너지 개선 방법은 간단하면서도 처리 조건을 달리함으로써 용도에 맞는 표면특성 개선이 가능하므로 여러 분야로의 응용이 가능하다.

본 연구에서는 폴리카보네이트 기판 위에 전자파 차폐용 구리박막을 스퍼터링법으로 증착시켰다. 폴리카보네이트 기판과 구리박막간의 접착력을 증가시키기 위해서 구리박막 증착전에 플라즈마 표면처리를 행하였다. 이 때 플라즈마 표면처리 조건이 폴리카보네이트의 표면에너지에 미치는 영향과 이 플라즈마 표면처리가 폴리카보네이트 기판 위에 증착시킨 구리박막의 접착력에 미치는 영향을 연구하였다. 또한, 본 연구에서 제조된 플라스틱 도전체의 전자파 차폐 효율 특성을 기존의 스프레이 방법과 비교해 보았다.

### 2. 실험 방법

Fig. 1에 플라즈마 표면처리 및 구리박막 증착 시스템을 나타냈다. 본 시스템은 약 5000 cm<sup>2</sup> 면적의 드럼구조 시편홀더가 장착되어 다수의 시편을 균일하게 플라즈마 표면처리 할 수 있으며, 플라즈마 처리 후 in-situ로 구리박막의 증착이 가능하다. 기판으로는 삼양사의 TRIREX 3022 폴리카보네이트를 사용하였다.

100 mTorr의 압력과 40 kHz의 medium frequency (MF)에서 capacitively coupled plasma (CCP) 형태의 플라즈마를 방전시켜 표면처리를 시행하였다. 플라즈마 표면처리 시, 플라즈마 분위기 (Ar, O<sub>2</sub>, Ar+O<sub>2</sub> (각각 50%씩)), 출력 (200, 500 W), 그리고 처리시간 (10초, 60초, 300초) 등을 변화시켜가며 폴리카보네이트의 표면에너지 및 구리박막과의 접착력을 살펴보았다.

플라즈마 처리에 의한 폴리카보네이트의 표면에너지 변화는 접촉각 측정을 통해 살펴보았다. 물 및 글리세롤 각

각의 용액을 표면처리를 행한 폴리카보네이트 위에 떨어트리 drop을 형성하고 KRÜSS사의 DSA10 접촉각 측정기를 사용해 접촉각을 측정하였다. 표면처리는 그 효과가 시간에 따라 변하므로 시편을 챔버에서 꺼낸 후 3분 이내에 접촉각 측정을 행하였다. 플라즈마 표면처리한 시편의 표면에너지는 측정된 접촉각을 이용해 계산하였다. 또한 시간에 따른 aging 정도를 알아보기 위해 플라즈마 표면처리한 시편을 대기에 노출시키면서 시간에 따른 접촉각을 측정하여 표면에너지 변화를 살펴 보았다.

플라즈마 표면처리 후 진공을 유지하면서 같은 챔버에서 DC magnetron sputtering 법으로 구리박막을 증착하였다. 공정압력은 3 mTorr였으며 7.75 W/cm<sup>2</sup>의 전력밀도로 증착박막의 두께가 약 1.4 μm가 되도록 하였다. 접착력 측정은 막의 소성변형 성분이 없고 가장 정확하고 정량적인 접착력을 얻을 수 있는 4점 굽힘법<sup>5)</sup>을 이용하였다. 4점 굽힘법 접착력 측정용 시편제조 과정은 다음과 같다. 먼저 100×12×0.5 mm 크기의 스틸판을 사포를 이용해 표면을 거칠게 만들고 에탄올로 깨끗하게 닦는다. 이액성 에폭시 수지를 스틸판에 바른 후 폴리카보네이트의 구리 박막면을 접착제를 바른 스틸판에 올려 놓는다. 구리박막과 폴리카보네이트 계면에 초기균열을 원활히 생성하기 위해 접착제를 완전히 경화시켜야 한다. 따라서 시편을 상온에서 24시간 경화시키고 로에 넣어 70°C에서 1시간 동안 두어 시편을 완전히 경화시킨 뒤 약 1.2 cm 길이의 초기균열을 생성한다. 초기균열이 생성된 시편을 Fig. 2와 같이 4점 굽힘 장치의 grip 위에 정렬

