# 以 O2電漿進行高分子表面改質之研究

## 揭由志

#### 摘要

本研究主要是利用 13.56 MHz 之射頻(RF)氧電漿對二種市售高分子基材,聚對苯 二甲酸乙烯酯(PET)及聚碳酯(PC)進行表面改質,以改變電漿功率及處理時間的方式來 觀察高分子基材表面性質的變化,也期望能藉此改善高分子基材與金屬鍍膜間之附著 性。改質前後之高分子基材以水接觸角之量測觀察其親水性之變化,以原子力顯微鏡 (AFM)觀察表面粗糙度及形貌的改變,而基材表面官能基的變化則是利用 X 光光電子 能譜儀(XPS)進行鑑定。高分子基材經不同功率之氧電漿處理後,水接觸角有明顯降 低之趨勢,顯示經氧電漿處理後之高分子表面親水性增加,而表面粗糙度則隨電漿能 量之增加而上升。高分子基材表面經電漿處理後,含氧之極性官能基(C-O 及 C=O)比 率有明顯的改變。另外,鍍著於改質後高分子基材上之金屬膜具有較低之片電阻,而 金屬鍍膜與高分子基材之附著性亦有非常顯著的提升。

關鍵詞:高分子基材、氧電漿、表面改質、接觸角、附著性。

## Polymer surface modification by O<sub>2</sub> plasma

## Yu-Chih Chieh

#### Abstract

In this study, 13.56 MHz radio frequency  $O_2$  plasma were employed to modify the surface of two commercial polymer substrates, polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC). Plasma powers and treatment times were varied to investigate the influences on the surface properties of the substrates. Adhesion between polymer substrates and coated metal films also expected to be improved after plasma treatment. Water contact angle measurements were employed to investigate the hydrophilicity of polymer substrates. Atomic force microscopy (AFM) was used to observe the surface roughness and morphology of the substrates. The changes of chemical components of the substrate surface were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The water contact angles of the substrates remarkably decreased indicating the hydrophilicity of polymer surface increased when undergone different powers of O<sub>2</sub> plasma. Surface roughness also ascended apparently as the plasma energies increased. The components of polar oxygen functional groups (C-O and C=O) of polymer surface also altered after O<sub>2</sub> plasma treatment. Moreover, metal films that coated on plasma modified substrate surfaces exhibited lower sheet resistance. Adhesion between polymer substrates and metal films also improved noticeably after O<sub>2</sub> plasma treatment.

Keywords: polymer substrates, O<sub>2</sub> plasma, surface modification, contact angle, adhesion.

Yu-Chih Chieh, Lecturer, Department of Chemical Engineering, HIT.

## 壹、前言

在高分子材料中,聚對苯二甲酸乙烯 酯(polyethylene terephthalate, PET)以及聚 碳酯(polycarbonate, PC)在一般日常生活 用品到各種工業及醫療用途,以至於目前 光電半導體產業都佔有非常重要的角 色,是被廣泛使用且具相當重要性的高分 子基材。PET 及 PC 均具有良好的機械強 度及耐衝擊性,對一般的酸鹼液具有良好 的抵抗性,因 PC 之的玻璃轉移溫度 (Tg=150°C)較 PET (Tg=70°C)要高,耐熱 性較佳使用溫度亦較廣。PC 具有良好的 透光性,經常使用在各種光學產品如鏡 片、鏡頭、以及光碟片基材,而 PET 則 具有非常優異的阻氣性,由於此兩種基材 近年應用於可撓型液晶平面顯示器用基 材[1,2]而更加受到重視。

由於大部分高分子基材表面之親水 性不佳,所以在應用上常遇到一些如:濕 潤性、著色性、生物相容性、抗靜電性、 與異質材料間之接著性等問題[3],所以 高分子基材之表面改質近年成爲熱門的 研究課題,傳統方法中有以機械研磨、火 焰處理,或以強酸或強鹼等濕式化學方式 進行改質,以增進其表面特性及與異質基 材間的接著性[4],但此些方法在設備成 本及製程上仍有不少缺點。雖然近年來亦 有以其他如UV 照射、雷射等改質方法已 陸續被發表,但電漿改質卻是現今被學術 及工業界高度重視的方法[5-8]。電漿為氣 體在高電場中所解離而形成之第四態物 質,其中包含高能電子、原子、離子、自 由基及激發態的分子,當高分子基材處於 電漿的環境中,這些高反應性的電漿粒子 會改變基材表面的化學性質及形貌,進而 達到表面改質的目的[4]。由於電漿僅會 改變表面特性而且不會影響到內部性 質,而且可以同時改變表面的化學性質以 及形貌,所以電漿已被廣泛應用在高分子 材料之表面改質,以改進其表面能、光學 反射性、生物相容性,以及對其他材料之 接著性[9,10]。

