

XPS를 이용한 Cu/Polyimide의 계면에 관한 연구: 고온에서 증착한 Cu의 초기성장과정(II)

이연승 · 황정남

연세대학교 초미세표면과학연구센터, 물리학과
(1998년 2월 11일 접수)

Study on the Cu/Polyimide interface using XPS: Initial growth of Cu sputter-deposited on the polyimide at high temperature (II)

Youn-Seoung Lee, and Chung Nam Whang

Atomic-scale Surface Science Research Center and Department of Physics,
Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received February 11, 1998)

요 약 - 고온(350°C)에서 polyimide 위에 증착한 Cu의 초기성장 과정과 Cu/polyimide 계면에서의 반응물 형성에 관하여 XPS를 이용하여 관찰하였다. Polyimide 위에 고온 중에서의 Cu 증착시, 상온에서와는 달리 초기에는 Cu-C-N complex가 먼저 형성되고, 다음에 Cu-N-O complex가 추가 되어 Cu/polyimide 계면을 형성하고, Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu 산화물에서 서서히 metallic Cu로 성장하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 반응물 형성 관점에서, Cu 고온 증착시에 형성된 Cu/polyimide의 계면이 상온에서 이루어진 계면보다 상당히 예리함을 볼 수 있었다.

Abstract - We investigated the initial growth mode of Cu deposited on polyimide at high temperature (350°C) using x-ray photoelectron spectroscopy. We could find that when Cu is sputter-deposited on the polyimide at high temperature, Cu-C-N complex is formed first, Cu-N-O complex and Cu-oxide are mainly formed successively, and then finally metallic Cu grows. In the chemical reaction point of view, the interface of Cu/polyimide at high temperature is than that at room temperature.

1. 서 론

최근, 상온에서 polyimide 위에 증착한 Cu의 초기성장 과정과 Cu/polyimide의 계면의 형태에 관하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용한 연구결과를 발표하였다[1]. 이 결과는 polyimide의 기본구조를 바탕으로 Cu의 증착과정에 따르는 변화를 나타내어주고 있다.

유기물인 polymer들은 고체 금속물질들과는 다르게, 이온선 조사[2-6], 전자선 조사[6, 7], x-선 조사[6], 그리고 열처리[8-10] 등의 효과에 의해 그 표면구조가 상당히 변화된다는 것이 보고되어 왔다. G. Marletta 등[6]이 보고한 결과에 의하면 PMDA-ODA 시료에 있어 이온선 조사의 경우와 열처리 한 경우, 표면의 조성비 변화에 있어서는

거의 유사하였다. 하지만 화학구조의 변화에 있어서는 조금 차이가 있어 열처리의 경우에는 주로 C=O 결합이 떨어져나감(decarboxylation) imine ring을 형성하고, 이온선 조사의 경우에는 decarboxylation의 발생과 함께, 에너지 전달에 의한 충돌효과로 구조 재배열로 인한 새로운 화학결합들이 형성된다. 이온선 조사의 경우는 강압적인 방법으로, polymer의 기본구조를 완전히 바꾸어 줄뿐만 아니라 이온이 갖는 에너지에 따라 표면의 거칠기와 함께 보다 깊은 곳까지 그 구조를 변화시키게 된다. 열처리에 의한 경우에는 주로 decarboxylation에 의한 현상이 주가 됨으로서 polymer의 표면만을 변화시키게 된다.

초고집적회로(ULSI: Ultra Large Scale Integration)의 다층배선을 구성하기 위하여, polymer위에 얇은 금속박

막을 증착시키려는 시도와 함께 polyimide 위에 Cu 박막증착에 따르는 특성연구들이 보고되어 왔으며[11,12], 기술적 측면에서 Cu와 polyimide간의 좋지 못한 계면접합력[13]을 강화시키기 위한 많은 시도가 있어왔다[5, 14]. 그들의 결과[5,14]에 의하면, 표면이 변화된 polyimide에 대한 Cu 박막의 계면접합력이 보다 강화되고 있다. Cu/polyimide 계의 계면접합력의 변화는 polyimide와 금속간의 다른 화학적 반응 및 구조가 계면에 형성되었음을 암시해준다.

