

## Cu/polyimide 계면에서의 화학반응

이연승

연세대학교 물리학과, 서울, 120-749

## Chemical reaction at Cu/polyimide interface

Youn-Seoung Lee

*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

요약 Polyimide(PI) 위에서 Cu의 초기 성장과정을 설명하기 위해, PI 위에 Cu를 조금씩 증착시키면서 그리고 PI 위에 Cu 층을 쌓아놓고 이 Cu 층을  $\text{Ar}^+$  이온으로 깎아내면서 계면에서의 변화를 XPS를 이용하여 비교·관측하였다. 상온에서 PI위에 Cu를 조금씩 증착하면서 관측하였을 때, 그 성장과정에 따르는 phase의 변화는 Cu-N-O complex에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase로, 그리고 metallic Cu 순으로 성장하는 것이 관측되었다. 반면에 PI위에 증착되어 있는 Cu를 조금씩 깎아내면서 관측하였을 때, metallic Cu가  $\text{Ar}^+$ 이온으로 깎아내어 polyimide와의 계면에 도달하게 되었을 때에는  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase로서 관측되었다. 이상의 결과로부터, in-situ로 Cu를 조금씩 올리면서 계면을 조사하는 것과 Cu를 증착시킨 후, 깎으면서 계면을 조사하는 것과는 다른 결과를 얻게 된다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** We investigated the initial stages of formation of the Cu/polyimide interface using another two methods by X-ray photoelectron spectroscopy. : One, in-situ measurement with increasing of Cu deposition thickness onto polyimide(PI), the other, measurement with decreasing of Cu thickness of Cu/PI film by  $\text{Ar}^+$  ion etching. From these results, we find that the chemical reactions exist in Cu/PI interface. However, the measured chemical reactions were different according to experimental method.

## 1. 서 론

Polyimide(PI)는 열적 안정성이 높고, 유전상수( $\epsilon=2.9$ )가 낮으며, 절연성이 높기 때문에[1,2], 초고집적회로(ULSI:Ultra Large Scale Integration)의 multi-level interconnection 구조에서 신호전달 속도를 증가시키고 cross-talk을 줄이기 위한 중간 절연성 박막으로 사용되어 왔다[3]. 이 절연성 박막위에 얇은 금속박막을 증착하여 초고집적 electronic device로서의 성능을 향상시키려 노력함에 따라, polyimide와 금속박막 사이의 계면 특성은 매우 중요하게 되었다. 그 계면은 thermal process나 thermal stress 또는 부식제 속에서 안정해야 할 뿐만 아니라 계면에서의 접합력(adhesion) 면에서도 좋은 특성을 지녀야만 한다. 두 물질 사이의 계면접합력은 계면에서의 화학적 결합상태와 밀접한 관계가 있다.

Electronic device 개발연구에 있어 주로 연구되고 있는 물질로는 Al[4], Cu[5-7], Ag[8], W[9], Cr[7] 등이 있다. 그 중 Cu는 비저항 값( $1.67 \mu\Omega\text{cm}$ )이 작고 녹는점이 높으며 전기적 이동(electromigration)이 뛰어난 물질로서 초고집적 회로의 배선재료로서 각광을 받고 있다. 지금까지 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 polyimide와 Cu 박막사이의 계면에 대한 많은 연구가 있었지만, 아직까지 Cu/PI 계면에서의 화학적 결합상태가 명확하게 규명되지 는 않았다.

대부분의 결과 보고에 의하면, 초기에  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase형성을 주장하는데, XPS를 이용하여 계면을 분석할 때, Cu를 조금씩 증착하면서 in-situ로 계면을 측정하는 것과 Cu를 두껍게 증착한 후, sputtering 등의 etching방법을 사용하여 계면을 측정하는 것과는 아주

다른 결과를 얻는 것으로 보여진다.

