

저압 및 대기압 플라즈마 처리를 통한 폴리카보네이트의 접촉각 변화특성 비교

원동수 · 김태경 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
(2009년 11월 9일 접수, 2009년 12월 1일 채택)

Effects of Low Pressure and Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Contact Angle of Polycarbonate Surface

Dong Su Won, Tea Kyung Kim, and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea
(Received November 9, 2009; Accepted December 1, 2009)

저압 플라즈마와 대기압 플라즈마를 사용하여 폴리카보네이트를 처리한 후 표면 개질 효과를 접촉각 측정을 통하여 비교 분석하였다. 플라즈마 처리 전의 폴리카보네이트의 탈이온수의 접촉각은 82.31°이었으나 플라즈마 처리 후의 최소 접촉각은 산소 분위기의 저압 플라즈마에서 9.17°의 최소 접촉각을 얻을 수 있었다. 플라즈마 방전 전력과 반응기체의 유량 증가에 따른 접촉각의 변화는 크지 않았으나 지속적으로 감소하는 특성을 보였다. 플라즈마 처리 후 경과시간에 따라 접촉각의 증가 현상을 보여 플라즈마 처리 후 후속 공정은 가급적 빨리 진행하는 것이 표면에너지 증가에 따른 효과를 이용하는 데 효율적이다. 표면 화학결합 분석에서 산소분위기의 플라즈마 처리는 표면에 상대적으로 많은 극성 작용기를 형성하였다. 전반적으로 폴리카보네이트의 표면 개질에서 저압 산소플라즈마를 사용하여 처리하는 것이 대기압 플라즈마보다 효과적으로 친수성 표면을 만들 수 있었다.

The effect of plasma treatment on surface characteristics of polycarbonate (PC) films was investigated using low pressure plasma and atmospheric pressure plasma with oxygen and argon. Untreated PC has a contact angle of 82.31° with de-ionized water which reduced to 9.17° as the lowest value after being treated with a low pressure plasma treatment with oxygen. Increase of delivered powers such as RF and AC with a high frequency and gas flow rates was not effective to reduce contact angles dramatically but gave the trend of reducing gradually. The surface of PC treated with plasma shows a low contact angle but the contact angle increases rapidly according to the exposure time in air ambient. Oxygen plasma was more effective to generate the polar functional group regardless of the type of plasma. Conclusively, a low plasma treatment with oxygen is more recommendable when the hydrophilic surface of PC is required.

Keywords: polycarbonate, plasma treatment, surface modification, contact angle

1. 서 론

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 응용성이 뛰어난 재료로 자동차의 전조등, 안경의 렌즈, 플라스틱 용기, 콤팩트 디스크 등 여러 분야에서 현재 많이 사용되고 있다. 그러나 낮은 경도와 낮은 내스크래치 성 그리고 자외선에 대한 열화 등은 폴리카보네이트의 사용에 대한 제한 요소가 되고 있어 이와 같은 단점을 보완하기 위한 여러 가지 표면 개질 방법들이 필요하다. 폴리카보네이트와 같은 고분자 재료의 기계적 기능 특성 향상에 대한 연구는 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리, 표면 박막코팅 및 커플링제 처리등과 같은 표면처리방법에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다[1-4]. 재료의 부식, 촉매반응, 마찰, 마모, 경도, 피로, 입자 혹은 전자기과의 방출 및 흡수와 같은 물리적, 화학적 반응은 기저물질(bulk)보다는 표

면 및 계면에서 일어나므로 표면 및 계면의 중요성이 오래 전부터 인식되어 왔다.

이와 같은 표면처리방법 중에 플라즈마 처리법은 저온 건식 방법으로 기저물질의 물성에는 영향 없이 반응이 표면 층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리된 표면을 안정하게 다룰 수 있음과 동시에 저온에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있어 표면처리의 폭 넓은 장점을 지니고 있다[5-8]. 그 중에 저압 플라즈마 처리는 표면 처리효과는 우수하나 진공장치를 필요로 하여 비교적 장치가 복잡하고 많은 비용을 수반하며 시료 크기에 따른 제한이 있다. 그러나 대기압 플라즈마 처리는 진공장치를 수반하지 않아 비교적 저렴하며 저압 용기에 따르는 시료처리 크기에 제한을 받지 않아 수월하게 고분자 표면 개질에 사용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 플라즈마 처리에 의한 고분자 재료 특히 폴리카보네이트에 대한 표면 개질 효과를 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마 방법을 각각 사용했을 때 나타나는 효과를 상호 비교하였다. 여러 공정 조건

[†] 교신저자(e-mail: wglee@kangwon.ac.kr)

으로 플라즈마 처리된 폴리카보네이트 시료는 표면 접촉각의 변화특성을 비교하였으며 X-ray photoemission spectroscopy (XPS)를 이용한 플라즈마-표면 간의 반응에 따른 화학결합 변화를 비교 분석하였다.