본 연구의 목적은 열처리에 의해 변화된 polyimide 표면에 대한 Cu 초기증착 과정을 알아보는 것으로, 상온에서의 순수한 polyimide 표면에 대한 Cu의 초기성장 과정과 비교하였다. 고온 중(350°C)에서 polyimide 위에 Cu를 *in-situ*로 조금씩 증착하면서 polyimide 위에서의 Cu 성장에 따르는 화학 결합상태의 변화를 XPS를 이용하여 관측하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Dupont사에서 제작한 pyromellitic-dianhydride-oxydianiline(PMDA-ODA)(일명 Kapton[®]: [C₂₂N₂O₅]_n)을 사용하였다. 초기 진공도가 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr 인 UHV 챔버에서 기판인 polyimide의 온도를 350°C로 유지시킨 상태에서 그 위에 sputter 증착방법(3 keV의 Ar⁺ 이온 이용)에 의해 Cu를 $\sim 1 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 속도로 증착한 후, *in-situ*로 XPS를 이용하여 C(1s), N(1s), O(1s), Cu(2p_{3/2}) core-level과 Cu LMM Auger 스펙트럼들을 얻었다. 이 스펙트럼 역시 고온 중에서 얻어졌으며 증착된 Cu의 순도는 99.99%였다. Copper의 증착두께의 변화는 Cu의 조성비와 탄소의 조성비의 비 즉, Cu/C의 비로서 표시하였다. 이 실험은 온도조절 및 측정이 가능한 PHI 20-290 Hot/Cold Module Control이 부착된 PHI 10-325 Manipulator에서 수행되었다.

Cu가 증착되기 전·후의 표면 화학 성분변화를 보기 위해 사용된 XPS 장비는 PHI 5700이다. X-선원은 단일과장 Al K α (1486.6 eV)를 사용하였고, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV였다. 전기적으로 절연체인 polyimide 분석시 발생할 수 있는 charging 효과를 제거하기 위하여 전자선 중화장치를 사용하였다. 그리고 core-level의 결합에너지는, 순수한 polyimide에 대해서는 carbonyl O1s(532.3 eV), 그리고 Cu 증착 후에는 Cu 2p_{3/2}(932.6 eV)를 기준으로 모

든 peak를 보정하였다[15]. Cu 증착 전·후의 polyimide 표면의 C, N, O, Cu 원자조성비는 PHI사의 PC-ACCESS Multitechnique V6.0E를 이용하여 C, N, O, Cu core-level 스펙트럼의 면적을 계산함으로써 구하였다.

3. 결과 및 고찰

고온 효과에 의한 polyimide 표면의 변화와 함께 변화된 표면에 대한 Cu의 초기 성장과정을 *in-situ*로 XPS를 이용하여 알아보았다. Cu의 증착두께 변화에 따르는 C(1s), N(1s), O(1s), Cu(2p_{3/2}) core-level과 Cu LMM Auger 스펙트럼들을 관찰함으로써 온도효과에 의한 화학적 결합형태의 변화에 대하여 자세히 조사하였다.

Polyimide는 주로 벤젠 ring으로 이루어진 ODA 영역과 C-N 결합, C-C 결합, 그리고 C=O 결합으로 이루어져 있는 PMDA 영역으로 이루어져 있다[Fig. 6(a)]. 350°C로 온도를 유지한 상태에서 sputter 증착법으로 Cu를 증착함에 따라 변화된 기판인 polyimide의 조성비 변화를 보면 Fig. 1에서 보는 바와 같이 탄소에 비해 산소의 급격한 감소와 질소의 감소를 볼 수 있다. 이러한 산소의 급격한 감소는, Cu가 증착됨에 따라 산소의 전자자유행로에 의해 감소도 하지만 고온이라는 온도효과