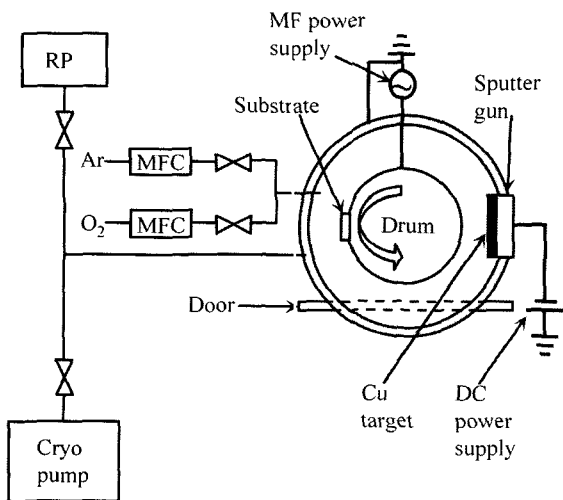


Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment and in-situ sputtering system.

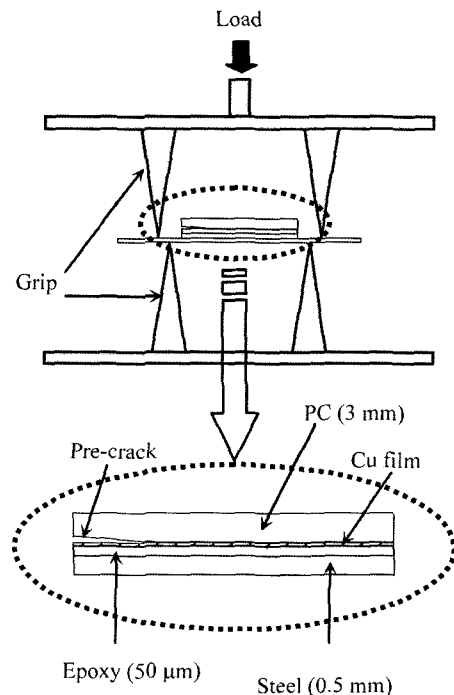


Fig. 2. Schematic diagram of 4 point bending grip with a pre-cracked specimen.

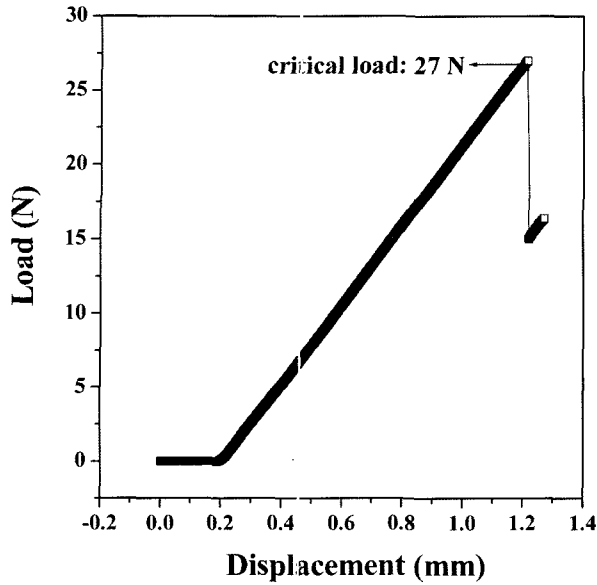


Fig. 3. Load-displacement curves of an O<sub>2</sub> plasma treated specimen obtained from the 4 point bending tester.

에 유의하며 올려놓고 하중을 인가하여 Fig. 3과 같은 하중-변위 그래프를 얻고 폴리카보네이트와 구리박막간 계면 박리에 필요한 임계하중을 얻는다. 하중은 스틸판의 변위가 시간에 따라 일정하게 되도록 인가한다. 인가된 하중이 증가하면서 스틸판과 초기 균열이 생성된 폴리카보네이트 기판 사이가 더 벌어지게 되며 임계하중이 되는 순간 구리박막과 폴리카보네이트 기판사이의 초기균열이 계면 전체로 퍼져 박리가 일어나고 이 순간에 변위가 크게 변하게 된다. 이런 방법으로 하중-변위곡선에서 결정된 임계하중 값을 구리박막과 폴리카보네이트 기판의 접착력으로 정의하였다.