2. 실험

실험에 사용된 폴리카보네이트 시료는 1 mm 두께의 큰 원판을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 절단한 다음 표면 개질 공정에 영향을 줄 수 있는 유기물이나 이물질을 제거하기 위하여 초음파처리에서 증류수와 에틸알콜을 사용하여 10 min간 세정공정을 진행한 후에 건조시켜 사용하였다. 폴리카보네이트 표면개질에 사용된 플라즈마장치를 Figure 1에 나타내었다. 저압 플라즈마 처리장치는 Figure 1(a)에서와 같이 플라즈마 발생기는 외경 65 mm, 길이 555 mm, 두께 3 mm의 수평 석영관에 코일을 감아 RF를 인가하는 inductive couple plasma 방식을 사용하였다. 처리 기체로는 아르곤과 산소를 사용하였으며 시료처리는 150 W와 400 mTorr의 조건에서 처리기체의 유량을 20~60 sccm 범위에서 주입하며 처리시간도 변경시키며 실험을 하였다. 한편 대기압 플라즈마는 Figure 1(b)와 같이 dielectric barrier discharge (DBD)형의 플라즈마 토치였다. AC 고전압(최대 power 2 kW, 최대 인가전압 15 kV, 출력 주파수 30 kHz)이 인가되는 전극은 스테인스틸로 외경이 12 mm이고 유전체로 외경이 20 mm이고 두께가 2 mm인 알루미늄 판을 사용하였다. 접지전극은 그물 형태의 스테인스틸로 유전체 관의 외부에 감겼다. 공정조건으로 반응기체인 아르곤과 산소를 각각 5 slm, 인가 전력을 60 W 그리고 시료의 위치는 플라즈마 장치로부터 3 mm에 위치시켰다.

플라즈마 처리를 통한 폴리카보네이트의 표면특성 변화를 분석하기 위하여 Figure 2와 같이 구성된 자체 제작 접촉각 측정기로 0.025 mL의 탈이온수 물방울에 대한 표면 접촉각을 측정하였다. 이때의 조건은 60%의 상대습도와 20 °C를 유지하였다. 플라즈마 처리 전후의 폴리카보네이트의 표면 화학결합 성질의 변화를 측정하기 위하여 XPS (VG Multilab)를 사용하였다. XPS는 1253.6 eV의 Mg-Ka로 15 eV와 300 W의 조건에서 분석되었다. 플라즈마 처리에 따른 표면의 거칠기 변화는 atomic force microscopy (AFM, Nano Scope, Multi-mode)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 방전에 의한 기체 반응종의 형성은 고분자 재료의 표면층과의 반응이나 에너지 전달을 통한 구성원소 결합의 끊음을 통하여 친수성을 높이는 것으로 보고되어 있다[5,9]. 따라서 친수성으로의 표면 개질 기능 변화를 확인 할 수 있는 물리적 척도로서 접촉각을 측정하는 것이 고분자 표면 개질 효과를 분석하는 데 상당히 효과적이다. 접촉각 측정 시 표면 에너지가 클수록 더욱 낮은 접촉각을 가지게 되고 친수성 즉 hydrophilicity 향상의 지표가 된다. 이점을 고려해 플라즈마 처리시간, 가스의 유량 및 방전 전력과 처리 후 공기 중에 방치된 시간에 의한 폴리카보네이트의 접촉각 변화를 저압과 대기압 플라즈마에 대한 비교를 통하여 고찰하였다.

3.1. 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 변화 비교

저압 플라즈마와 대기압 플라즈마의 처리 시간에 따른 접촉각 변화를 측정하여 Figure 3에 비교하였다. 처리 조건은 저압 플라즈마의 경우 압력, 공급전력, 산소와 아르곤 기체의 유량을 각각 400 mTorr,