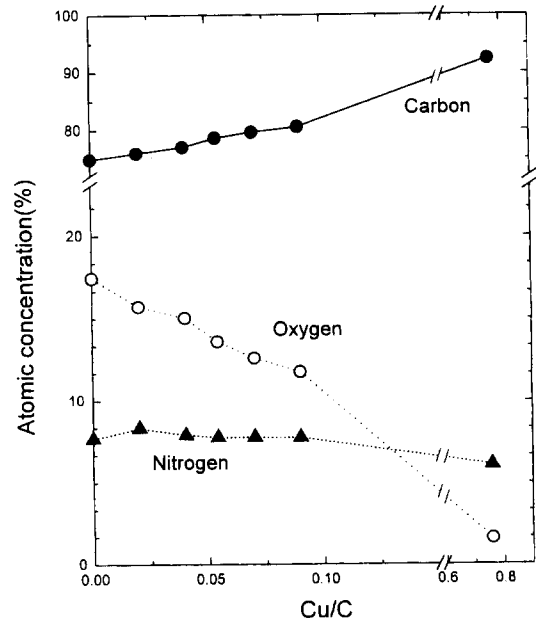


Fig. 1. The composition change in polyimide versus Cu/C ratio upon Cu deposition at high temperature.

와 함께 스퍼터링 증착법으로 증착되는 Cu가 결합력이 약한 PMDA 부분의 C=O 결합을 떼어내기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 상온에서의 Cu 증착의 경우와 같은 것으로 PMDA 영역을 주로 이루고 있는 질소와 산소가, 고온에서도 역시 Cu와의 반응물 형성에 참가하고 있다는 것을 말해준다.

세부적으로 비교하기 위해 C(1s), N(1s), O(1s)의 core-level 스펙트럼과 Cu LMM Auger 스펙트럼을 비교 관측하였다. Fig. 2는 고온 중에서 Cu 증착 전·후의 polyimide에 대한 XPS C(1s) 스펙트럼과 변화율이 작은 ODA 영역의 C-C 결합(피이크 I: 약 284.5 eV)에 대한 C=O 결합(피이크 III: 약 288 eV)과 C-O-C 또는 C-N 결합(피이크 II: 약 285.5 eV)의 변화를 보여주는 그래프이다. 고온 중에서의 순수한 polyimide로부터 얻어진 C(1s) 스펙트럼을 보면 비교적 피이크 I과 피이크 II의 높이가 비슷하고 피이크 III가 분명한 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리에 의해 polyimide 시료의 imide화가 더욱 잘되었음[16]을 나타내어주는 것이다. 순수한 polyimide에 대해 Cu가 증착됨으로서 PMDA 영역의 C-N과 ODA 영역의 C-O-C가 중첩되어 나타나는 피이크 II와

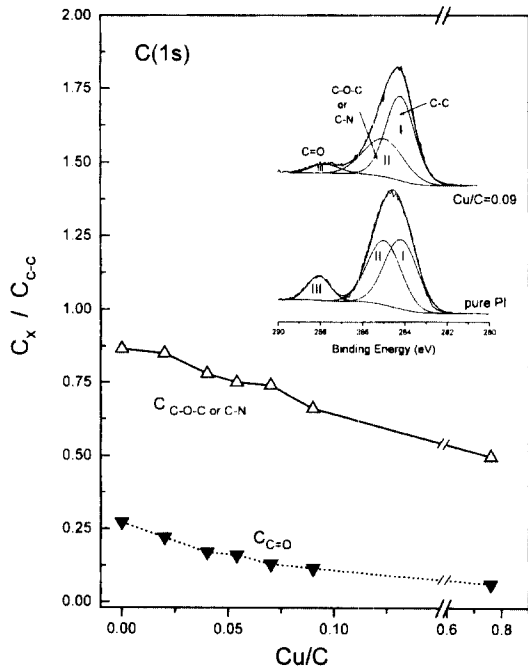


Fig. 2. The ratio of C_x with respect to C-C bond in C(1s) spectra ($x = \text{C-O-C}$ or C-N bond and C=O bond): C(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface at high temperature.

