

プラズマを応用した 高分子の表面改質

1. はじめに

近年、高分子材料表面に接着性、耐磨耗性、帯電性、防曇性、撥水性、生体適合性などの特長を付与することが強く望まれており、高分子の表面改質法に関する研究が数多くなされている。例えばポリオレフィン系高分子の表面処理法としては、Table 1 のような方法が知られている。¹⁾

プラズマ処理法の特長としては、

- 1) ごく表面のみの改質であり高分子のバルク特性に影響しないこと、
- 2) 低温プラズマを利用した処理のため、金属等に比べ耐熱性の低い高分子の改質に適していること、
- 3) 従来にない新しい構造と特性を持つ表面が創製できること、
- 4) 反応系がドライプロセスのためクリーンかつ省エ

ネルギーなことなどがあげられる。

しかし、通常真空下で処理を行うことや反応制御が難しいなどの問題点もある。

プラズマ処理には、非重合性ガス (Ar, N₂, O₂など) を用いるプラズマ表面処理と有機モノマー(有機金属モノマー)を用いて材料表面を高分子薄膜でコーティング処理するプラズマ重合がある。両者を Table 2 に比較する。²⁾

プラズマ処理の効果は、He, Ar などの非反応性ガスによる表面架橋層の形成、N₂, O₂ などの反応性ガスによる官能基の導入、Ar, O₂ ガスによる表面エッチングなどがある。

プラズマ表面処理の応用としては、親水性の向上により生体適合性、接着性や染色性を高めることやフッ素ガスを用いて撥水性を持たすなど親・疎水性に関連したものが多 (Table 3)。

目 次	次
1. はじめに.....	1
2. プラズマ重合処理法による高分子の表面改質.....	3
3. ブタジエン / 酸素混合ガスのプラズマ重合.....	3
3-1. 反応試薬.....	4
3-2. プラズマ重合装置と成膜法.....	4
3-3. 生成した薄膜の評価方法.....	5
3-4. 結果および考察.....	5
4. ブタジエン / 炭酸ガス混合ガスの プラズマ重合.....	7
5. ブタジエン / 窒素混合ガスのプラズマ重合.....	9
6. おわりに.....	10
文献	10

Table 1. ポリオレフィン系樹脂の表面改質法

分類	処 理 法	実 用 例	長 所	短 所
湿式処理	クロム酸で代表される酸化性化合物による浸漬処理	重クロム酸カリ 75部 濃硫酸 500部 水 200部 70 浸漬 15 秒間	形状を問わず 均一処理可能	化合物の残存 公害
	塩素化 PO、エチレン酢ビ共重合体等のプライマー処理	数社より市販	簡便、安価	密着の耐熱性悪 密着の耐溶剤性悪
	ハロゲン化炭化水素系溶剤による粗面化浸漬処理	三塩化エチレン 60 浸漬 30 秒間	簡便、安価	効果は少ない
	グラフト反応や共重合反応処理	PO 鎖へ、極性化合物を化学的に導入	効果大	コスト高
乾式処理	コロナ放電処理	空気または酸素下常圧でコロナ放電	ガス炎処理より効果大	複雑な形状の処理は難
	オゾン処理	UV 照射(250nm)と併用する	効果大	オゾンによる環境汚染
	プラズマ放電処理	真空下でプラズマ放電	効果大	大物の処理は難 連続生産難
	UV、電子線によるラジカル活性化処理	UV (340nm) 又はガンマ線処理	EPDM 等で効果大	電子線照射は特殊装置要
	火炎による酸化処理	1500 付近の酸化炎で数秒間	簡便、安価	均一処理が難

Table 2. 高分子の表面改質におけるプラズマ重合とプラズマ表面処理の比較

	プラズマ重合	プラズマ表面処理
表面の性質 改質の程度 界面での付着性		
安定性 耐水、耐溶媒性 耐酸、耐アルカリ性 耐久性	~	~
処理のコントロール 処理条件の制御 反応系内の汚染	x	

Table 3. プラズマ処理による高分子材料の接着性改善²⁾

単位 (psi)