본 연구의 목적은 먼저 상온에서 polyimide 위에 Cu를 in-situ로 조금씩 증착하면서 PI 위에서의 Cu 성장에 따른 화학 결합상태의 변화를 XPS를 이용하여 관측하고, 이렇게 얻어진 Cu/PI 박막을 다시 3 keV  $\text{Ar}^+$  이온 etching을 하여 계면에서의 화학적 결합 상태가 어떻게 다르게 측정되는지를 비교하는 것이다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 Du pont 사에서 제작한 pyromellitic-dianhydride-oxydianiline(PMDA-O DA)(일명 Kapton:  $(\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5)_n$ )을 사용하였다. Kapton의 분자구조는 Fig. 1과 같다. Base pressure가  $\sim 1 \times 10^{-10}$  torr인 UHV chamber에서 sputtering 증착방법에 의해 Cu를  $\sim 1\text{\AA}/\text{min}$ 의 속도로 증착한 후, in-situ로 XPS를 이용하여 C(1s), N(1s), O(1s),  $\text{Cu}(2\text{p}_{3/2})$  core-level과 Cu LMM Auger 스펙트럼들을 얻었다. 이때 증착된 Cu의 순도는 99.99 % 였다. Copper의 증착 두께의 변화는 Cu/C의 비로서 표시하였다.

Cu가 증착되기 전후의 표면 화학 성분변화를 보기위해 사용된 XPS 장비는 PHI 5700이다. X-선원은 단일파장 Al K $\alpha$ (1486.6 eV)를 사용하였고, 광전자의 에너지를 분

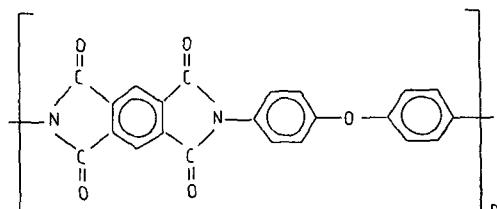


Fig. 1. Basic unit of the molecular structure of polyimide.

석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV로 Ag의  $3d_{5/2}$  line에 대한 energy resolution이 0.7 eV이었다. 전기적으로 절연체인 PI 분석시 발생할 수 있는 charging 효과를 제거하기 위하여 전자선 중화장치를 사용하였다. 그리고 core-level의 결합에너지에는, 순수한 PI에 대해서는 carbonyle O(1s)(532.3 eV)에, 그리고 Cu 증착 후에는 Cu( $2p_{3/2}$ )(932.6 eV)를 기준으로 모든 peak를 보정하였다[10]. Cu 증착 전후의 PI 표면의 C, N, O, Cu 원자조성비는 PHI 사의 PC-ACCESS Multitechnique V6.0E를 이용하여 C, N, O, Cu core-level 스펙트럼의 면적을 측정함으로서 구하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Polyimide 위에서의 Copper의 초기 성장 과정을 XPS를 이용하여 알아보았다. PI 기판위에서의 Cu의 성장 구조를 알아보기 위해 두가지의 방법을 사용하였다.;하나는, PI 위에 Cu를 조금씩 증착시킴에 따르는 계면에서의 변화를 관측하는 것이고, 다른 하나는, PI 위에 Cu 층을 쌓아놓고 이 Cu 층을 3 keV의  $Ar^+$  이온으로 깍아내면서 계면에서의 변화를 관측하는 것이다. Cu의 증착두께 변화에 따르는 C(1s), N(1s), O(1s), Cu ( $2p_{3/2}$ ) core-level과 Cu LMM Auger 스펙트럼들을 관찰함으로서 화학적 결합형태의 변화에 대하여 자세히 조사하였다.

#### 3.1. Cu 증착에 의한 Cu/PI 계면

Polyimide 위에 Cu를 조금씩 증착시킴에 따르는 계면에서의 변화에 대하여 알아보자. Fig. 2는 XPS C(1s) 스펙트럼들이다.

원래의 C(1s) 스펙트럼은 3개의 peak들로 구성되어 있다[11]; 284.5 eV의 benzene ring을 이루는 C-C 결합(Fig. 1)의 오른쪽에 보여지는 PI-ODA 영역), 285.5 eV ether 산소에 결합된 탄소원자 즉, C-O-C 결합(Fig. 1의 왼쪽에 보여지는 PI-PMDA 영역의 C-N 및 C-C 결합도 포함되어 있음), 그리고 287.8 eV의 carbonyl 탄소 (C=O). Cu 증착에 따르는 PI의 이들 peak들의 변화를 보면, Cu의 증착두께(Cu/C의 비)가 증가함에 따라 C=O 결합이 급격히 사라져가고, 285.