Lai 等人[3]及 Cheng 等人[11]以不同 之電漿處理高分子基材表面後,發現水接 觸角(Water contact angle)均明顯降低,表 示其親水性提昇,而以 XPS 檢測經電漿 改質之高分子基材表面後,發現含氧的官 能基(-C-OH, C-O, C=O 等)均明顯增 加,而Lai [3] 認為這些含氧官能基是基材 表面親水性增加之主要原因,而 C=O 官 能基則是其中關鍵的因素。另一方面,有 許多金屬與高分子基材間的附著性改善 之方法,但是以電漿改質之方法最受人重 視, Bou 等人[12]將鋁膜於 PET 基材上, 提出有效增加基材表面之 C-O 官能基, 可與 Al 形成 Al--O--C(PET),故可提高薄 膜與基材之附著性。Silvain 等人[13]亦提 出以氫離子打斷 PET 基材 C=O 鍵結以增

加 C-O 鍵結後,可增加 PET 與鋁膜間之 附著性。Le 等人[14]採用 RF 13.56 MHz 分別以 O2 電漿及 CO2 電漿對 PET 基材進 行表面前處理,提出氧電漿處理之基材對 鋁膜之附著性較好,主要原因是因爲氧電 漿有較高之化學活性,可有效的增加含氧 之官能基,且可更有效率達到表面粗化的 效果,進而增加與薄膜之附著性。

### 貳、實驗方法

首先,將二種市售之高分子薄板, PET 及 PC(分子結構如圖一所示),裁切 成 1.7 公分×1.7 公分之試片,將二種試片 均浸入脫脂清洗液中再置入超音波震盪 槽進行清洗 10 分鐘,將試片取出後以去 離子水(18 kΩ-cm)將表面沖洗乾淨,再以 壓縮空氣吹除塑膠表面之水分,即完成清 洗動作。接著,將清洗後之高分子試片置 入電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)腔體內,使用 13.56 MHz 之 RF 電漿源,通入 50 sccm 之氧氣,工作壓力 控制在 0.200 torr,以不同功率之氧氣電 漿(100W、200W、300W)對高分子試片分 別進行 1、5、10 及 20 分鐘之表面處理。

經電漿處理後之高分子試片,利用影像式接觸角量測儀(Dynamic Contact Angle Analyzer FTA200)量測去離子水在各試片表面之接觸角,量測前先進行去離子水表面張力之校正,將各試片所量測出

之接觸角亦換算成表面張力(Surface tension)以進行比較。高分子試片表面形 貌與粗糙度以原子力顯微鏡(AFM, Veeco / DI Tapping mode TM)進行量測,量測範 圍為 15  $\mu$ m × 15  $\mu$ m, Z 軸固定為 500 nm。使用 X 光光電子能譜儀(XPS, Physical Electronic ESCA PHI1600)進行 電漿處理後高分子試片表面之化學組態 分析,其 X 光激發源為 Al K $\alpha$ (*hv* = 1486.6 eV), 濺射槍能量為 3 kV 的氫離子槍, 起飛角(take-off angle)固定為 45°。

另一方面,以直流磁控濺鍍系統(DC magnetron sputtering),靶材為純度 99.99% 鋁靶及鈦鈀,靶材與基板距離約 120 mm,以 2000W 之功率,於常溫下對電漿 改質後之高分子試片進行 5 min 之鋁膜及 20 min 之鈦膜鍍著。將鍍著鋁膜後的 PET 試片以 ASTM D3359 之標準(百格法)進 行鋁膜附著性檢測,而鍍著鈦膜之 PC 試 片則以四點探針量測鈦膜之片電阻之變 化。



結構

### 參、結果與討論



圖二及圖三分別為PET及PC二種高 分子基材經 100W, 200W,及 300W 氧電 漿以不同時間處理後表面張力之變化。由 圖中可看出二種高分子基材經氧電漿處 理後水接觸角皆明顯降低,但以 100W 及 200W 處理後降低的幅度較大。