材 料	未 処 理	He プラズマ処理		O ₂ プラズマ処理		N ₂ プラズマ処理
	372	30s	300min	30s	30min	
低 密 度 ポ リ エ チ レ ン	372	1250	1324	1446	1446	1401
高 密 度 ポ リ エ チ レ ン	315	924	3125	1984	2436	3500
ポ リ プ ロ ピ レ ン	370	450	200	1870	3080	633
ポ リ ス チ レ ン	566	-	4015	-	3118	-
ナ イ ロ ン 6	846	1220	3956	1624	3490	-
ポ リ エ チ レ ン テ レ フ タ レ ー ト	530	-	1660	-	1212	-
ポ リ ふ っ 化 ビ ニ ル	278	1290	1200	1370	1280	-
セ ル ロ ー ス ア セ テ ー ト ブ チ レ ー ト	655	1250	2516	1126	1380	-
ポ リ カ ー ボ ネ ー ト	410	660	840	800	928	-
ポ リ オ キ シ メ チ レ ン	118	186	236	-	258	-

プラズマ処理条件：13.56MHz、50W、0.3mmHg ガス流量：20ml/min

2. プラズマ重合処理による高分子の表面改質

プラズマ表面処理では、処理ガスに限られるため表面の化学構造を極端に変えることはできず、バルクと全く異なった化学的、物理的性質を持つ改質面を得ることは期待できない。

一方、低温プラズマ中での有機化合物の重合プロセスは従来の化学的重合法とは異なり、その重合モノマーを原理的にはどのような有機化合物（例えば、エタンやベンゼン）にでも、求めることができるという特長や得られた有機薄膜が高度に架橋した構造を有しているというメリットにより、重合

膜の特長を生かした機能性材料の応用展開が期待されている。

また、有機化合物のプラズマ重合は、ピンホールフリーの均質な有機薄膜の作製や高分子表面の改質等に利用されているほか、センサー、半導体等の電気特性を有した機能性有機薄膜の研究が盛んである。³⁻⁵⁾

ここでは、高分子化合物の表面処理法について著者らの研究例を中心に述べる。

3. ブタジエン / 酸素混合ガスのプラズマ重合

プラズマ重合は反応容器中の電子温度が数万度と高いなど苛酷な反応であり（Fig.1）重合モノマー中の官能基はプラズマ中で、破壊、分解、切断を受けるため、薄膜中に機能性を発現する官能基を導入することはなかなか困難である。

しかし、有機化合物のガスに加えて反応性ガスを導入することにより、薄膜中に種々の官能基の導入が可能となり、最近いくつかの報告がみられるようになってきた。⁶⁻⁹⁾

著者らは、酸素（ O_2 ）ガス導入下でブタジエンのプラ

プラズマとは

最近プラズマという言葉を目にする機会が多くなり、一般には核融合やプラズマ溶射などの「高温プラズマ」を連想することが多いと思いますが、高分子の表面改質や薄膜の作製エネルギー源として用いるプラズマは主にグロー放電によって得られる「低温プラズマ」であります。

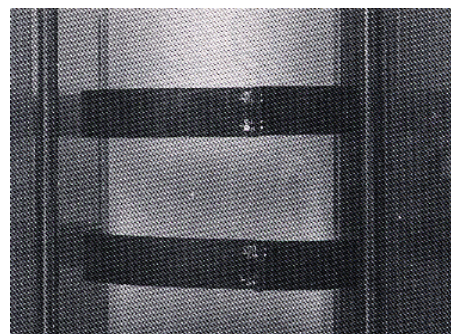
プラズマは、日常生活の中でもよくみられます。例えば、大気中の放電によって起こる稲妻や蛍光灯やネオンサインの中の気体はプラズマ状態になっています。また、宇宙空間もプラズマ状態であるといえます。

それではプラズマがどのような物であるかということ、プラズマは、固体、液体、気体の次に来る物質の第4の状態といわれるように、電気的に中性な電離気体で、その中には、電子、イオン、ラジカル、光子などの活性種が存在しており、これらが有機モノマーを高分子化する素になっております。いわば非常に活性のある気体であり、生命も原始大気組成の放電によりアミノ酸が発生し、生まれたと推測されております。

プラズマを発生させるには、両端に電極を持ったガラス管を用い、系内を真空ポンプにより $10^{-1} \sim 1$ Torr 以下に減圧し、電極に数百ボルトの電圧を印加すると赤橙色の光が発生します。電源には、直流のほか高周波やマイクロ波電源が用いられます。



高温プラズマ



低温プラズマ

ズマ重合を行い、生成した薄膜の構造と機能性について詳細に検討した。¹⁰⁾

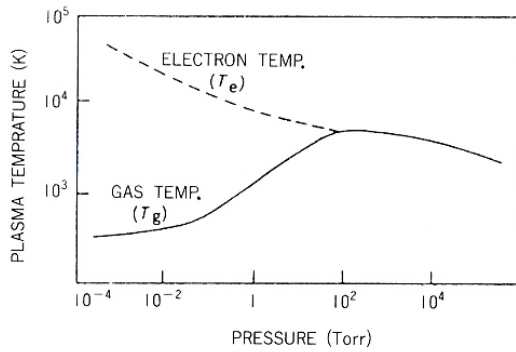


Fig. 1. Gas pressure and plasma temperature.