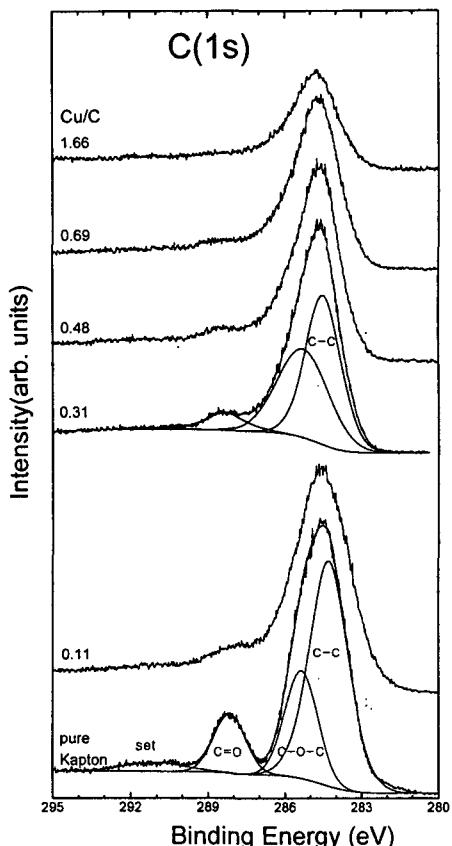


Fig. 2. C(1s) core-level XPS spectra measured during in-situ formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

5 eV의 peak는 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 ODA 영역의 C-C 결합은 거의 변화가 없다. C=O 및 285.5 eV의 peak는 PI의 PMDA 영역으로부터 주로 발생되는 peak로서, 위의 결과는 증착되는 Cu가 주로 PI의 PMDA 영역과 반응한다는 것을 의미하며, 그 중에서도 carbonyl 탄소 (C=O)와의 반응이 크다는 것을 나타내어준다. 이러한 반응의 경로로서 sputtering 증착방법에 의해 ~수 eV의 에너지를 가지고 증착되는 Cu가, 먼저, 결합력이 약한 C-N과 C-C 결합을 깨뜨리면서 C=O 결합을 떨어뜨리고, 이로인해 변화된 C, N, O와 증착된 Cu가 반응을 하게 됨으로서 이들의 peak의 감소를 가져오는 것으로 설명할 수 있다. 하지만 비교적 안정된 ODA 영역의 C-C 및 C-O-C 결합의 변화는 작아서 C-C 결합에 대한 peak는 C=O 및 285.5 eV에 나타나는 peak에 비해 덜 감소한다. C(1s) 스펙트럼에서 증착된 Cu가 탄소와 결합되었음을 보여주는 새로운 peak는 형성되지 않았다. 그러므로 carbon peak C(1s)에서 Cu complex를 찾을 수는 없다.

Fig. 3은 N(1s) 스펙트럼의 변화를 보여주는 그림이다.

원래의 PI는 imidic ring에 있는 C-N band (400.1 eV)로 이루어져 있다. Cu의 증착두께가 증가함에 따라 nitrogen peak가 상당히 broad 해지는 것을 볼 수 있다. Cu가 증착되면 imidic ring(C-N) 보다 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 peak가 형성되는데, 이 peak는 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 증가하다가 Cu의 증착두께(Cu/C)가 0.48 이상이 되면 더 이상의 변화를 보여주지 않는다. 그러므로 앞의 C(1s) 스펙트럼으로부터 얻은 결과와 Fig. 1의 polyimide 구조를 연관지어 볼 때, N(1s)의 imidic peak 보다 낮은 결합에

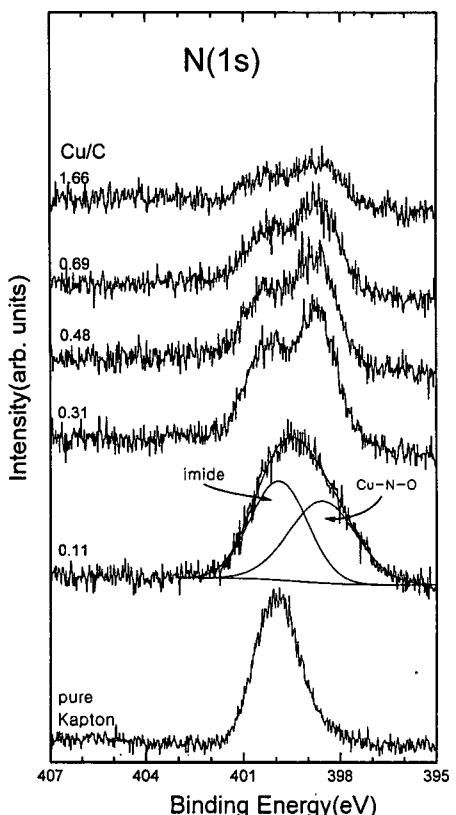


Fig. 3. N(1s) core-level XPS spectra measured during in-situ formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

너지 쪽에 나타나는 peak는 Cu-N-O complex일 것으로 추정이 된다.