표면처리 이후 스퍼터링 법으로 구리를 증착한 폴리카보네이트 시편과 전도성 페인트를 폴리카보네이트에 칠한 시편과의 차폐능을 ASTM D4935-99법으로 측정하여 비교하였다. O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용해 200 W로 300초간 표면처리를 하고 스퍼터링 법으로 1.4 μm 및 10 μm 두께의 구리막을 증착하여 구리/폴리카보네이트 시편을 제조하였다. 비교시편으로서 약 50 μm 두께로 전도성 페인트를 코팅한 폴리카보네이트 시편도 제조하였다. 사용된 전도성 페인트는 비저항 6.84 μΩ·cm의 니켈분 도전필러를 함유한 KCC 엘레코우트 AN5101였으며 KCC사의 No. 0501을 20% 부피비로 페인트와 섞어 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

플라즈마 표면처리 조건에 따른 물 및 글리세롤과 폴리카보네이트 모재와의 접촉각을 Fig. 4에 나타내었다. 플라즈마 표면처리 시간이 10초인 경우 물과 시편과의 접

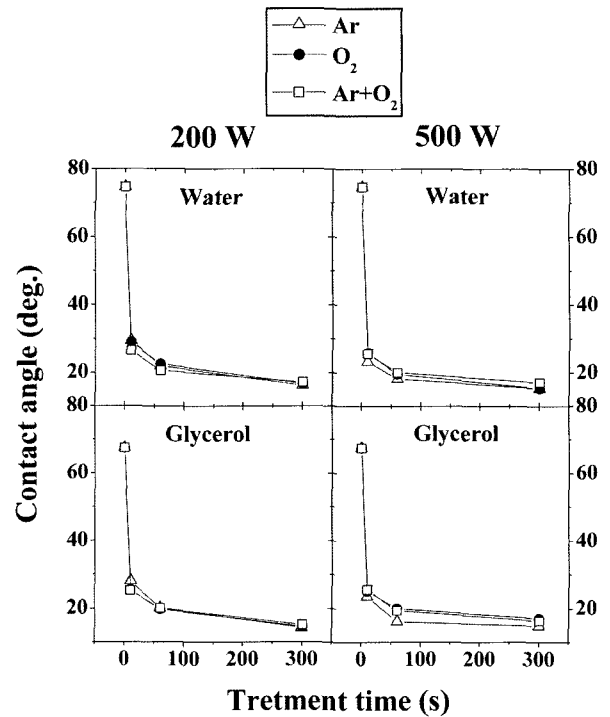


Fig. 4. Contact angles of de-ionized water and glycerol with plasma treated polycarbonates as a function of plasma treatment time.

촉각이 78°에서 26~29°로 급격하게 줄었으며 글리세롤도 같은 경향을 나타냈다. 이후에는 처리시간에 따른 접촉각 감소가 줄어들어 60초가 되면 10초 처리의 경우와 비교해 접촉각이 6~7° 줄어들고 처리시간이 300초가 되면 60초에 비해 3~6°의 감소량을 보인다.

플라즈마 표면처리한 시편의 표면에너지는 측정된 접촉각을 이용해 다음과 같이 정의되는<sup>6,7)</sup> 연립방정식으로 계산하였다.

$$(1 + \cos\theta_1)\sigma_{l_1v} = 2\sqrt{\sigma_s^d\sigma_{l_1v}^d} + 2\sqrt{\sigma_s^p\sigma_{l_1v}^p} \quad (1)$$

$$(1 + \cos\theta_2)\sigma_{l_2v} = 2\sqrt{\sigma_s^d\sigma_{l_2v}^d} + 2\sqrt{\sigma_s^p\sigma_{l_2v}^p} \quad (2)$$