3 - 1 . 反応試薬

1, 3 - ブタジエン (東京化成工業 (株))、酸素、アルゴンおよび炭酸ガス ((株) 鈴木商館) は、市販品をそのまま用いた。

3 - 2 . プラズマ重合装置と成膜法

プラズマ重合装置¹¹⁾としては、Fig.2 のような直径が 50mm のパイレックスガラス製の円筒型反応管を用い、商用電源をネオンサイントランスにより増幅させプラズマを発生させた。プラズマ出力は 6 KV で行い、反応管内は油回転ポンプにより減圧し、1, 3 - ブタジエンガスと O₂ ガスとを所定の混合比になるようマスフローコントローラーにより制御しながら反応管に導入した。総ガス流量を 0.9 ~ 2.2 sccm とし、系内の真空度を 0.2 ~ 0.5 Torr の範囲で制御した。プラズマによる加熱をおさえるため風冷し、系内の温度を 40 以下にした。

基板は目的により、スライドガラス、PTFE (テフロン) や KBr 板を用い、予め洗浄してからアルゴンエッチングを行い、基板表面に吸着しているガスや汚染物質を除去した。

プラズマの発生源として高周波電源 (13.56MHz) を用いて同様の実験を行ったが、O₂ 混合比の増加に伴いエッチングが主となり、製膜性に劣るため本研究では商用電源を用いてプラズマを発生させた。

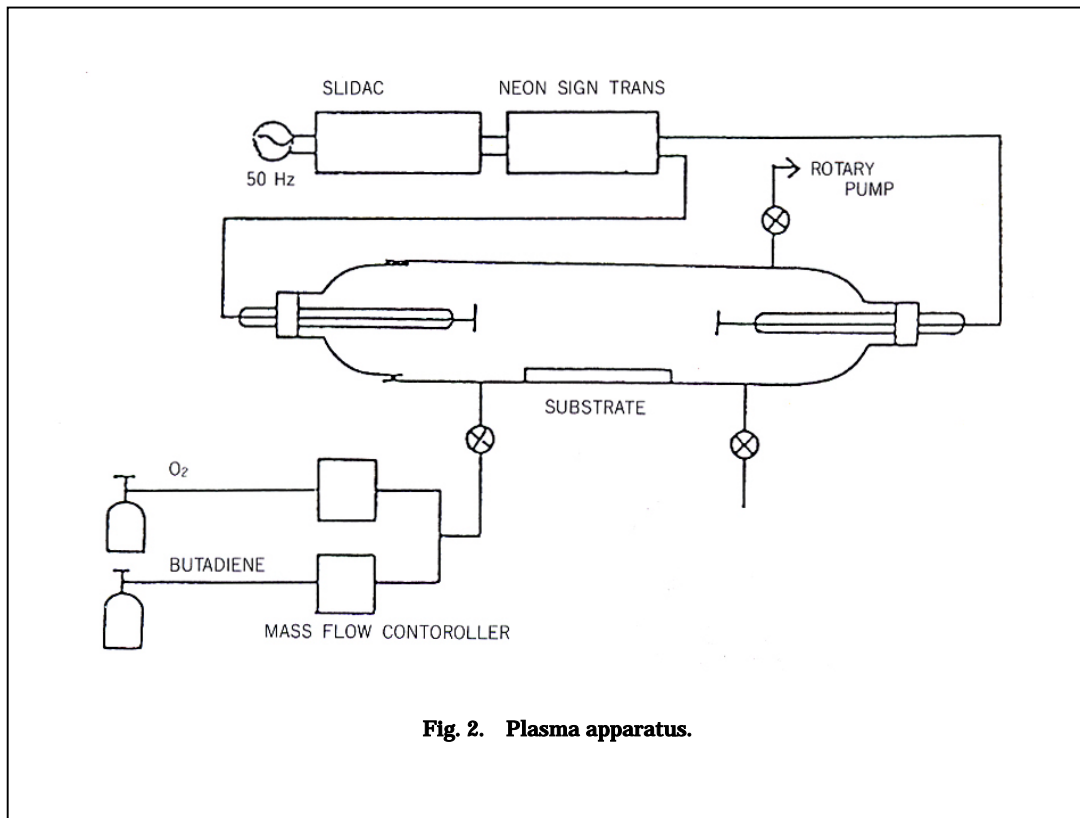


Fig. 2. Plasma apparatus.