Fig. 4는 O(1s) 스펙트럼들이다. 원래의 O(1s) 스펙트럼은 2개의 peak 들로 구성되어 있다[11]; ether 산소인 C-O-C band (~533.0 eV)와 imidic ring에 있는 C=O band (~531.5 eV). Fig. 2의 C(1s) 스펙트럼에서 보인 바와 같이 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 C=O peak는 감소하고 상대적으로 C-O-C peak는 상대적으로 덜 감소함으로서 C-O-C peak와 C=O peak의 변화에 의해 peak 가 분리된다. 그리고 Fig. 3의 N(1s) 스펙트

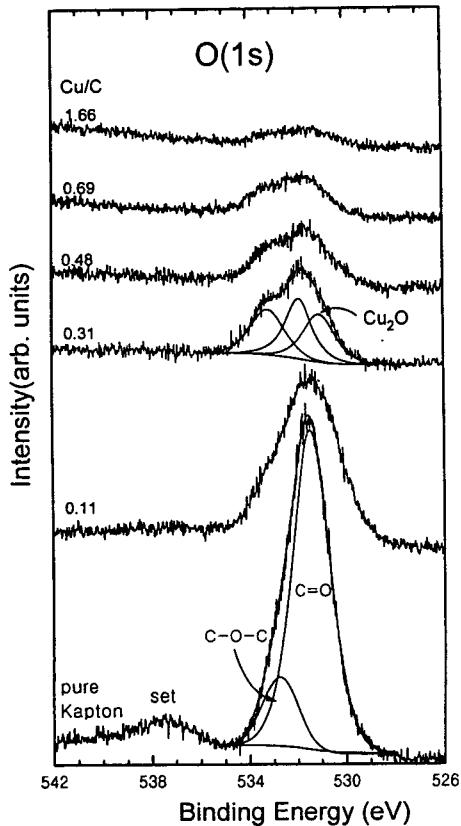


Fig. 4. O(1s) core-level XPS spectra measured during in-situ formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

럼에서와 마찬가지로 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 peak가 broad 해지는데 이는 낮은 결합에너지 쪽(530.3 eV)에 새로운 peak가 형성되었기 때문이다. 이 결합에너지 위치로 보아 Cu<sub>2</sub>O phase가 형성되었음을 알 수가 있다. 가장 약한 결합력을 가진 C=O chain이 Cu의 증착으로 깨어지면서, 증착된 Cu와 반응하여 새로운 phase (Cu<sub>2</sub>O)를 형성하게 된 것이다.

Fig. 5는 x선 Cu LMM Auger 스펙트럼이다. Cu LMM Auger peak는 Cu(2p) core-level peak 보다 화학적인 변화에 민감

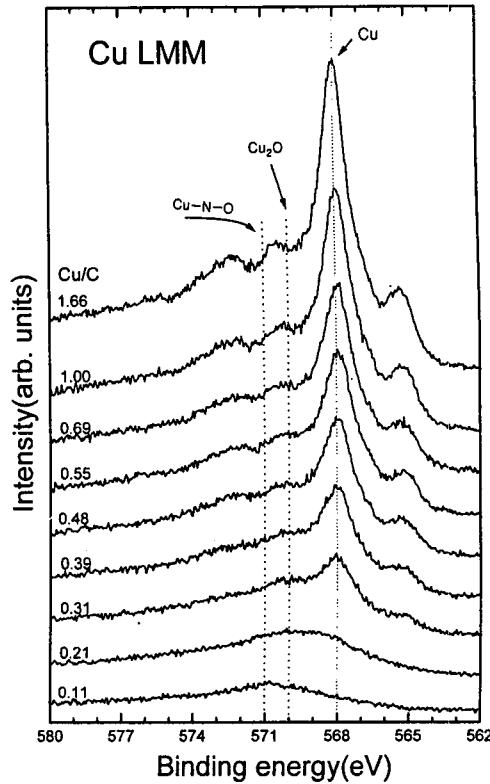


Fig. 5. Cu LMM X-ray induced auger peaks measured during in-situ formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