水接觸角可代表材料表面之濕潤性 以及作爲親水性(hydrophilicity)或疏水性 (hydrophobicity)之指標,接觸角越低代表 濕潤性越佳亦表示親水性越高。材料表面 所測得之接觸角越小,表示材料內聚能越 大,其表面張力也越大。高分子材料之接 觸角與其化學結構有密切關係,一般而 言,材料表面若含有如-OH, -C=O, -COO-, -OOH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, 與 NH 等含氧及含 氮之極性(polar)官能基,會使得親水性較 佳[15,16];而苯環及脂肪族之碳氫官能基 或鏈均屬於非極性(non-polar)基,所表現 出來的爲疏水性。由圖二及圖三中可看出 未經電漿處理之原始PC所測得之接觸角 (84.4°)比 PET 所測得的(70.5°)明顯要 高,表示 PC 之疏水性比 PET 要強,由圖 一(a)及(b)所列出 PET 及 PC 重複單元 (Repeat unit)之分子結構圖中,可觀察到 二者雖然皆具有苯環結構,但是 PC 單位 結構中之 C-C 鍵結數為 16, C-H 鍵結數 為 20, 而 PET 單位結構中之 C-C 鍵結數 為 9, C-H 鍵結數為 8, 明顯看出 PC 之 疏水基之比率要比 PET 高許多,這可以 解釋爲何原始PC之接觸角要比PET大的 原因。由圖二及圖三可看出 PET 及 PC 經 100W 及 200W 氧電漿處理後,接觸角隨 處理時間變化呈現的趨勢一致,當處理5 min 後接觸角已大幅下降,PET 由原始 70°降至 40°-45°, PC 由原始 84°降至

45°-55°之間,表示經此二種功率之氧電 漿處理後,PET及PC表面之親水性明顯 增加,但處理時間增加其接觸角並未再明 顯下降。以300W氧電漿處理後PET之 接觸角下降幅度較小,在5min處理後所 降低的程度最大,而處理時間增長後其接 觸角反而上升。在PC方面亦呈現經300W 電漿處理後接觸角下降的幅度較小的現 象。

## 二、高分子基材電漿改質後表面 粗糙度之分析

圖四為(a)未以氧電漿處理之原始 PET 及經(b)200W 5min 與(c)300W 20 min 之氧電漿處理後,由 AFM 所測得之 表面形貌及(d)經換算所得表面粗糙度 之變化。未施加氧電漿處理之 PET 表面 呈現較平滑及具有細小顆粒之形貌,而 經 200W 氧電漿處理 5 min 後,表面開 始出現許多明顯且緻密之小錐狀突起 物,造成表面變得比較不平整,在經 300W 20 min 之處理後,表面呈現高低 起伏極大有如從上空俯看針葉林之型 貌,顯示表面粗糙度大幅增加。由圖四 (d)可發現 PET 表面粗糙度與氧電漿 處理總能量呈現正比之關係,經300W 氧電漿處理 30 min 後之 PET 表面粗糙 度則大幅上升至原始 PET 約 7 倍之程 度。





圖四、(a)原始 PET 以及經(b)200W
 5min(c)300W 30min 氧電漿處理
 後 AFM 之表面形貌及(d)表面粗
 糙度之變化

Amanatides 等人中[17]提到高分子 基材表面經氧電漿之處理後會產生下列 現象(1).氧電漿中產生之 O\*及 O<sup>2+</sup>高能活 性氧會使得高分子表面產生斷鍵(bonds broken)、再結合(recombination)以及重組 (rearrangement)等反應,而高能氧與產生 的片段(fragment)及末端基(end group)反 應產生如-OH,-C-O,或-C=O等含氧的官 能基,使得表面之極性增加,同時也可能 造成部分結晶的現象。(2).電漿之高能量 使得高分子表面的分子鏈有足夠動能產 生移動,而增加對氧原子或氧離子之吸 收,這些高能氧離子會使表面產生化學蝕 刻(chemical etching)或是使分子鏈產生接 成此現象最主要的因素。此化學蝕刻現象 可分為水平及垂直兩方向,而垂直方向之 蝕刻是造成表面粗糙度增加之主要原因。