3 - 3 . 生成した薄膜の評価方法

- 1) 生成した薄膜の構造は、つぎの分析機器を用いて行った。
X線光電子分光スペクトル(XPS)は島津製作所製・X線光電子分光分析装置・ESCA750、赤外分光スペクトル(FT-IR)はNicolet社製・DX50を使用した。
- 2) 誘導体法による官能基の定量：無水トリフルオロ酢酸・ベンゼン・ピリジン混合溶液中に、ガラス基板上に種々の混合比で作製したブタジエン-O₂プラズマ重合膜を1.5時間浸漬させ反応させた。反応後、基板をベンゼンで洗浄し、ソックスレー抽出器によりエチルエーテルを用いて12時間洗浄し、乾燥後、XPSにより定量を行った。¹²⁾
- 3) 接触角は生成した薄膜上に水滴を一滴下し、協和科学社製・接触角計CA-Dを用いて測定した。
- 4) ガラス基板上に作製した薄膜のガラス基板との密着性は、JIS K 5400 に準じ基盤目試験により評価した。基盤目試験とは、生成した薄膜にカッターにより縦横11本の切れ込みを1mm間隔に引き100個のます目を作り、その上から粘着テープを圧着し、引き剥すことにより剥がれなかったます目の数により膜の密着性をみる試験である。
- 5) 接着試験は、JIS K 6850 に準じ剪断接着力を測定した。接着剤として瞬間接着剤(ThreeBond1741)を用い、スチール(SPCC-SD)とプラズマ重合処理したPTFE基板をFig.3に示すように接着させ、24時間養生後、引っ張り試験機(TENSILON)により、剪断接着力を測定した。

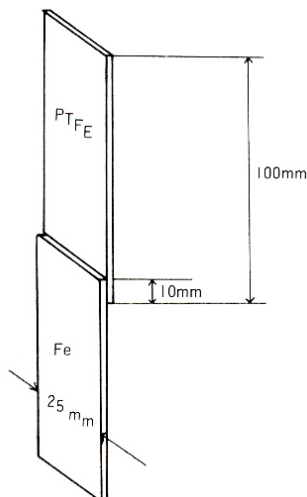


Fig. 3. Adhesion test by JIS K6850 method.

3 - 4 . 結果および考察

(1) ブタジエン-O₂プラズマ薄膜の化学構造

Fig.4 にブタジエン単独のプラズマ薄膜 (a) と、ブタジエン/O₂ガスの混合比1/10のブタジエン-O₂プラズマ薄膜 (b) のXPS スペクトルのC_{1s}ピークを示す。どちらの薄膜でも285eVの炭化水素の炭素のピークが大きくみられるが、O₂ガス導入下でのプラズマ重合膜は、さらにカルボニル基炭素やエーテル炭素(287eV)およびカルボキシル基炭素(289eV)のピークが顕著にみられ、O₂が反応して薄膜中に官能基を生成していることがわかる。ブタジエン単独薄膜に僅かにみられる酸素を含むピーク(287eVと289eV)は、反応系内に微量に残存していた酸素が反応したか、薄膜作製後に、大気下で酸素と反応したものとと思われる。

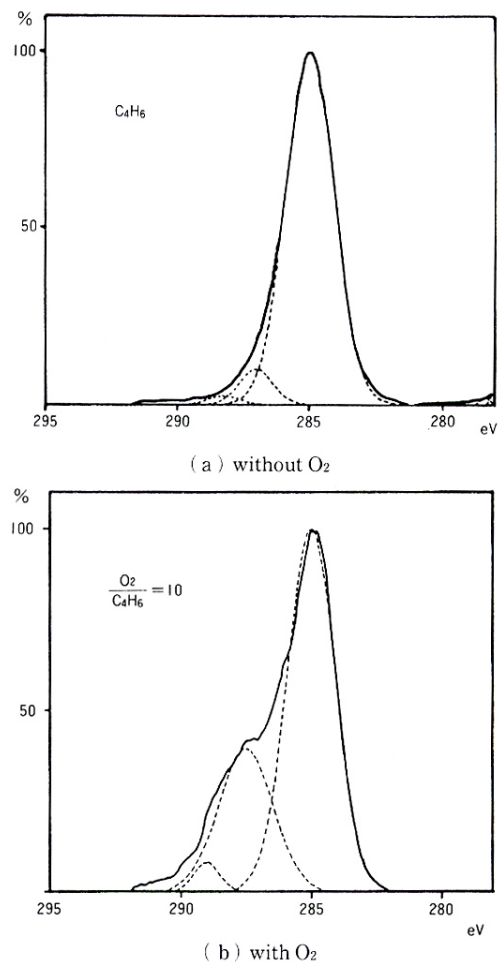


Fig. 4. XPS spectra of butadiene -- O₂ thin films.