할 뿐만아니라 Cu 화합물에 대한 보다 많은 정보를 지니고 있다. Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu LMM Auger 스펙트럼의 주 peak의 위치 뿐만아니라 shape 또한 아주 다르게 변화하고 있는 것을 볼 수 있다. Cu/C가 0.11로 Cu 증착 초기에는 polyimide와의 계면에 Cu-N-O complex(~571 eV)[12]가 형성되었고, Cu/C가 0.21로 좀더 Cu가 증착되면 Cu<sub>2</sub>O phase(~570 eV)[12]가 주를 이루고 있으며, 그리고 Cu/C가 0.31인 경우에서부터 서서히 metallic Cu가 성장하고 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 Polyimide 위에서의 Cu의 증착과정을 보다 상세하게

보여주는 것으로, Cu의 증착 초기에는 Cu-N-O complex가 주가되다가 좀 더 Cu가 증착되면 Cu<sub>2</sub>O phase가 많이 형성되지만, 어느 한계를 넘어서면 metallic Cu가 성장하게 된다는 것을 의미한다. 이러한 Auger의 결과는 앞의 N(1s) 와 O(1s) 스펙트럼 각각에서 보았던 결과와 잘 일치할 뿐만아니라 오히려 N(1s) 스펙트럼에서의 결과를 뒷받침 해준다. Cu의 증착두께 증가시, N(1s) 스펙트럼의 낮은 결합에너지 쪽에 형성된 peak는 Cu-N-O complex 였다는 것을 알 수 있다.

상온에서 PI위에 Cu를 조금씩 증착하면서 Cu/PI 계면에서의 Cu 성장과정을 조사하였다.

상온에서 Cu는 PI 위에 Cu-N-O complex에서 Cu<sub>2</sub>O phase로, 계면에서 Cu-PI 화합물을 형성하며 성장하다가 계면에서, 보다 더 증착되는 Cu와 결합할 N과 O가 없으면 metallic Cu로 성장하게된다. 그리고 Cu<sub>2</sub>O phase 보다 Cu-N-O complex가 초기 성장과정에서 먼저 형성되는 것은 heat of formation 값으로 설명 될 수 있다(Cu-N-O complex는 -303 kJ/mole, Cu<sub>2</sub>O는 -169 kJ/mole [13]). Cu-N-O complex가 heat of formation 값이 Cu<sub>2</sub>O phase 보다 음으로 크기 때문에 계면에서 먼저 형성되는데, polyimide 자체에 N의 조성비가 가장 적게 분포하기 때문에 Cu의 증착양이 증가하면, PI 표면에 보다 많이 존재하는 O 성분과 Cu가 결합함으로서 Cu<sub>2</sub>O phase를 형성한다는 것을 알 수 있다.

### 3.2. Ar<sup>+</sup> 이온 etching에 의한 Cu/PI 계면

Fig. 6은 XPS C(1s) 스펙트럼들로 PI 위의 Cu 층을 3 keV의 Ar<sup>+</sup> 이온으로 깎아내면서 본 carbon peak들이다. Ar<sup>+</sup> 이온 etching(일명 sputtering)에 의해 Cu를 깎아

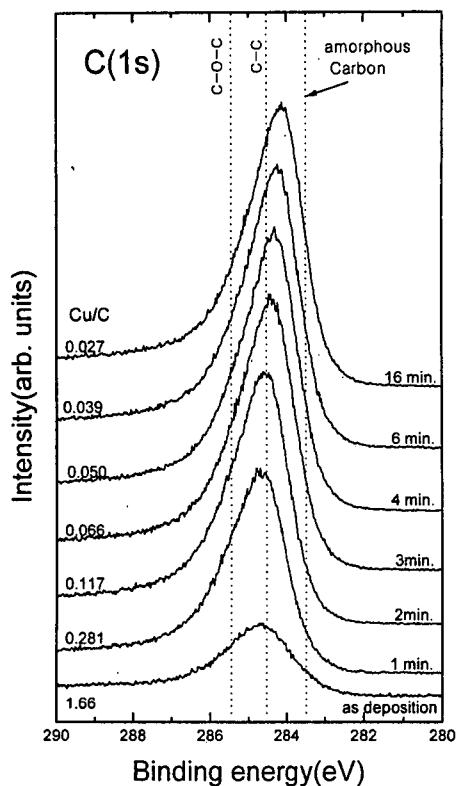


Fig. 6. C(1s) core-level XPS spectra measured on Cu/polyimide as a function of Cu coverage by Ar<sup>+</sup> ion etching at room temperature.