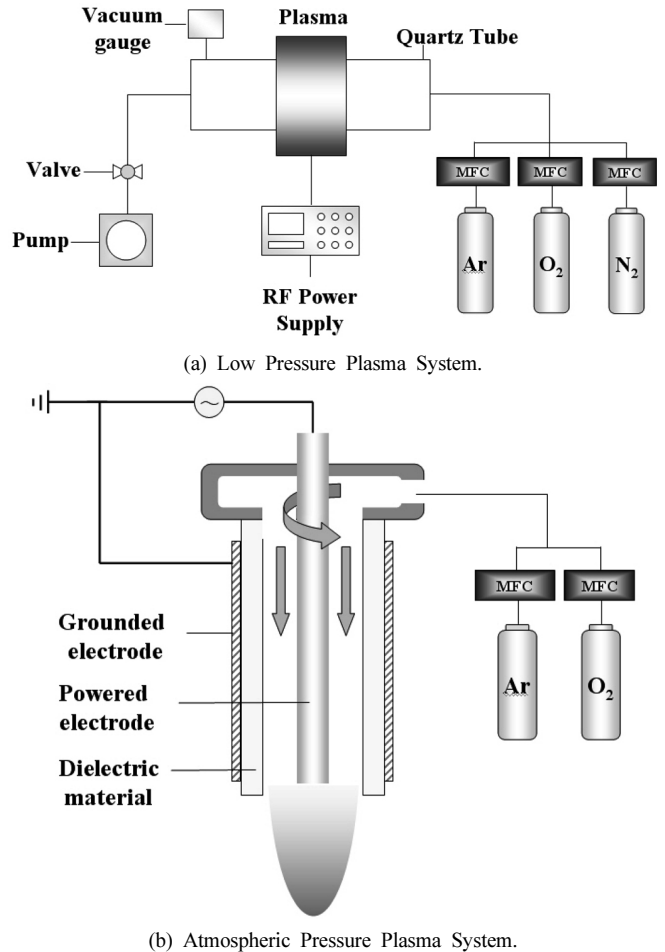


Figure 1. Schematic diagram of plasma system: (a) low pressure plasma, (b) atmospheric pressure plasma.

150 W, 40 sccm으로 고정하였으며, 대기압 플라즈마의 경우는 60 W, 5 slm으로 고정하였다. 처리 전 폴리카보네이트의 탈이온수와 접촉각이 82.31°이었다. 각각의 플라즈마 방식으로 처리 시간에 따른 접촉각을 분석한 결과 저압 플라즈마의 경우 20 s 처리 후에 급격한 접촉각의 감소를 보여 20° 정도였으며, 산소 분위기에서의 처리가 접촉각의 저하를 더 가져오는 것으로 분석되었다. 산소와 아르곤 분위기의 저압 플라즈마로 10 min 처리 후에 접촉각이 각각 9.17°와 13.04°로 최저치를 보였다. 대기압 플라즈마의 경우는 산소와 아르곤 분위기에서 접촉각 변화가 2 min 처리 시간 이하에서는 뚜렷한 차이를 보였다. 산소 분위기의 경우는 1 min 처리까지는 접촉각에 변화가 없었으며 1 min 처리에 37.16°였다. 이는 저압 플라즈마와 비교하여 2배 이상의 접촉각 크기를 나타내었다. 그러나 아르곤 분위기에서는 20 s 처리에서도 접촉각의 감소를 보여 주었으며 처리시간에 따라 서서히 감소하는 경향성을 보였다. 10 min 처리 후에는 산소와 아르곤 분위기에서 접촉각이 각각 24.62°, 27.08°로 나타났다. 전체적으로 동일 시간의 처리에서 저압 플라즈마 처리가 폴리카보네이트의 접촉각을 크게 감소시켜 표면 접촉성 향상에 더 효과적이며, 또한 같은 공정 조건이라면 아르곤보다 산소 분위기의 저압 플라즈마 처리가 접촉각 감소에 다소 효과적임을 알 수 있었다.

Figure 4는 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마 처리 시간에 따른 폴리카보네이트의 표면 거칠기의 변화를 AFM으로 분석한 결과이다. 고

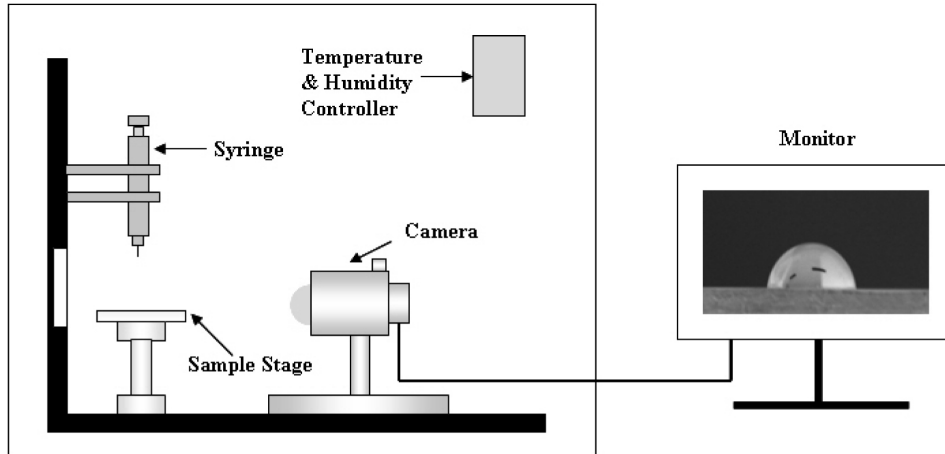


Figure 2. Schematic diagram of home-made system for contact angle measurement.