ブタジエン - O₂ プラズマ薄膜の IR スペクトルを Fig.5 (a) に示す。生成した薄膜の構造中にカルボニル基 (1715cm⁻¹) やカルボキシル基 (1680~1710cm⁻¹) を含有していることが確認される。また、高分子材料の酸素プラズマ処理による表面改質の際に現れる 3200~3500cm⁻¹ の水酸基による吸収はほとんど見られなかった。

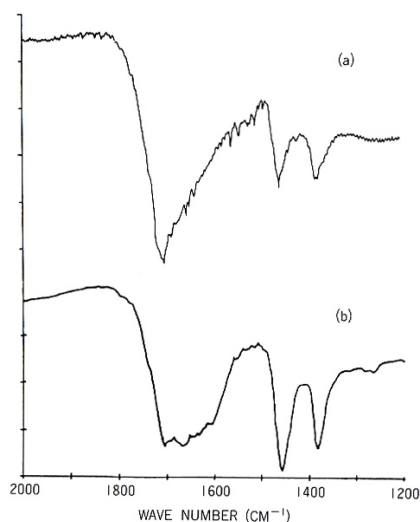


Fig. 5. FT-IR spectra of the plasma polymerized thin films. (a),butadiene-O₂ thin film; (b),butadiene-CO₂ thin film.

このカルボキシル基の定量法として、誘導体法により検討した。その結果を Table 4 に示す。誘導体法とは薄膜中の官能基を F や Br 元素を含む化合物と反応させた後、XPS スペクトルから F や Br を定量してカルボキシル基の量を推定する方法である。ここでは、生成した薄膜と無水トリフルオロ酢酸とを反応させた。この場合、カルボキシル基だけではなく水酸基とも反応するが、IR スペクトルの結果より薄膜中には水酸基はほとんど含まれていないことから、Table 4 の値はほぼカルボキシル基含量と見なすことができる。

Table 4. Amount of carboxyl group in butadiene-O₂ thin film determined by derivatization method. a)

O ₂ /butadiene ratio	Carboxyl group ^{b)}
1.0	4.0
5.0	5.8

a) Treated by (CF₃CO)₂O

b) The atomic ratio of the carbon atoms of the carboxyl group to total carbon atoms in the film.

(2) ブタジエン - O₂ 薄膜のぬれ特性

水との接触角を測定することによりブタジエン - O₂ プラズマ薄膜表面の親水性を評価した。Table 5 に示すようにブタジエンの流量を一定にして、O₂ ガスの流量を増加させると、生成した薄膜の水との接触角は小さくなる。すなわち、水とのぬれ性が良くなり、薄膜中に親水性基が増加していることがわかった。これは、O₂ 流量が増加するに従い薄膜中のカルボニル基やカルボキシル基など酸素を含む官能基の含有量が増加することと一致する。

また、プラズマ薄膜とガラス基板の密着性はブタジエン単独のプラズマ薄膜の場合には剥離が見られ、密着性はそれほど良くない。しかし、ブタジエン - O₂ プラズマ薄膜の場合には剥離が全く見られず、プラズマ中に O₂ ガスを少量導入することにより密着性が向上することがわかる。

(3) ブタジエン - O₂ 薄膜の接着性と持続性

このようにブタジエン - O₂ プラズマ薄膜はブタジエン / O₂ ガスの混合比を変化させることにより、膜表面の親水性を容易に制御することができるので、このブタジエン - O₂ 薄膜を高分子材料上に作製して、高分子の表面改質としての応用を試みた。

PTFE (テフロン) は接着性の低い材料であるが、PTFE 上に種々の条件下でブタジエン - O₂ 薄膜を作製して、異材質との接着性を検討した。結果を Table 6 に示す。無処理のブランクサンプルに比べ、プラズマ重合処理のサンプルはいずれも接着力が向上している。また、この結果は PTFE の接着力向上に用いられるプライマー処理した場合よりもかなり優れた値を示している。

高分子の表面改質としては、先に述べた Ar や O₂ ガスによるプラズマ処理が行われているが、プラズマ処理後時間が経つにつれて、表面のぬれ性が低下することが知られている。

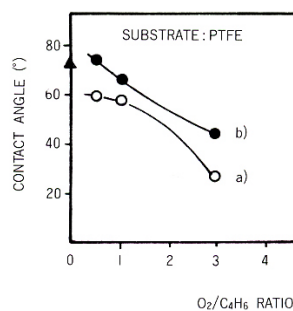


Fig. 6. Time dependences of contact angle of the plasma polymerized butadiene-O₂ thin film. a), immediately after plasma polymerization; b), after 2 months.