내었을 경우에는, Cu의 조성비가 감소함에 따라 C=O 결합을 나타내주는 peak는 사라지고, 최대 peak 위치가 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하고, Cu의 조성비가 감소할치라도 (Cu/C=0.05 이하) 순수한 polyimide의 스펙트럼과는 다른 형태를 보여주고 있다. 일반적으로 Ar<sup>+</sup>이온 조사시 PI 표면의 C=O와 CN 결합이 깨어지고, O와 N이 감소함으로서 표면에 carbon의 양이 많아지며, 비정질(amorphous) carbon이 형성되는 것으로 보고되고 있다[14,15]. 비정질 carbon은 C(1s) 스펙트럼에서 보다 낮은 결합에너지 (283.5 eV) 부분에서 나타난다. 그러므로

Fig. 6에서 주 peak가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것은  $\text{Ar}^+$  이온 sputtering이 주는 효과에 의하여 표면에 비정질 carbon이 형성되었기 때문이라는 것을 알 수 있다. 이 경우에서도 Fig. 2의 결과와 마찬가지로 Cu complex에 대한 정보를 얻을 수 없었다.

Fig. 7과 8은 각각 N(1s), O(1s) 스펙트럼들의 변화를 보여주는 그림들이다. Fig. 7의 N(1s) 스펙트럼에 있어서는 Cu를 조금씩 증착하면서 본 스펙트럼[Fig. 4]과 별다른 차이점을 찾아 볼 수 없었다. 그러나 Fig. 8의 O(1s) 스펙트럼에 있어서는 Cu를 증착하면서 본 결과[Fig. 5]와 아주 다르다. Sput-

tering time이 증가함에 따라 C=O peak는 급격하게 감소하고,  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase는 오히려 증가하여 보다 분명한 peak로서 나타내어진다. 또한 531 eV 부근에 새로운 peak가 형성되는데 이는 이온선에 의해 형성된 amide peak[14]로서, 계면에서의 PI구조가 이온선 조사에 의해 변화되었다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터, Cu를 조금씩 증착하였을 때와는 달리  $\text{Ar}^+$  이온 sputtering에 의해 계면을 관측하였을 때는, 계면에서 Cu와 PI의 intermixing이 일어나 PI의 구조가 변화되면서 PI는 일부 amide화 되고 그럼으로서 계면에 보다 많은  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase가 형성되었음을

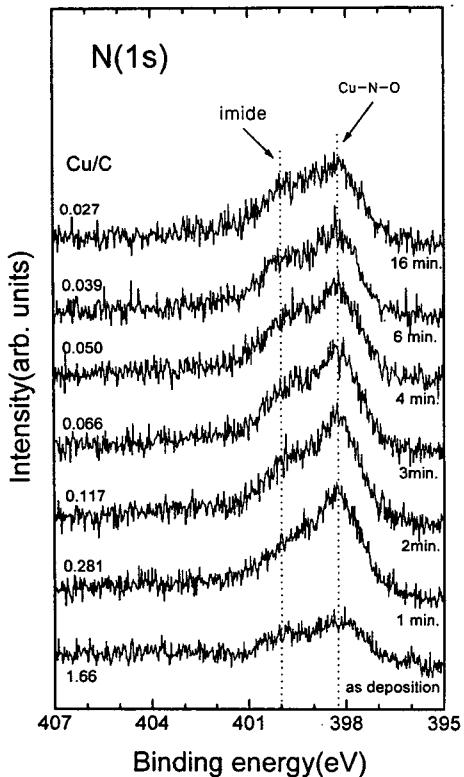


Fig. 7. N(1s) core-level XPS spectra measured on Cu/polyimide as a function of Cu coverage by  $\text{Ar}^+$  ion etching at room temperature.

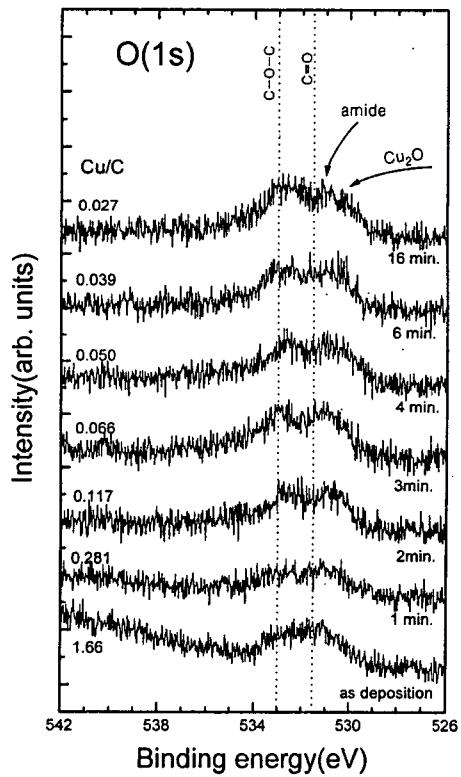


Fig. 8. O(1s) core-level XPS spectra measured on Cu/polyimide as a function of Cu coverage by  $\text{Ar}^+$  ion etching at room temperature.