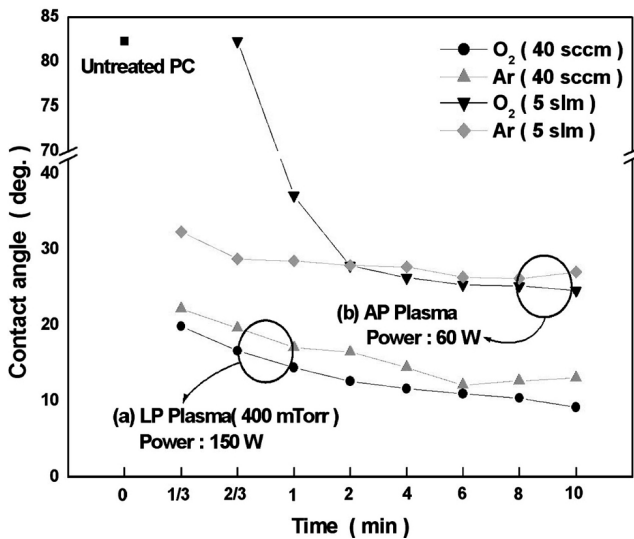


Figure 3. Variation of contact angle of de-ionized water on polycarbonate after treating different process times with low and atmospheric pressure plasma.

분자 재료의 표면 개질에 있어 표면 거칠기의 변화는 표면의 젖음성 향상과 밀접한 연관성을 가지므로 분석되어야 할 물성인자들 중의 하나이다. 처리 조건은 Figure 3과 같으며 폴라카보네이트 시료의 표면 거칠기는 플라즈마 처리 전에 0.933 nm이었다. 저압 플라즈마 처리의 경우 산소 분위기에서의 표면 거칠기 증가가 아르곤 분위기에 비하여 크게 증가하여 10 min 후 7.976 nm로 아르곤의 2.567 nm 보다 크게 증가함을 알 수 있다. 대기압 플라즈마의 경우는 처리 시간 증가에 따라 표면 거칠기의 단조 증가를 보이나 플라즈마 기체 분위기에 따른 차이를 보이지는 않았다. 표면 거칠기는 저압 플라즈마에서 처리 시간에 따라 대기압 플라즈마보다 커짐을 보인다. Figure 3의 결과의 비교에서 표면 거칠기의 증가와 접촉각의 증가가 밀접한 연관성이 있다는 결과와 일치하며 산소 분위기의 처리가 산소 활성종의 표면 산화 처리 효과에 의해 표면 거칠기의 증가에 기여하며 전체적으로 접촉각 감소에 더욱 효과적임을 알 수 있다[10].

3.2. 플라즈마 방전 전력과 기체의 유량에 따른 접촉각 변화 비교

Figure 5는 플라즈마에 인가되는 방전 전력의 변화에 따른 접촉각

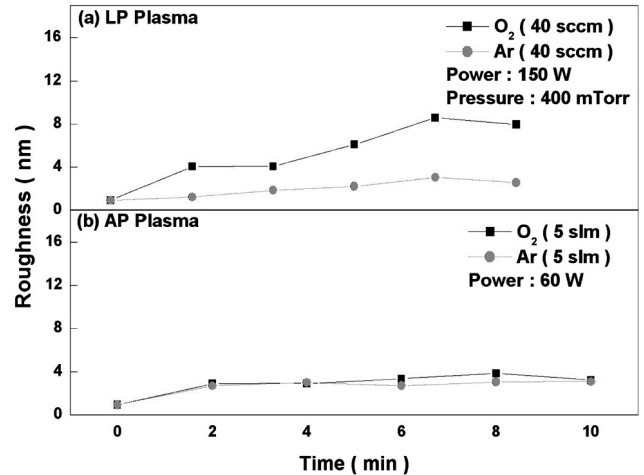


Figure 4. Comparison of surface roughness (RMS) of polycarbonate treated with (a) low pressure plasma and (b) atmospheric pressure plasma.