これは経時により表面の親水性基が分子内で回転することにより、高分子材料内に取り込まれるからである。それに比べプラズマ重合薄膜では高度に架橋した重合膜が、表面に生成した親水基のバルク内への移行を妨げるため、持続性が期待される。(Fig.6)。

薄膜表面の親水性が低い場合には、2 ヶ月ほどで未処理の場合とほとんど変わらなくなってしまうが、表面の親水性が高い薄膜は2 ヶ月後でもほぼその親水性を維持している。⁹⁾

以上のことによりブタジエンに酸素ガスを混合してプラズマ重合することにより薄膜中にカルボニル基、カルボキシル基等の官能基が導入されることを明かにした。

ブタジエン - O₂ プラズマ重合薄膜は、ブタジエン / O₂ ガスの混合比を変化させることにより、薄膜表面の親水性を容易に制御することができる。また、このブタジエン - O₂ プラズマ重合薄膜は、アルゴンや酸素プラズマ処理と比較してその機能が持続することがわかった。

Table 5. Effects of oxygen gas on the wettability and adhesion properties of butadiene-O₂ thin film.^{a)}

O ₂ /butadiene ratio	Contact angle (°)	Cross cut (X/100)
0	75	88
0.5	69	100
1.0	72	100
2.0	63	100
3.0	47	100
5.0	33	100
7.0	7	100
10	5	100

a) The wettability of the thin film was estimated by the contact angle with water. The adhesion property of the thin film with glass substrate was measured by cross cut test.

Table 6. The effect of coating by butadiene-O₂ film on the shear stress of PTFE joined at a steel by adhesives.^{a)}

O ₂ flow rate (sccm)	Shear strength (kgf/cm ²)
0.5	19.7
1.0	20.1
2.0	17.8
Untreated PTFE	10.1
Primer treatment	14.9

a) Butadiene: 1.0sccm.

4 . ブタジエン / 炭酸ガス混合ガスのプラズマ重合

カルボン酸誘導体をプラズマ中で重合させるとカルボキシル基がかなり減少するが、CO₂を導入することによりカルボキシル基の減少量が抑えられる。ここでは、カルボキシル基を含まない有機化合物(1, 3 - ブタジエン)をCO₂存在下でプラズマ重合させた有機薄膜について検討する。

有機薄膜は前述のブタジエン - O₂ 薄膜と同様の重合装置を用いて作製した。得られた薄膜のXPS スペクトルの結果から、1, 3 - ブタジエン単独のプラズマ重合では持ち得ないカルボニル基炭素やエーテル炭素(287eV)、カルボキシル基

炭素(289eV)の構造が認められた(Fig.7)。ブタジエンとCO₂およびブタジエンとO₂ガスを種々の混合比で作製した薄膜の285eVの炭化水素の炭素のピークと287eVのカルボニル基炭素のピーク面積の変化をFig.8に示す。CO₂、O₂ガス流量の増加に伴い酸素原子と結合した炭素のピーク面積比も増大することがわかる。

また、Fig.5(b)に示す IR スペクトルの結果より、カルボニル基およびカルボキシル基の存在が明かとなった。ブタジエン - O₂ 薄膜はカルボニル基含量が少なく、カルボキシル基に富んだ薄膜であることがわかる。

混合ガス中の CO₂ 比の増加につれてカルボニル基およびカルボキシル基の含有量も増加するが、CO₂ / ブタジエン比

が 1.1 / 0.5 以上でほぼ一定となっている。また、水とのぬれ性および基板との密着性は、CO₂ 比の増加に伴い良好となり、親水性基が増加しているためと思われる (Table 7)。¹³⁾