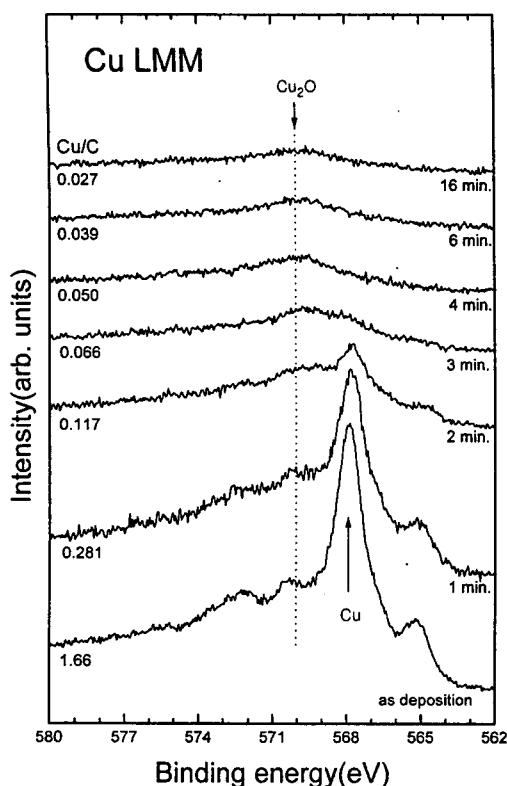


Fig. 9. Cu LMM X-ray induced auger peaks measured on Cu/polyimide as a function of Cu coverage by  $\text{Ar}^+$  ion etching at room temperature.

알 수 있었다.

Fig. 9는 x선 Cu LMM Auger 스펙트럼들이다. 역시 Cu를 증착하면서 관측한 결과와 비슷하게 sputtering time을 변화시킴에 따라 Cu LMM Auger 스펙트럼의 주 peak의 위치 뿐만아니라 shape 또한 아주 다르게 변화하고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 5의 결과와는 달리 Cu/C가 0.027로 상당히 얇은 층에 도달하여도 polyimide와의 계면은  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase가 주가 되는 peak의 형태를 보여줄 뿐  $\text{Cu}-\text{N}-\text{O}$  complex( $\sim 571$  eV)에 대한 직접적인 peak는 볼 수 없었다.

상온에서 PI위에 증착되어 있는 Cu를 조

금씩 깍아내면서 Cu/PI 계면에서의 Cu의 화합물 형성을 조사하였다. Cu/PI 시료를 깍아내기 전, 초기상태에는 Cu가 metallic 상태로 존재를 한다. 그리고 이 시료를  $\text{Ar}^+$  이온으로 깍아내어 polyimide와의 계면에 도달하게 되었을 때에  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase가 관찰되었다. Cu를 조금씩 증착하면서 관찰하였을 때에는 관측되었던  $\text{Cu}-\text{N}-\text{O}$  complex는 볼 수가 없었다. 또한, C(1s) peak와 O(1s) peak로부터 sputtering 효과로 생성될 수 있는 비결정성 carbon과 amide가 관측되었다. 이렇듯, in-situ로 Cu를 조금씩 올리면서 계면을 조사하는 것과 Cu를 증착시킨 후, 깍으면서 계면을 조사하는 것과는 다른 결과를 얻게 된다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Polyimide 위에서 Cu의 초기 성장과정을 설명하기 위해서, 두 물질에 의해 형성되는 화합물에 대하여 XPS를 이용하여 알아보았다. Cu/PI의 계면 연구에 있어 계면에서의 Cu와의 화합물 형성에 관한 조사는 매우 중요하다. PI 기판위에서의 Cu와의 화학구조 변화를 알아보기 위해 두가지의 방법을 사용하였다. 하나는, PI 위에 Cu를 조금씩 증착시킴에 따르는 계면에서의 변화를 관측하는 것이고, 다른 하나는, PI 위에 Cu 층을 쌓아놓고 이 Cu 층을  $\text{Ar}^+$  이온으로 깍아내면서 계면에서의 변화를 관측하는 것이다.