C=O 결합에 의한 피이크 III의 감소를 볼 수 있다. Cu의 증착두께 변화에 따르는 각 피이크들의 변화 그래프를 보면, ODA 부분에 비하여 PMDA 부분이 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 피이크 II의 감소율이 C=O 피이크의 감소율 보다 좀더 크게 보여지는 이유는 C=O 결합의 감소로 인한 PMDA 부분의 C-C 결합의 감소와 C-N 결합의 감소가 중복되었기 때문이다. 이러한 결과로부터 상온에서의 결과와 마찬가지로, 고온 중에서 증착된 Cu가 주로 polyimide의 PMDA 영역과 반응한다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 역시 C(1s) 스펙트럼에서 증착된 Cu가 탄소와 결합되었음을 보여주는 새로운 피이크는 볼 수가 없다.

Fig. 3은 고온 중에서 Cu 증착 전·후의 polyimide에 대한 XPS N(1s) 스펙트럼과 Cu의 증착두께 변화에 따라 변화되는 Cu-N-O complex와 imide의 비를 보여주는 그래프이다. 스펙트럼에서 보는 바와 같이 Cu가 증착되면 질소 피이크가 넓어지면서 imidic ring에 있는 C-N 결합(약 400.1 eV)에 의한 피이크보다 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 피이크가 형성되는데 이는 이미 발표된 상온 증착의 결과[1]로 볼 때, Cu-N complex가 형성되었음을 의미한다. Cu-N complex의 형성 정도를 보면, 증착 초기부터 Cu/C의 비가 0.07정도 될 때까지 급격한 imide의 감소와 함께 Cu-N complex의 형성을 볼 수 있

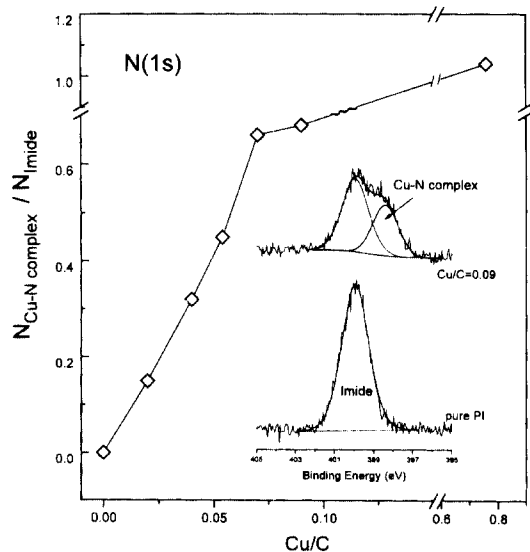


Fig. 3. The ratio of Cu-N complex with respect to imide in N(1s) spectra: N(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface at high temperature.

다. 하지만 Cu/C의 비가 0.07 이상이 되면 그 변화 정도가 미약하다는 것을 알 수 있다. 이는 고온 중에서 polyimide 기관의 질소 부분과 Cu가 반응하는 영역이 제한되어 있다는 것을 의미하는 것으로 이는 이전에 발표된 상온에서의 결과와 비슷하다. 하지만 상온의 경우에는 Cu/C의 비가 0.39 영역 정도까지 polyimide의 질소부분과 Cu와의 반응물 형성이 있었던 것으로 미루어보아 고온 중 계면에서의 반응물 형성이 상온 중에서도 보다 작다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 고온 중에서 Cu 증착 전·후의 polyimide에 대한 XPS O(1s) 스펙트럼과 Cu의 증착두께 변화에 따르는 ODA 영역의 C-O-C 결합에 대한 C=O 결합과 Cu 산화물의 변화를 보여주는 그래프이다. C-O-C 결합(533 eV) 피이크를 기준으로 한 것은 PMDA 영역에 비해 ODA 영역의 변화가 적기 때문이다. 이 O(1s) 스펙트럼을 보면, 고온 중에서 Cu 증착시, 순수한 polyimide에 비해 C=O 결합(약 531.8 eV) 피이크의 급격한 감소와 함께 스펙트럼이 넓어지면서 보다 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 피이크가 형성된다. 이 새로운 피이크는 Cu 산화물(약 530.2