また、異材質 (PTFE / Fe) との接着性はブタジエン - O₂ 薄膜に比べ低い、プライマー処理とほぼ同等の値が得られた (Table 8)。

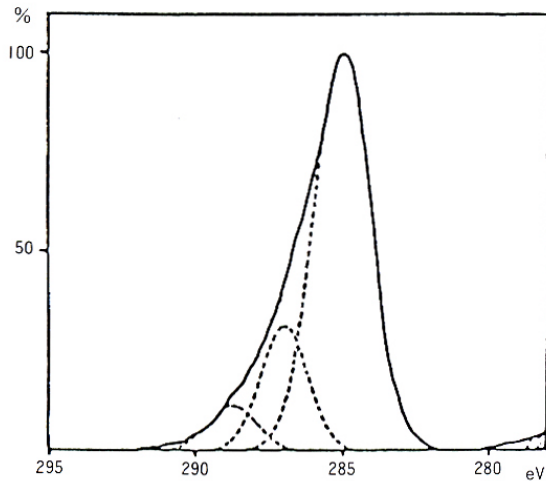


Fig.7. XPS spectra of butadiene-CO₂ thin film.

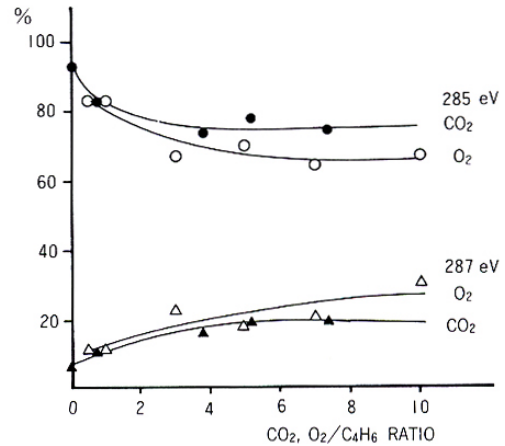


Fig.8. The variation of oxygen content in the thin films depending upon the difference of the gas mixture ratio at butadiene-CO₂ system or butadiene-O₂ system.

Table 7. Effects of oxygen gas on the wettability and adhesion properties of butadiene-CO₂ thin film.

CO ₂ /butadiene ratio	Contact angle (°)	Cross cut (X/100)
0	75	88
0.4	75	45
0.8	76	100
2.2	60	100
3.8	66	100
5.4	44	100
7.2	24	100

Table 8. The effect of coating by butadiene-CO₂ film on the shear stress of PTFE joined at a steel by adhesives. a)

CO ₂ flow rate (sccm)	Shear strength (kgf/cm ²)
0.5	11.0
1.1	14.7
1.9	15.2
Untreated PTFE	10.1
Primer treatment	14.9

a) Butadiene: 0.5sccm.

5 . ブタジエン / 窒素混合ガスのプラズマ重合

他の混合系と同様にブタジエン / N₂ 薄膜を作製した。得られた薄膜の FT - IR スペクトルの結果を Fig.9 に示す。生成した薄膜の構造中にアミノ基(3300cm⁻¹)やニトリル基(2200cm⁻¹)を含有していることが確認された。Table 9 に XPS スペクトルより求めた窒素と酸素の含有率を示す。N₂ 混合比の増加に伴い窒素含有量も増大する。基板との密着性および PE 上にコーティングし、スチールとの接着性を測定した結果を Table 10 に示す。無処理の場合に比べ 5 倍以上の強度を得た。¹⁴⁾

以上のように、有機化合物 / 反応性ガスの複合化膜を検討してきたが、接着という観点からは、Ar や O₂ ガスなどによるプラズマ処理の方が簡便であり、接着強度も高く実用的である。

しかし、プラズマ重合では原料ガスの組合せや混合比の変化により親・疎水性のコントロールや保存性が期待できるなどのメリットがあり、なお一層の研究が望まれる。

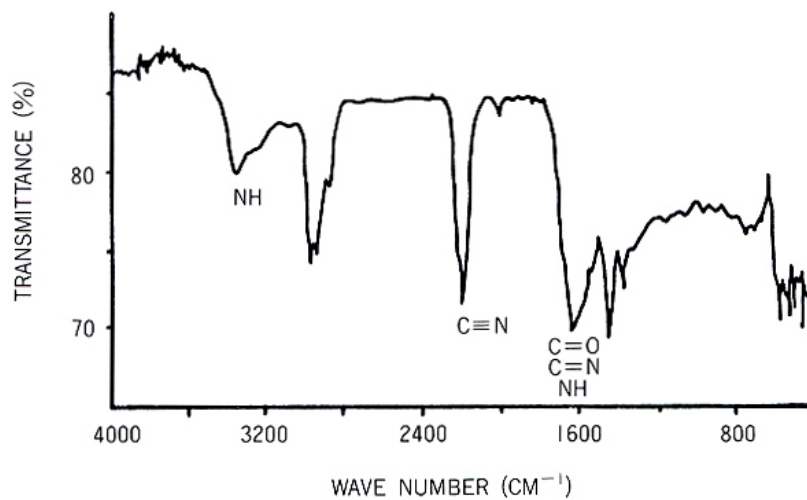


Fig. 9. FT-IR spectrum of the plasma polymerized butadiene-N₂ thin film.