상온에서 PI위에 Cu를 조금씩 증착하면서 Cu/PI 계면에서의 Cu 성장과정을 조사하였다.

상온에서 Cu는 PI 위에  $\text{Cu}-\text{N}-\text{O}$  complex에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase로, 계면에서 Cu-PI 화합물을 형성하며 성장하다가 계면에서, 보다 더

증착되는 Cu와 결합할 N과 O가 없으면 metallic Cu로 성장하게 된다. 이는 Cu-N-O complex가 heat of formation 값이  $Cu_2O$  phase 보다 음으로 크기 때문에 계면에서 먼저 형성되는 것인데, polyimide 자체에 N의 조성비가 가장 적게 분포하기 때문에 Cu의 증착양이 증가하면, PI 표면에 보다 많이 존재하는 O 성분과 Cu가 결합함으로서  $Cu_2O$  phase를 형성한다는 것을 알 수 있다. 그리고 상온에서 PI위에 증착되어 있는 Cu를 조금씩 깎아내면서 Cu/PI 계면에서의 Cu의 화합물 형성을 조사하였다. Cu/PI 시료를 깎아내기 전, 초기상태에는 Cu가 metallic 상태로 존재를 한다. 그리고 이 시료를  $Ar^+$  이온으로 깎아내어 polyimide와의 계면에 도달하게 되었을 때에  $Cu_2O$  phase가 관찰되었다. Cu를 조금씩 증착하면서 관찰하였을 때에는 관측되었던 Cu-N-O complex는 볼 수가 없었다. 또한, C(1s) peak와 O(1s) peak로부터 sputtering 효과로 생성될 수 있는 비결정성 carbon과 amide가 관측되었다.

이상의 결과로부터, in-situ로 Cu를 조금씩 올리면서 계면을 조사하는 것과 Cu를 증착시킨 후, 깎으면서 계면을 조사하는 것과는 다른 결과를 얻게 된다는 것을 알 수 있었다. 특히  $Ar^+$  이온 등의 etching방법을 이용할 때에는, sputtering 효과가 포함되어 있기 때문에 실제로 존재하는 phase를 볼 수 없게 된다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 연세대학교 초미세 표면과학 연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] C.E. Sroog, J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 11 (1976) 161.
- [ 2 ] A.M. Wilson, Polyimides-Synthesis, Characterization and Applications, K.L. Mittal, ed. (Plenum, New York, 1984) p. 715.
- [ 3 ] R.J. Jensen, J.P. Cummings and H. Vora, IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Technol. 7 (1984) 384.
- [ 4 ] M.J. Vasile and B.J. Bachman, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 2992.
- [ 5 ] K.W. Paik and A.L. Ruoff, J. Adhesion Sci. Technol. 4 (1990) 465.
- [ 6 ] H.S. Jeong and R.C. White, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 52 (1990) 447.
- [ 7 ] R. Haight, R.C. White, B.D. Silverman and P.S. Ho, J. Vac. Sci. Technol. A6 (4) (1988) 2188.
- [ 8 ] M. Iwaki, K. Yabe, A. Fukuder, H. Watanabe, A. Itoh and M. Takeda, Nucl. Instrum. Methods, B80/81 (1993) 1080.
- [ 9 ] J.O. Olowolafe, Jian Li and J.W. Mayer, J. Appl. Phys. 68(12) (1990) 6207.
- [10] G.D. Davis, B.J. Rees and P.L. Whisnant, J. Vac. Sci. Tech. A12(4) (1994) 2378.
- [11] B.D. Silverman, P.S. Sanda, P.S. Ho and A.R. Rossi, J. Polym. Sci., Polymer Chem. 23 (1985) 2857.
- [12] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photo-electron Spectroscopy

- (Physcial Electronics, Inc. USA, 1995).
- [13] G.H. Aylward and T.J.V. Findlay, SI chemical data 2nd ed., (John Wiley & Sons Australasia PTY. LTD, Sydney, 1971) Table 6.
- [14] Y.S. Lee, I.S. Choi, S.M. Jung, K.H. Chae, C.N. Whang, T.K. Kim and S.J. Cho, Kor. Appl. Phys. 6(6) (1993) 499.
- [15] Y.S. Lee, K.W. Kim, S.C. Choi, C.E. Hong, I.S. Choi, K. Jeong and C.N. Whang, Nucl. Instrum. Methods, B94 (1994) 66.