綜合參考文獻所提出的機構以及本 研究接觸角與 AFM 粗糙度量測之結果 後,發現 PET 及 PC 經 100W 及 200W 電 漿處理 5 min 後,所量測之接觸角即大幅 降低,顯示以此條件處理後已可明顯提升 此兩種高分子基材表面之親水性,而若增 加電漿處理時間,接觸角並未明顯改變, Lai 等人[3]曾提到可能因為表面斷鍵及 化學蝕刻造成破壞之程度,而與親水性官 能基增加產生相互抵銷造成表面親水性 趨於一平衡狀態而使得接觸角變化不明 顯,但處理時間增長亦會增加表面之粗糙 度。如前所述由圖二所發現 PET 經 300W 氧電漿處理 10 min 以上接觸角有不降反 升之現象,對照圖四(c)經 300W 20min 氧 電漿處理後之 PET 表面形貌及所量測所 得之粗糙度,不難看出高能電漿已將 PET 表面破壞,使得表面變得非常粗糙,而 Le 等人[14]也提出過高的電漿功率或處 理時間會造成基材表面的劣化,使得表面 親水性反而降低,而此過於粗糙的表面亦 可能對後續鍍著於其上的金屬膜造成不 良的影響。此外,由圖二及圖三之結果發 現高分子基材經電漿處理後,表面親水性 的改變並非僅取決於總電漿能量,而也與 起始電漿的功率有關,300W的氧電漿無

論處理時間長短,均無法達到 100W 或 200W 將高分子基材表面增加親水性的 效果,此可能是電漿功率太高會大幅增加 化學蝕刻的效應,使得表面粗糙度在短時 間內大幅提升之緣故。

三、高分子基材電漿改質後表面 XPS 之分析



圖五、未處理之原始 PET 與經 200W 5min 氧電漿處理後(PET-P)之(a)C-1s XPS 能譜圖(b)O-1s XPS 能譜圖

將未經處理之原始 PET 與經 200W 氧電漿處理 5 min 之 PET 進行 C-1s 與 O-1s 之 X 光光電子能譜測試,結果分別 如圖五(a)及(b)所示。原始 PET 之 C-1s 能譜圖(圖五 a)中並僅發現微弱的的 C-O(288.6 eV)及 C=O(286.1 eV)之特徵訊 號峰,而C-H及C-C(284.6 eV)之能峰強 度則很高,研判可能是表面吸附污染物造 成 C-H 及 C-C 訊號過強造成遮蔽效應所 致,但從圖五(b)之 O-1s 能譜圖中則可看 出明顯的 C-O(533.0 eV)及 C=O(531.6 eV) 之訊號能峰。經200W 氧電漿處理 5 min 後之 PET 表面, C-1s 能譜圖中出現較明 顯的 C-O 及 C=O 訊號,而 O-1s 之能譜 圖中 C-O 及 C=O 訊號強度亦比未處理前 要增加許多,此結果表示 PET 經 200W 氧電漿進行 5 min 表面改質後,極性官能 基有明顯增加的現象。

將圖五(a)及(b)各能峰積分後求得之 面積列於表一,由表中 C-1s 之結果可看 出經氧電漿處理後,PET 之 C-O 及 C=O 能峰面積之總和增加了約一倍(處理前: 19.6%,處理後:38.9%),而由 O-1s 之結 果則可發現 C-O 比例略爲增加,此原因 推測是因爲表面經電漿轟擊產生斷鏈,而 在高能氧的環境中,氧進而與其反應生成 新的鏈所致。Lai 等人[3]指出 C-O 及 C=O 的含量增加是表面親水性增加之關鍵原 因,由於 C=O 官能基之親水性要較 C-O 要強,所以 C=O 對親水性增加的貢獻要 述之接觸角測試結果一致,亦能解釋接觸 比 C-O 要大。此 XPS 能譜鑑定結果與前 角大幅下降的現象。

表一、由原始 PET 與經 200W 5min 氧電漿處理後(PET-P)之 C-1s 及 O-1s XPS 能譜圖(圖 五 a, b)中所求出各能峰之積分面積及其相互之比例關係

Binding energy(eV)		functional groups	Ratio(%)		
			Original PET	200W, 5min	
	288.6	C–O	0.8	13.6	
C-1s	286.1	C=O	18.8	25.3	
	284.6	С-С(С-Н)	80.4	61.1	
O-1s	533.0	С–О	53.8	54.8	
	531.6	C=O	46.2	45.2	