변화를 나타내었다. 저압 플라즈마의 경우 산소와 아르곤을 반응 기체로 하여 처리 조건을 400 mTorr, 30 sec, 40 sccm으로 고정한 후 RF power를 50 W에서 200 W로 증가시키며 표면 처리를 하였으며 대기압 플라즈마의 경우는 2 min, 5 slm으로 고정하고 AC power를 20 W에서 60 W로 증가시켜 표면 처리를 하였다. 일반적으로 방전 전력의 증가는 플라즈마 내의 활성 반응종의 반응성을 향상시켜 고분자 표면과의 반응 확률 및 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다[11]. Figure 5와 같이 방전 전력의 증가에 따라 접촉각이 감소하는 특성은 저압 및 대기압 플라즈마에서 공통적으로 보이나 예상과 달리 방전 전력의 증가에 따른 접촉각의 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

Figure 6은 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마 처리 시 반응 기체의 유량이 접촉각에 미치는 영향을 나타내었다. 저압 플라즈마 처리 조건은 400 mTorr, 30 sec, 150 W으로 고정하고, 대기압 플라즈마는 2 min, 60 W로 공정 조건을 고정하였다. 저압 플라즈마는 산소와 아르곤을 각각 20 sccm에서 60 sccm으로 20 sccm씩 증가시켰고, 대기압 플라즈마는 1 slm에서 5 slm까지 2 slm씩 증가시켰다. 각각의 플라즈마 처리 결과 기체 유량에 따른 접촉각의 변화는 크게 없었지만 대기압 플라즈마의 산소 분위기에서는 접촉각의 감소 경향이 큼 보였다. 본 연구를 통하여 산소 분위기에서의 대기압 플라즈마 방전 현상의

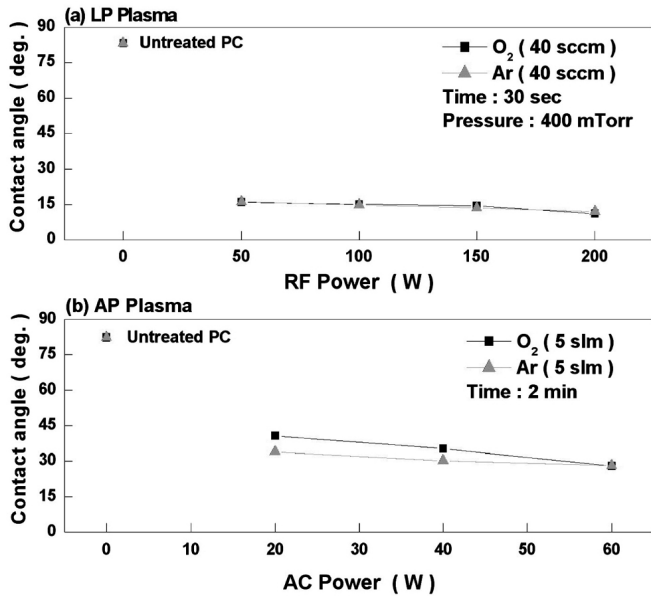


Figure 5. Comparison of contact angle of de-ionized water on polycarbonate after plasma treatment in (a) low pressure plasma and (b) atmospheric pressure plasma with different delivery power.

관찰에서 상대적으로 다른 가스를 사용할 때 보다 플라즈마 방전발광이 약하게 발생된다. 이것이 산소의 유량이 1~2 slm일 경우 폴리카보네이트 표면 개질에 영향이 미약한 결과를 가져와 접촉각이 상대적으로 커짐을 보이나 유량이 증가 할수록 발생하는 방전 효과가 증가되어 접촉각 감소에 미치는 영향이 커지는 것으로 생각된다.