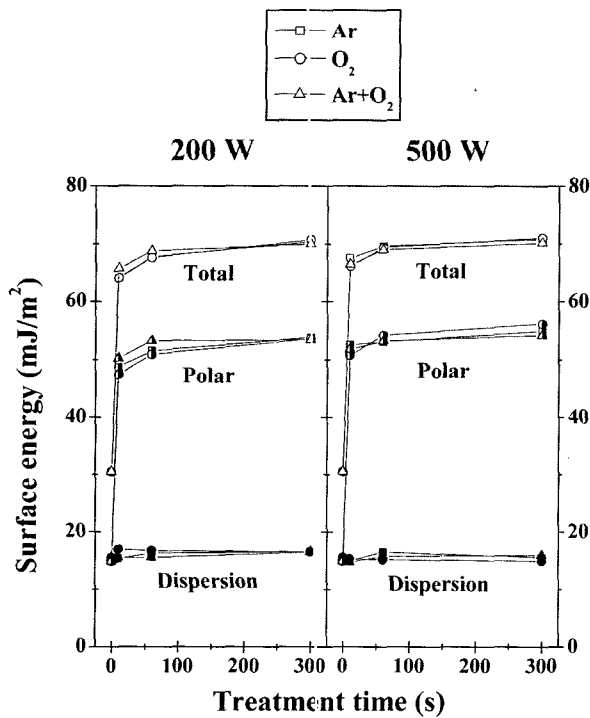
여기서  $\sigma$ 는 표면에너지이며, 위 첨자 d는 분산성분 (dispersion)을, p는 분극성분 (polar)을 나타낸다. 그리고 아래 첨자 v, l, s는 증기상 (vapor), 액체상 (liquid), 고체상 (solid)을 나타내며  $\sigma_{lv}$ 는 액체가 액체증기상과 평형일 때의 표면에너지이다.  $\sigma_{lv}^d$ 와  $\sigma_{lv}^p$ 를 알고 있는 두 용액을 이용하여 표면에너지를 측정하고자 하는 시편에 drop을 형성하고 각각의 접촉각  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 를 측정하면 시편 표면에너지의 분산성분 ( $\sigma_s^d$ )과 분극성분 ( $\sigma_s^p$ ), 그리고 이들의 합인 총 표면에너지 ( $\sigma_s$ )를 알 수 있다. 표면에너지 중 분산성분은 모든 원소와 분자 사이에 존재하지만 분극성분은 분자를 구성하는 원소들의 전기음성도

**Table 1.** The surface energy of water and glycerol obtained by their dispersion and polar surface energy.<sup>8)</sup>

Liquid	$\sigma_t$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\sigma_t^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\sigma_t^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Water	72.8	21.8	51.0
Glycerol	63.4	37.0	26.4

차이가 있는 분자에서만 존재하게 된다. 본 연구에서 접촉각 측정에 사용된 물과 글리세롤의 표면에너지를 Table 1에 나타냈다.

측정한 접촉각을 이용하여 구한 표면에너지를 Fig. 5에 나타내었다. 플라즈마 표면처리를 10초 행한 경우에는 폴리카보네이트의 표면에너지가 약 30 mJ/m<sup>2</sup>에서 65 mJ/m<sup>2</sup> 정도로 증가하였고, 그 이후에는 거의 포화된 값을 나타낸다. 그러나 플라즈마 기체 종류를 달리한 경우와 플라즈마 출력을 달리 했을 때의 표면에너지 변화는 거의 나타나지 않았다. 플라즈마 방전 기체가 비활성 기체인 Ar인 경우에 ion bombardment 효과만 있고 O<sub>2</sub>의 경우에는 ion의 bombardment 효과와 ion bombardment로 끊어진 결합선에 산소원자가 결합하여 시편 표면에 산소를 포함하는 기능기 생성효과가 있다. 그러나 이러한 차이가 표면에너지 변화의 차이로 나타나지 않았다. 이는 표면에너지의 증가가 주로 ion bombardment에 의해 이뤄지고 기능기로 인한 표면에너지 증가는 거의 없기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 200 W의 출력으로도 충분히 표면에너지를 변화시킬 수 있었기 때문에 플라즈마 출