四、改質前後高分子基材鍍著金 屬膜後之附著性及片電阳分

#### 析

本研究另一部份就是將經電漿處理 過之 PET 及 PC 分別鍍著鋁膜(Al)及鈦膜 (Ti),由於在直流磁控濺鍍過程中高能之 金屬粒子過程中持續撞擊高分子基材,並 將 動 能 轉 變 成 熱 能 後 產 生 沉 積 (deposited),所以雖然基板並未加溫,基 材在鍍著過程中溫度仍持續上升,經測試 後發現鍍著 20 min 後基板溫度可達到 80°C 以上,此溫度已超過 PET 的玻璃轉 移溫度,但離 PC 的玻璃轉移溫度仍有一 段距離。此外,鈦的解離活化能較鋁為 高,在相同功率下需要較長的鍍著時間才 能形成足夠厚度之膜層,基於此些考量故 決定將 PET 上鍍著鋁膜,而選用 PC 作為 鍍著鈦膜之基材。

將不同電漿功率(50-300W)處理 20 min 後之 PET 上鍍著鋁膜的試片,以 ASTM D3359標準測試鋁膜與 PET 基材 之附著性,其方式是以此測試方法的專屬 百格刀(ZEHNTNER 2087),其前端每片 刀片距離 1 mm,在鍍鋁膜試片表面上縱 橫各劃過 1 cm,如此可在 1 cm<sup>2</sup>的面積上 產生 100 個 1 mm<sup>2</sup>的格網,每個格子中之 金屬膜均與鄰近格子的膜分開,接著以專 用膠帶緊密貼在已切割的膜層上並保留 一尾端,待 1 分鐘後再將尾端以近乎垂直 (90°)的角度迅速拉起,計算薄膜被撕離 部份與格網區域之間的百分比,用以判斷 附著性之等級。此方法又稱百格法,此為 測試膜層附著性最簡單且常用的方法。

圖六為以 ASTM D3359 方法測試鋁 膜與經不同電漿功率及時間處理後 PET 基材間附著性之結果,由圖中可看出未經 處理之 PET 其與鋁膜之附著性測量結果 為 0B,即膠帶可將 100 格切割的鋁膜全 部拔起,表示鋁膜與 PET 之附著性非常 差,但經過 50W 改質 20 min 後附著性亦 有明顯改善,而 PET 經 100W 及 200W 氧電漿處理後,其鍍著的鋁膜均可達到 5B 的附著等級,顯示經電漿改質後之 PET 與鋁膜間的附著性已大幅改善。在經 300W 電漿處理 20 min 之 PET 鍍著之鋁 膜附著性反而下降為 4B。Le 等人[14]提 出當以太高的電漿功率或處理時間過長 之 PET 基材,鋁膜之附著性反而較處理 於低功率、短時間之基材來的差。而本研 究中也發現相同的結果。



圖六、於不同功率及時間電漿處理之 PET 基材上鍍著鋁膜後,以 ASTM D3359 方法測試附著性之結果

圖七則為在以不同功率(100-300W) 及時間(1 min-20 min)處理後之 PC 上鍍 著之鈦膜片電組測試結果,在此圖中已將 各電漿之處理條件轉換成能量,由圖中可 看出 PC 基材經氧電漿處理後, 鍍於其上 的鈦膜之片電阻明顯較未處理 PC 上之鈦 膜降低許多, 對照試片外觀之觀察結果, 鍍著於未處理 PC 基材上之鈦膜明顯有許 多裂痕且膜面呈現些許霧面, 而以 100W 及 200W 處理 5-20 min 後之 PC 基材上所 鍍著之鈦膜裂痕較少且呈現銀色亮面外 觀, 表示高分子基材經電漿處理後, 因附 著性之提升, 使其金屬鍍膜的缺陷降低及 平整性增加, 這可能是片電阻降低的主要 原因。