Table 9. N/C and O/C ratios in the butadiene-N₂ thin film estimated by XPS spectra.

N ₂ /Butadiene ratio	N/C (%)	O/C (%)
0	0	6.4
1.0	7.4	17.2
2.0	17.5	9.5
3.0	16.0	12.8
4.0	25.3	14.8
5.0	27.2	13.3
10.0	24.3	12.9

Table 10. The effect of coating by butadiene-N₂ film on the shear stress of PE joined at a steel by adhesives. ^{a)}

N ₂ flow rate (sccm)	Contact angle (°)	Shear strength (kgf/cm ²)
0	85	45
0.5	73	53
1.0	78	53
2.0	64	53
Untreated PE	102	10

a) Butadiene: 1.0sccm.

6. おわりに

プラズマ重合の反応機構は複雑であり、未だ詳細には解明されていない。それ故、プラズマ重合の諸条件を制御することにより、重合膜の構造と機能性を設計することは、現在でもかなり難しい。

しかし、重合モノマーをどのような化合物にでも求めることができるなど興味ある分野であり、最近では、種々の機能性を有するプラズマ重合薄膜の研究が盛んであり、成書、総説、特許などが数多く報告されている。¹⁵⁻²⁰⁾

特に先端技術としては、気体分離膜やダイヤモンド薄膜、

さらには、金属との複合化、無機の反応性ガスとの複合化によりエレクトロニクスデバイスや生体適合性バイオマテリアルに関する研究などが行われており、今後の技術革新の担い手として、官・民・学を含めた総合的な研究により早期実用化が期待される。

最後に、本研究に当たりご助言、ご指導いただきました東洋大学工学部応用化学科山下忠孝教授ならびに吉田泰彦助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 橋本光由 塗装と塗料 9 (No339), 35(1985)
- 2) 明石和夫、服部秀三、松本 修編著「光・プラズマプロセス」日刊工業新聞社 191 - 210 (1986)
- 3) 長田義仁、水元 明、鶴田洋明、重厚淳考、山田 瑛 日 化誌 1987、(11)、2019
- 4) 吉田泰彦、柏木邦宏、村山洋一 日化誌 2023(1987)
- 5) 稲城訓宏、橋本行正 高分子論文集 43,711(1986)
- 6) 稲垣訓宏、松永昌幸、 公開特許・昭 61 - 246204.
- 7) 安田弘次、葉 雲雄、入山 裕 高分子 37,678(1988)
- 8) Y.Yoshida, T.Tsukamoto, K.Kashiwagi, Y.Murayama, 8th International Symposium on Plasma Chemistry (Tokyo),119 (1987).
- 9) 木村光夫、伊東徹男、柳原健児、新海正浩 公開特許・昭 60 - 163901.
- 10) 中川裕一、吉田泰彦、山下忠孝 高分子論文集 46(4), 209(1989)
- 11) 鯉沼秀臣、夏秋寛厚 現代化学 1985 (3), 28.
- 12) Everhart.D.S.,Reilley.C.N.,Anal.Chem.53,665(1981).
- 13) 中川裕一、邑田勝人、吉田泰彦、山下忠孝 第37回高分子学会年次大会予稿集 Vol.37,No2,149(1988).
- 14) Y.Yoshida, Y.Nakagawa, Proc.Jpn.Symp.Plasma Chem. Vol.2(1989) in press.
- 15) 足立吟也、柴山恭一、南努共編「先端材料における材料技術」 化学増刊 104 化学同人(1984).
- 16) 長田義仁編著「プラズマ重合」東京化学同人(1987).
- 17) 野村興雄編著「プラズマ化学」日本工業新聞社(1984).
- 18) 電子材料編集部編「超 LSI 時代のプラズマ化学」工業調査会(1983).
- 19) 吉田泰彦、柏木邦宏、村山洋一 化学と工業 34, 846 (1987).
- 20) 中川裕一、吉田泰彦、山下忠孝 高分子加工 37, 447 (1988).

研究所 機能材料研究部

中 川 裕 一