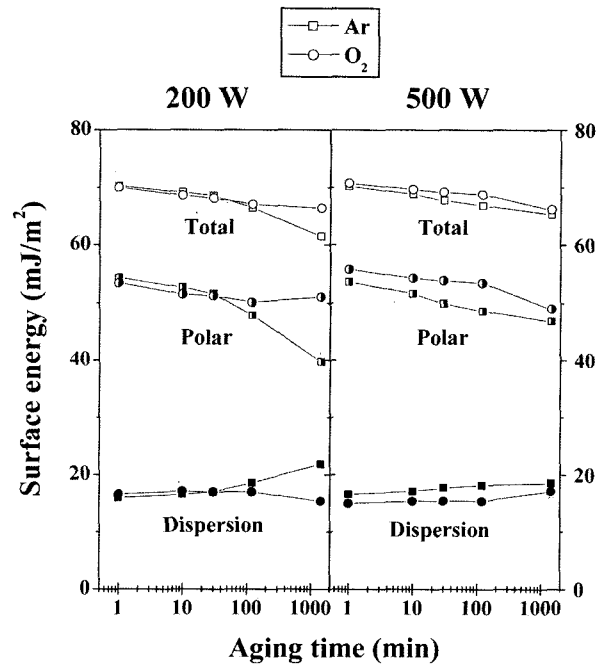


**Fig. 5.** Surface Energy of the Plasma treated polycarbonates as a function of plasma-treatment time.

력변화에 따른 변화가 나타나지 않았던 것으로 보인다.

플라즈마 표면처리 후 폴리카보네이트의 aging 특성을 살펴보기 위해 시편을 대기에 노출시키면서 표면에너지 변화를 살펴보고, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 대기 노출 전 폴리카보네이트는 Ar 플라즈마와 O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 300초간 표면처리하였다. 대기 노출 시간이 길어짐에 따라 폴리카보네이트의 표면에너지가 log scale의 시간축에 대하여 거의 직선적으로 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 방전 기체 종류와 플라즈마 출력에 따라 aging 특성에 큰 차이는 나타나지 않고 있으나, 200 W 플라즈마 처리한 시편을 1440분간 대기에 노출한 경우에는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리한 경우가 Ar 플라즈마 처리한 경우에 비해 aging 특성이 더 우수하였다. 앞서 설명했듯이 Ar 플라즈마 처리한 경우에는 표면에 ion bombardment에 의한 효과만 나타나지만, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리한 경우에는 ion bombardment 효과와 더불어 산소를 포함한 기능기가 생성되어 표면 상태가 변하게 된다. 이러한 산소가 결합된 기능기는 대기에 노출되어서도 비교적 오래 유지되어 aging 특성을 향상시킨다. 그러나, 500 W 처리한 경우에는 ion bombardment 효과가 너무 증대하여 이미 생성된 기능기를 제거하는 역할을 하여 플라즈마 기체에 따른 aging 특성 차이가 크지 않았던 것으로 판단된다.

플라즈마 표면처리가 폴리카보네이트와 구리박막간의 접착력에 미치는 영향을 살펴보기 위해 표면처리 후 in-situ sputtering법으로 1.4 μm 두께의 구리박막을 증착하였다.



**Fig. 6.** Surface energy of the plasma treated polycarbonates as a function of aging time in air.

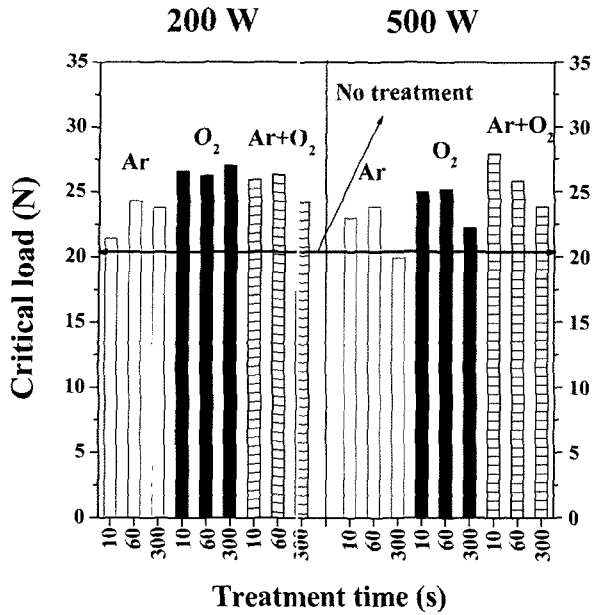


Fig. 7. Critical load values (Lc) of the plasma treated specimens obtained from load-displacement curves.