3.3. 플라즈마 처리 후 대기 노출시간에 따른 접촉각 변화 비교

Figure 7은 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마로 폴리카보네이트 표면을 처리한 후 대기 중에 노출하여 24 h 마다 표면의 접촉각을 측정하여 비교 분석한 결과이다. 처리 조건은 Figure 3과 동일하며 처리 시간은 2 min이었다. 플라즈마로 처리된 고분자 시료의 표면은 주변의 환경과 온도 등 여러 가지의 변수에 따라 표면의 관능기에 변화가 생긴다. 고분자 사슬은 내부보다 표면에서 더 큰 이동성을 가져 극성 작용기는 표면 안쪽으로 재배치되고 낮은 분자량을 갖는 것들은 결합 에너지가 줄어드는 표면에 재 배열하는 특성을 보인다[12]. 본 연구 결과에서 표면의 접촉각 변화는 저압 및 대기압 플라즈마 처리에 상관없이 시간이 지남에 따라 접촉각의 증가가 있음을 보여 준다. 증가 속도는 초기 몇 일 동안은 빨리 증가하나 시간이 지남에 따라 증가 속도가 줄어들었다. 결과적으로 일정 시간이 경과하면 대기 중에서의 접촉각이 초기의 비 처리 상태의 폴리카보네이트에 근접할 것으로 예측된다. 6일 경과 후에는 대기압 플라즈마 처리된 시편의 접촉각은 61° 정도로, 저압 플라즈마의 경우는 50.7°까지 증가하였다. 이와 같은 노출에 따른 접촉각 증가는 시료 표면에 도입된 불안정한 라디칼이 대기 중 CO₂의 흡착 및 탄소와의 재 결합에 의한 것이라 사료된다[13].

3.4. 플라즈마 처리에 따른 표면 화학결합특성 비교

일반적으로 플라즈마 표면 개질된 고분자 표면은 플라즈마에 의해 활성화된 반응기가 고분자 표면과의 재배열과 재결합을 통하여 친수성 작용기의 생성을 증가시켜 표면에너지를 증가를 가져오게 된다. 특히 산소의 경우는 카르보닐(-C=H), 카르복실(-COOH), 알데하이드(-CHO) 그룹 등 산소 극성 작용기를 생성하여 다른 물질과의 접촉력

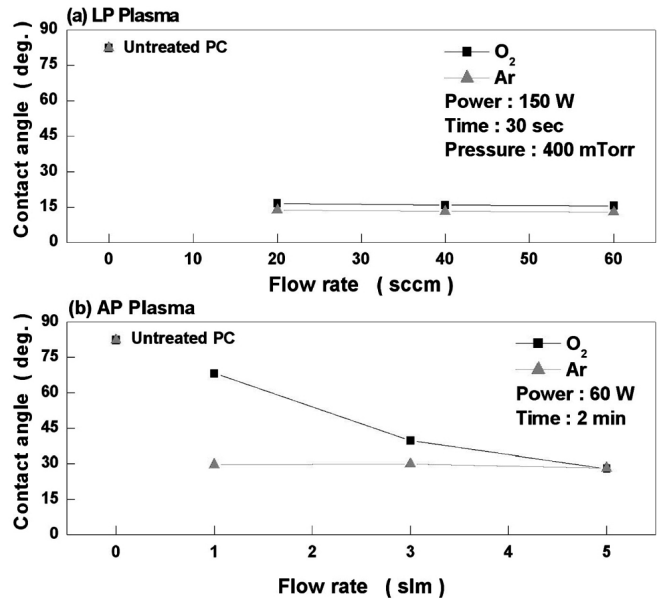


Figure 6. Comparison of contact angle of de-ionized water on polycarbonate after plasma treatment in (a) low pressure plasma and (b) atmospheric pressure plasma with different gas flow rate.

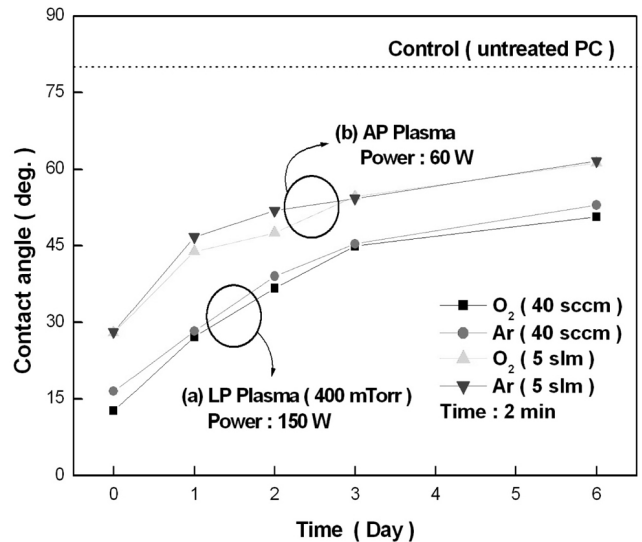


Figure 7. Effect of exposure time after plasma treatment in the air on the variation of contact angle. (a) Low pressure plasma and (b) atmospheric pressure plasma.

을 향상시킨다[14].