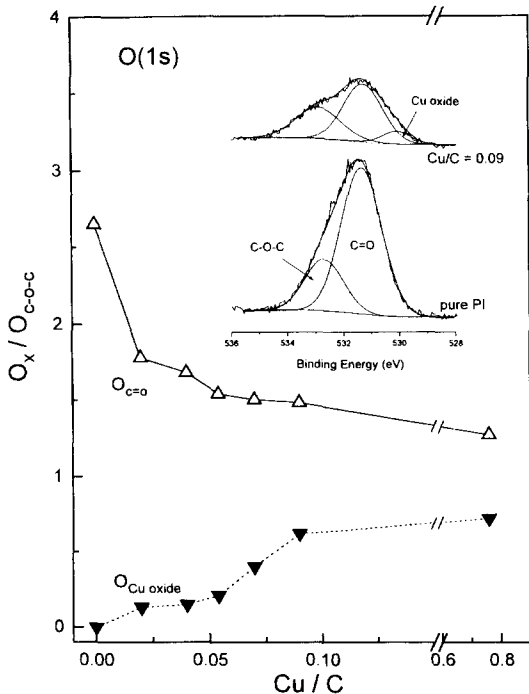


Fig. 4. The ratio of O_x with respect to C-O-C bond in O(1s) spectra (x=Cu oxide and C=O bonds): O(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface at high temperature.

eV)로 알려져 있다. 이들 피이크들의 변화 그래프에서 C=O 부분이 이미 초기상태에서부터 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있으며, Cu 산화물은 Cu/C의 비가 ~0.05 이상에서부터 비교적 잘 형성되다가 Cu/C의 비가 ~0.1 이상부터는 Cu 산화물의 형성이 거의 없음을 볼 수 있다. Cu/C의 비가 0.55 영역 정도까지 Cu 산화물이 형성됨을 보여준 상온의 결과와 비교해 볼 때, Cu와 polyimide의 질소와의 반응물인 Cu-N complex 형성의 경우와 마찬가지로 고온 중 Cu/polyimide 계면에서의 Cu 산화물 형성이 상온 중에서도 작다는 것을 알 수 있다.

이상의 고온 중에서 polyimide 위에 Cu를 증착함에 따라 변화된 C(1s), N(1s), 그리고 O(1s) 스펙트럼 결과로 볼 때, polyimide와 Cu사이의 계면에 형성되는 과정은 Cu 증착 초기에는 Cu-N complex가 주가 되다가, Cu 증착두께가 증가하면 Cu 산화물이 주가 되고, 어느 한계가 지나가면 더 이상 반응물이 형성되지 않고 metallic Cu로 성장하는 것이다. 이러한 결과는 상온에서의 Cu 증착시의 결과와 일치한다. 증착시의 온도 효과가 주는 차이점은 상온 중에서 Cu/polyimide 계면에서의 반응물 형성 영역에 비해 고온 중에서의 Cu/polyimide 계면에서의 반응물 형성 영역이 매우 작다는 것이다. 즉, 고온 중에서 형성된 Cu/polyimide 박막의 경우가 상온에서 형성된 Cu/polyimide 박막에 비해 계면이 매우 예리함을 말해주고 있다. 이러한 Cu/polyimide 계면의 예리함은 열처리 효과에 의한 decarboxylation 및 불순물의 탈착 효과가 표면의 거칠기를 감소시켜주기 때문인 것으로 추측되어진다.

Fig. 5는 x-선 Cu LMM Auger 스펙트럼이다. 화학적인 변화에 민감할 뿐만 아니라 Cu 화합물에 대한 보다 많은 정보를 지니고 있는 Cu LMM Auger 스펙트럼을 보면, 상온에서와 마찬가지로 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu LMM Auger 스펙트럼의 주 피이크의 위치와 모양이 아주 다르게 변화하고 있다. Cu의 증착 초기(Cu/C가 0.02 일 때에는) 주 피이크의 위치가 대략 572 eV 부근에 나타나고, Cu의 증착두께가 증가함에 따라 주 피이크가 서서히 낮은 에너지 쪽으로 이동하면서, Cu/C가 0.09 정도 되는 부분에서는 metallic Cu를 나타내주는 568 eV의 피이크도 분명하게 나타나기 시작해서 Cu의 증착두께가 더욱 증가함에 따라 이 metallic Cu 피이크가 주가 되는 것을 볼 수 있다. Cu LMM Auger 스펙트럼에 있어, 572 eV 부근에 나타날 수 있는 화합물은 Cu-C-N complex, 571 eV 부근에 나타날 수 있