플라즈마 표면처리 조건 별로 5개의 시편을 만들고 4점 굽힘 장치를 이용해 접착력을 측정하였다. 각각의 플라즈마 표면처리 조건에서의 접착력은 측정된 5개의 접착력 값 중에서 최대값과 최소값을 제외한 3개의 값을 평균한 값으로 정하였다. 플라즈마 표면처리 조건에 따른 접착력의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 그래프 안의 직선은 플라즈마 표면처리 하지 않은 시편의 접착력을 나타낸 것이다. Ar 분위기에서 500 W 출력으로 300초간 표면처리한 시편을 제외하고, 플라즈마 표면처리한 시편의 접착력이 플라즈마 처리를 하지 않은 시편의 접착력보다 큰 값을 나타내었다. 플라즈마 출력과 처리시간이 동일한 경우에는 O<sub>2</sub> 플라즈마로 처리한 경우가 Ar 플라즈마로 처리한 경우보다 큰 접착력을 나타내었다. 이는 O<sub>2</sub> 플라즈마와 Ar 플라즈마 처리에 의한 폴리카보네이트의 표면에너지 변화는 거의 동일하나, O<sub>2</sub> 플라즈마에 의해 표면에 생긴 산소기능기가 체면에서 구리박막과의 결합력을 증가시켰기 때문으로 판단된다. Ar+O<sub>2</sub> 플라즈마 처리한 시편은 200 W의 출력에서는 Ar과 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리의 중간정도 값을 나타냈으며 500 W의 경우에는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 때보다도 조금 더 큰 값을 나타냈다. 200 W 출력의 Ar+O<sub>2</sub> 플라즈마에서는 Ar 플라즈마 처리에 의한 bombardment 효과와 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의한 기능기 생성 효과가 혼합되어 Ar 플라즈마와 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 때의 중간 정도 값을 나타낸 것으로 판단된다. 500 W 출력의 Ar+O<sub>2</sub> 플라즈마에서는 Ar 플라즈마와 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 때에 비해 접착력이 좀 더 증가하였는데 이것은 고출력의 플라즈마로 인해 이온 밀도가 높아지고 기

판으로의 가속에너지도 증가하여 기판 표면층 결합선들을 더 많이 끊으며 O<sub>2</sub> 플라즈마에 의한 기능기 생성이 이에 더해졌기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 플라즈마 처리 시간에 따른 접착력의 변화를 살펴보면, 200 W의 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리한 경우를 제외하고는, 전체적으로 300 초 처리한 경우의 접착력은 60초 처리한 접착력에 비해 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 플라즈마 처리 시간이 길어짐에 따라 bombardment에 의한 표면손상이 심해졌기 때문으로 판단된다. 특히, 500 W에서 Ar 분위기로, 300초간 플라즈마 처리한 경우에는 플라즈마 처리하지 않은 시편보다도 오히려 접착력이 떨어졌다. 이상의 결과를 정리하면, 적절한 플라즈마 표면처리를 할 경우 폴리카보네이트와 구리박막간의 접착력을 증가시킬 수 있으며, Ar 보다는 O<sub>2</sub> 또는 Ar+O<sub>2</sub> 플라즈마가 접착력 향상에 더 효과적이었다. 그러나 고출력으로 장시간 (본 연구의 경우 60초 이상) 플라즈마 표면처리를 할 경우 접착력이 오히려 감소하였다.

마지막으로 전도성 도료 및 스퍼터링 법에 의한 구리 차폐막의 전자파 차폐성능 결과를 비교하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전도성 도료의 경우는 일반적인 무선이동전화기의 사용주파수인 100~1000 MHz 범위에서 43~47 dB의 차폐성능을 보였고, 1.4 μm의 구리막은 같은 범위에서 이보다 높은 53~57 dB을, 10 μm의 구리막은 월등히 높은 90~107 dB의 차폐성능을 나타내었다. 이는 진공 스퍼터링 법으로 구리막을 증착한 경우가