圖七、鈦膜鍍著於不同功率(100-300W) 及時間(1min-20min)處理後之 PC 上所測得之片電阻

### 肆、結論

本研究以 13.36 MHz 之射頻氧電漿 對市售兩種常用的高分子基材,聚對苯二 甲酸乙烯酯(PET)以及聚碳酯(PC)進行表 面改質,結果證實,

- 此二種高分子基材經 100W-200W 之氧 電漿處理 5-10 min 後,其與水之接觸角 明顯降低,顯示表面濕潤性及親水性增加。
- 2.電漿處理後高分子基材之表面粗糙度 也明顯增加,而增加的幅度則與電漿之 能量成正比。以電漿改質高分子基材表 面的效果與使用電漿之功率有明顯的 關係,以過高的電漿功率進行表面改質 後因對表面損害反而會使親水性降低。
- 經氧電漿改質後之高分子基材表面 C-O與C=O官能基明顯增加,而改質 後之表面親水性增加則與含氧之官能 基之增加有密切關係。
- 4.於經氧電漿改質後之高分子基材上鍍 著金屬膜後,金屬膜與高分子基材間之 附著性明顯提昇,而片電阻也明顯下 降,此與高分子表面溼潤性之增加有 關,但過高的電漿功率及過長處理時間 反而會降低附著性。

#### 致謝

本研究感謝中興大學呂福興教授提供實驗設備及檢測分析的協助。

#### 參考文獻

- [1] 李宗銘,下世代平面顯示器用可撓 式塑膠基材技術,工業材料雜誌169 (2001) pp.87-89
- [2] 田宏隆,平面顯示器用可撓式塑膠基 材技術與運用,工業材料雜誌 195 (2003) pp156-158
- [3] J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W.M. Folkard, B.D. Michael, and Y.Wang, "Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment," *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) pp.3375-3379.
- [4] M. A. Gilliam, Q. S. Yu, "Surface characterization of low-temperature cascade arc plasma-treated low-density polyethylene using contact angle measurements," *J. Appl. Poly. Sci.*, 99 (2006) pp.2528-2541.
- [5] M. Noeske, J. Degenhardt, and S. Strudthoff, et al. "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *Int. J. Adhes*, 24 (2004) pp.171-177.
- [6] S. Han, Y. Lee, H. Kim, "Polymer surface modification by plasma source

ion implantation," *Surf. Coat. Technol*, 93 (1997) pp.261-264

- [7] N.-Y. Cui, N.M.D. Brown, "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma," *Appl. Surf. Sci.*, 189 (2002) pp.31-38
- [8] E.E. Johnston, B.D. Ratner, "Surface characterization of plasma deposited organic thin films," *J. Elec. Spec.*, 81 (1996) pp.303-317
- [9] M. Strobel, M.J. Walzak, J. M. Hill, A. Lin, E. Karbashewski, and C. S. Lyons, "Comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces," *J Adhes Sci Technol.*, 9 (1995) pp.365-383
- [10] R.J. Shishoo, "Studies of Adhesion Mechanisms Between PVC Coatings and Different Substrates," .Coated Fabrics 26 (1997) pp.26-32
- [11] C. Cheng, Z. Liye, R.-J. Zhan, "Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet," *Surf. Coat. Technol*, 200 (2006) pp.6659-6665
- [12] M. Bou, J. M. Martin, and T. L. Mogne, "Chemistry of the interface between aluminium and polyethylene terephthalate by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, 47 (1991) pp.149-161
- [13] J. F. Silvain, A. Arzur, M. Alnot, J. J.

Ehrhardt, and P. Lutgen, "XPS study of Al/polyethylene terephtalate interface," *Surf. Sci.*, 251-252 (1991) pp.787-793

- [14] Q. T. Le, J. J. Pireaux, R. Caudano, P. Lec lere, and R. Lazzaroni, "XPS/AFM study of the PET surface modified by oxygen and carbon dioxide plasmas: Al/PET adhesion," *J. Adhes Sci. Technol.*, 12 (1998) pp.999-1023
- [15] N.V. Bhat, D.J. Upadhyay,
  "Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface," *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) pp.925-936
- [16] N.V. Bhat, D.J. Uadhyay, R.R. Deshmukh, S.K. Gupta, "Investigation of plasma-induced photochemical reaction on a polypropylene surface," *J. Phys. Chem.*, B107 (2003) pp.4550-4559
- [17] E. Amanatides, D. Mataras, M. Katsikogianni, and Y.F. Missirlis, "Plasma surface treatment of polyethylene terephthalate films for bacterial repellence," *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) pp.6331-6335