Figure 8은 플라즈마 처리 전후의 폴리카보네이트 표면의 화학적 결합형태를 XPS로 분석한 결과를 나타내었다. XPS 데이터를 바탕으로 C1s 스펙트럼으로부터 화학 조성 분석을 하였고, 결합에너지에서의 면적에 대한 %기여도를 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 처리되지 않은 폴리카보네이트 시편의 C1s 스펙트럼에서 특성 피크로 C-C/C-H (285.0 eV), C-OH (286.5 eV) [15]를 선택하고 각 피크의 면적에 대한 %기여도를 계산한 결과 각각 85.94%와 14.5%이었다. 친수성 특성을 나타내는 C-OH 특성값은 저압 및 대기압 플라즈마 처리 후에 기준치보다 모두 높게 측정되어 극성 작용기가 새롭게 형성된 표면을 구성하고 있음을 보여 주었다. 특히 산소분위기의 저압 플라즈마 처리를

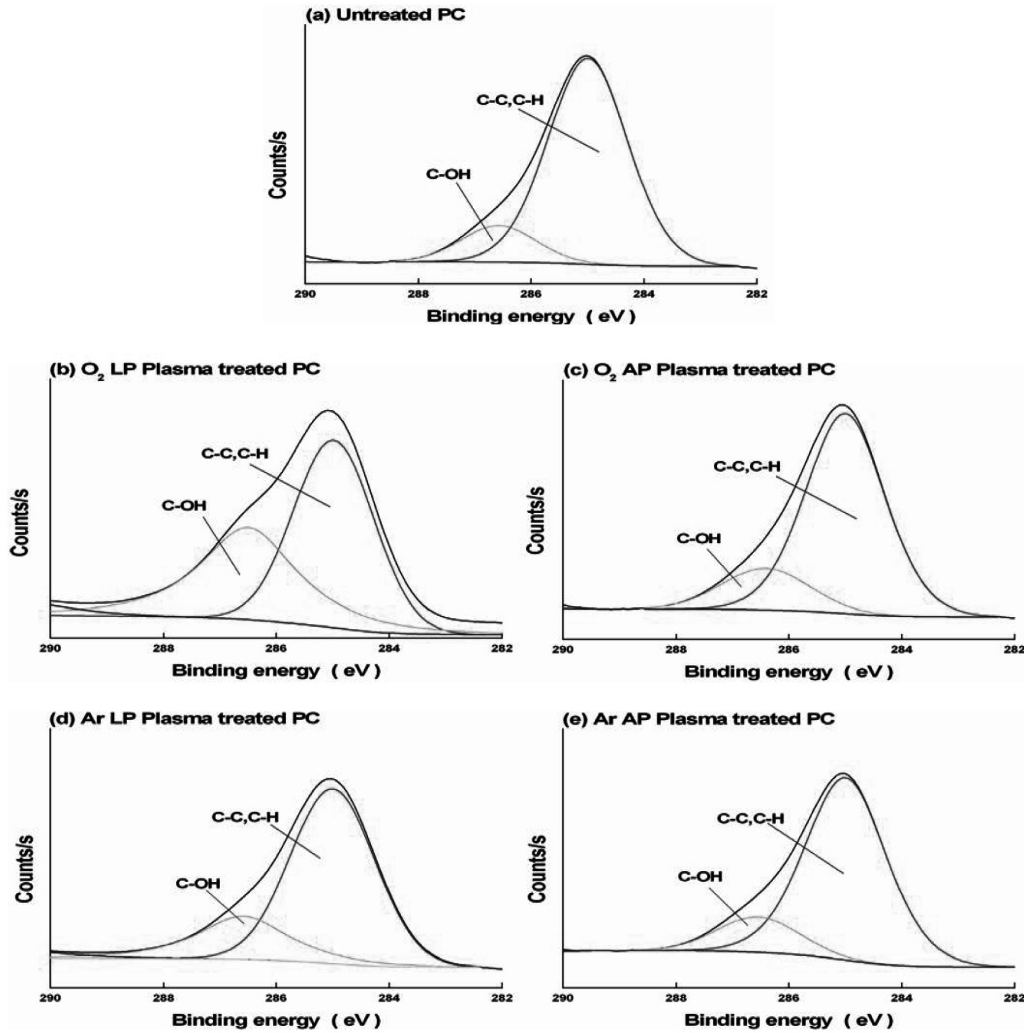


Figure 8. XPS C1s deconvolution analysis for polycarbonate films treated by low and atmospheric pressure plasma with oxygen and argon. (a) Untreated polycarbonate (PC), (b) PC treated with low pressure oxygen plasma, (c) PC treated with atmospheric pressure oxygen plasma, (d) PC treated with low pressure argon plasma, (e) PC treated with atmospheric pressure argon plasma.