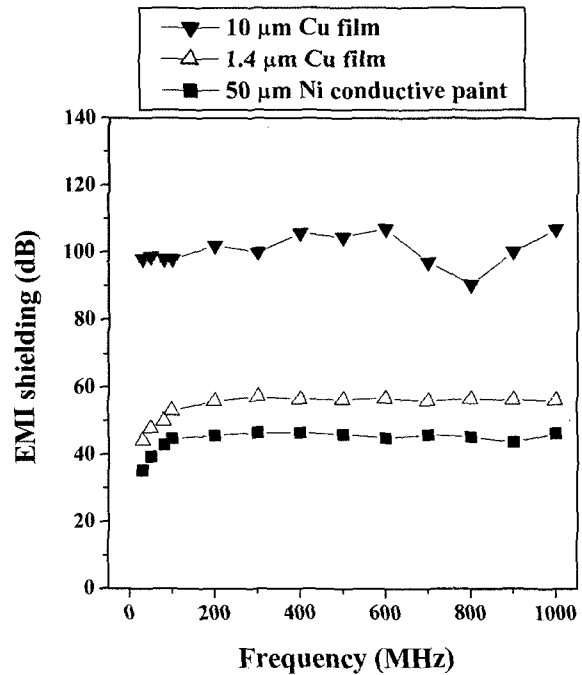


Fig. 8. The EMI shielding effectiveness of a sputtered Cu film and a conductive paint layer as a function of electromagnetic wave frequency.

도전성 도료에 비해 전도막이 훨씬 치밀하게 형성되며 구리의 비저항 ( $1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )이 도전성 도료의 니켈 비저항 ( $6.84 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )보다 작기 때문이다. 일반적으로, 인체에 해를 끼치지 않기 위해서는 100~1000 MHz 범위에서 65 dB 이상의 차폐 성능을 보여야 한다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구의 결과로는 두께  $2 \mu\text{m}$  이상의 구리막을 사용하는 경우 충분한 차폐 효과를 보일 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

휴대용 전자제품의 외장지로 많이 사용되는 폴리카보네이트의 표면을 플라즈마로 처리할 때 처리조건에 따른 표면에너지 변화를 연구하였다. 플라즈마 처리 시간 증가에 따라 시편의 표면에너지는 급격히 증가하여 10초 처리만으로도  $30 \text{ mJ/m}^2$ 이었던 폴리카보네이트 표면에너지가 약  $64\sim 67 \text{ mJ/m}^2$ 로 증가하였다. 반면에 플라즈마 출력이나 방전기체에 따라서는 표면에너지 변화가 미세하였다.  $\text{O}_2$  플라즈마 표면처리한 시편은 Ar 플라즈마 처리한 시편에 비해 aging이 우수한데, 이는  $\text{O}_2$  플라즈마 처리에 의해 표면에 기능기가 형성되었기 때문으로 판단된다. 플라즈마로 표면처리한 폴리카보네이트와 그 위에 스퍼터링 법으로 증착한 구리막의 접착력은, 4점 굽힘법을 이용해 정량적으로 측정 한 결과, 플라즈마로 표면처리하지 않은 경우에 비해 최대 30% 증가함을 확인하였다. 그러나 플라즈마로 장시간 표면처리하는 경우에는 표

면손상이 커져서 접착력을 오히려 감소시킨다. 플라즈마 표면처리한 폴리카보네이트 기판 위에 진공 증착한  $10 \mu\text{m}$  두께의 구리막은 100~1000 MHz 주파수에서 90 dB 이상의 우수한 전자파 차폐성능을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 산업기반기술 개발 사업에 의하여 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Petasch, E. Raüchle, M. Walker and P. Elsner, Surf. Coat. Tech., **74-75**, 682 (1995).
2. S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drévilion, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu and F. Poncin-Epaillard, Thin Solid Films, **290-291**, 68 (1996).
3. E. Dayss, G. Leps and J. Meinhardt, Surf. Coat. Tech., **116-119**, 986 (1999).
4. C. -M. Chan, T. -M. Ko and H. Hiraoka, Surf. Sci. Rep., **24**, 1 (1996).
5. J. H. Kim, S. B. Lee and Y. Y. Earmme, in Proceedings of the 3rd International Symposium on Electronic Materials and Packagings 2001 (Cheju, Korea, November 2001). p. 376-381.
6. F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., **56**(12), 40 (1964).
7. D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741 (1969).
8. S. Marais, M. Metayer and F. Poncin-Epaillard, J. Fluorine Chem., **107**, 199 (2001).