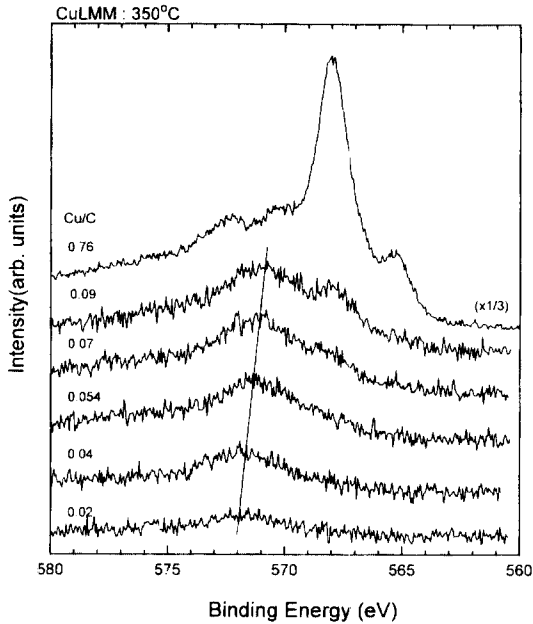


Fig. 5. Cu LMM x-ray induced Auger peaks measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at high temperature.

는 화합물은 Cu-N-O complex, 그리고 570 eV에 나타나는 화합물은 Cu 산화물이 있다[17]. 이 결과로 볼 때, 고온 중에서 polyimide 위에 Cu를 증착하게 되면 Cu/polyimide 계면에 초기에는 Cu가 Cu-C-N complex를 먼저 형성하고 점차적으로 Cu-N-O complex에서 Cu 산화물을 형성하다가 metallic Cu로 성장해 가는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 상온에서의 결과와 조금 다르다. 하지만 Cu-C-N complex의 형성을 제외하면 상온에서의 Cu 증착의 경우와 일치한다.

이 Cu-C-N complex의 형성을 나타내어주는 572 eV 피이크의 출현은 상온 중에서 Cu 증착시에는 볼 수 없었던 것으로, 고온 중에서 Cu/polyimide 계면에 Cu-C-N complex의 형성 가능성을 생각해 보았다. Heat of formation(ΔH) 관점에서 볼 때, Cu-N-O complex가 비교적 음으로 큰 ΔH 값($\Delta H = -303$ kJ/mole)[18]을 갖기 때문에 ΔH 값이 96 kJ/mole[18]인 Cu-C-N complex가 먼저 형성된다는 것은 불가능한 것으로 보여진다. 그러나 고온이라는 다른 상황이 초기의 polyimide 구조를 바꾸어 준다면, 이미 변화된 polyimide 표면에 Cu가 증착되는 것이기 때문에 이 Cu-C-N complex의 형성이 가능해 질 수 있다. 이러한 가능성을 고려하여 Cu와 polyimide 계