Table 1. Comparison of Peak Areas with XPS C1s Spectrum; (a) Untreated Polycarbonate, (b) O₂ Low Pressure (LP) Plasma, (c) Ar LP Plasma, (d) O₂ Atmospheric Pressure (AP) Plasma, (e) Ar AP Plasma

Substrate	Treatment	Contribution of C1s components (%)	
		C-C, C-H (285.0 eV)	C-OH (286.5 eV)
Polycarbonate	(a) Untreated	85.94	14.05
	(b) O ₂ LP Plasma	58.54	41.45
	(c) Ar LP Plasma	76.65	23.34
	(d) O ₂ AP Plasma	81.50	18.49
	(e) Ar AP Plasma	84.05	15.94

통한 극성 작용기의 생성 정도가 가장 높아 %기여도가 41.45%에 달하였다. 그러나 아르곤 분위기에서의 플라즈마 처리는 저압과 대기압에서 상대적으로 낮은 %기여도를 보여 상대적으로 산소에 비하여 표면에서의 산소 극성기 형성이 작음을 보여 준다. 이들 극성 작용기는 플라즈마 처리 후에 대기중의 산소 또는 수분에 의한 즉각적인 반응을 통하여 형성된 것으로 추정된다. 이와 같은 XPS 결과는 여러 가지

플라즈마 공정조건에서 나타나는 접촉각의 감소에 대한 효과 차이를 설명하는 데 유용하며 저압과 대기압 플라즈마 간의 접촉각 차이 발생 그리고 산소와 아르곤 분위기에서의 접촉각 차이 발생을 설명할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마 장치를 사용하여 다양한 공정 변수로 폴리카보네이트를 표면 처리하여 표면의 접촉성 향상에 대한 개질 효과를 분석하였다. 여러 공정 조건에서 저압 플라즈마에 의한 표면 개질 효과가 대기압 플라즈마 처리 결과보다 우수하였다. 플라즈마 처리 전의 폴리카보네이트의 탈이온수의 접촉각은 82.31°이었으나 플라즈마 처리 후의 최소 접촉각은 산소 분위기의 저압 플라즈마 처리에서 9.17°의 최소 접촉각을 얻을 수 있었다. 공정 조건에서 접촉각은 표면 처리시간에 증가에 따라 감소하였으며, 방전 전력과 반응기체의 유량 증가에 따른 접촉각의 변화는 크지 않았으나 지속적으로 감소하는 특성을 보였다. 플라즈마 처리 후에 대기 중에 방치하는 시간에 따라 접촉각의 증가 현상이 나타나므로 플라즈마 처

리 후의 후속 공정은 가급적 빨리 수행하는 것이 표면에너지 증가에 따른 효과를 이용하는데 효율적인 것으로 판단된다. 플라즈마 처리에서 저압의 경우 산소분위기에서 표면 거칠기의 증가가 가장 크게 나타났으며 이것은 접촉각의 감소 정도와 일치하여 표면 거칠기의 증가가 접촉각 감소에 영향을 미침을 알 수 있었다. 표면 화학결합 분석에서 산소 플라즈마 처리는 표면에 극성 작용기 형성에 아르곤 플라즈마보다 효율적이며 저압 플라즈마의 경우가 대기압 플라즈마보다 높았다. 플라즈마를 통한 폴리카보네이트의 표면 개질에서 저압 산소플라즈마를 사용하여 처리하는 것이 대기압 플라즈마보다 효과적인 친수성 표면을 만들 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지지원인력양성사업의 연구결과입니다.

참고 문헌

1. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
2. W. Jia and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 7885 (1997).
3. E. Papirer and D. Y. Wu, *Carbon*, **28**, 393 (1990).
4. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
5. E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **29**, 6872 (1996).
6. A. Nihlstrand, T. Hjertberg, and K. Johansson, *Polymer*, **38**, 3581 (1997).
7. J. R. Chen and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1733 (1997).
8. R. J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1269 (1992).
9. D. W. Fakes, J. M. Newton, J. F. Watts, and M. J. Edgell, *Surf. Interface Anal.*, **10**, 416 (1987).
10. K. S. Bae, J. S. Eom, I. S. Lee, S. H. Kim, Y. B. Ko, and D. W. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **37**, 5 (2004).
11. G. D. Davis, B. J. Rees, and P. L. Whisnant, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A6**, 1035 (1986).
12. F. P. Epailard, B. Chevt, and J. C. Brosse, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 455 (1994).
13. J. Kiss, K. Revesz, and F. Solymosi, *Surf. Sci.*, **207**, 36 (1998).
14. N. Inagaki, S. Tasaka, and H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 201 (1995).
15. J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer (1992).