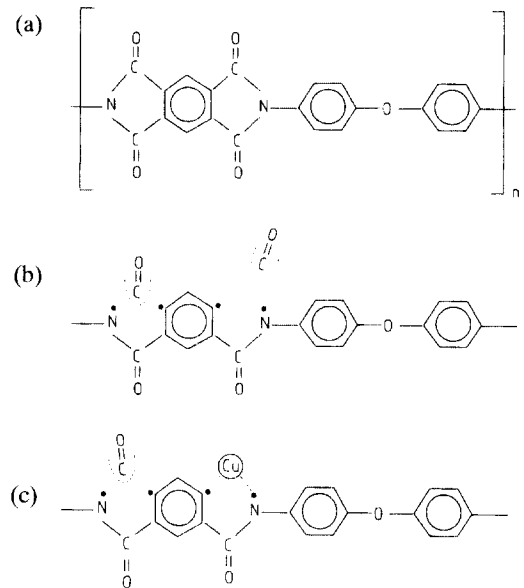


Fig. 6. A proposed model for the interfacial interaction between PMDA-ODA polyimide and Cu during sputtered deposition of Cu on the polyimide. (a) Basic units of the molecular structure of polyimide. (b) A decarboxylation of polyimide by heat treatment. (c) Interaction between Cu atoms and polyimide at high temperature.

면에서의 반응에 대하여 polyimide의 기본구조와 연결지어 단계별로 Fig. 6(a), (b), 그리고 (c)로 나누어 생각해 보았다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있는 것처럼 상온에서는 기본적인 PMDA-ODA polyimide 구조(C:N:O=22:2:0)를 이루고 있지만, 이 polyimide에 열처리를 가하게 되면 Fig. 6(b)에 나타내어진 것과 같이 비교적 결합력이 약한 C=O 결합이 떨어져 기체상태로 방출이 되고, C=O가 떨어져 나간 부분에는 dangling 결합이 형성된다. 그러므로 고온 중에서 Cu를 증착한다는 것은 상온에서와는 다르게 polyimide의 표면구조가 Fig. 6(b)와 같이 변화된 상태에서 출발한다는 것이다. 증착된 Cu가 polyimide 표면에 형성된 dangling 결합에 Cu가 자리를 차지하는 것[Fig. 6(c)]은 ΔH 값과는 무관하게 화학적으로 매우 안정하다 할 수 있다. 이 모델을 근거로 볼 때, 상온에서와는 달리 고온 중에서 Cu-C-N complex가 형성되는 것은 당연한 결과라 할 수 있다.

이상의 결과들을 종합하여 보면 다음과 같다. 고온 중에서 polyimide 위에 Cu를 증착시켰을 때, Cu/polyimide의 계면에는 전체적으로 Cu-N complex와 Cu 산화물이 함께 존재한다. 그 중에서도 증착 초기(Cu/C=0.02)에는

Cu-C-N complex가 주가 되고, Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu-N-O complex에서 Cu 산화물, 그리고 metallic Cu의 순으로 성장하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 계면에서의 반응물 형성 관점에서 볼 때, 상온에서의 증착 결과와는 달리 Cu/polyimide의 계면이 매우 예리하였다.

4. 결 론

고온 중에서 polyimide 위에 Cu를 *in-situ*로 조금씩 증착하면서 polyimide위에서의 Cu 성장에 따르는 화학결합 상태의 변화를 XPS를 이용하여 관찰하고 이전의 상온 증착의 결과와 비교함으로써 온도 효과에 의한 polyimide 위에서의 Cu의 초기성장 과정에 대하여 조사하였다.

Cu-N complex의 형성 정도를 보면, 증착 초기부터 Cu/C의 비가 0.07정도 될 때까지 급격한 imide의 감소와 함께 Cu-N complex의 형성을 볼 수 있다. 하지만 Cu/C의 비가 0.07 이상이 되면 그 변화 정도가 미약하다는 것을 알 수 있다. 이는 이전에 발표된 상온에서의 결과(Cu/C의 비가 0.39 영역 정도까지 polyimide의 질소부분과 Cu와의 반응물 형성)에서 보다 반응물 형성영역이 매우 작다는 것을 나타내어 준다.

Cu 산화물은 Cu/C의 비가 ~0.05 이상에서부터 비교적 잘 형성되다가 Cu/C의 비가 ~0.1 이상부터는 Cu 산화물의 형성이 거의 없음을 볼 수 있다. Cu/C의 비가 0.55 영역 정도까지 Cu 산화물이 형성됨을 보여준 상온의 결과와 비교해 볼 때, Cu와 polyimide의 질소와의 반응물인 Cu-N complex 형성의 경우와 마찬가지로 고온 중 Cu/polyimide 계면에서의 Cu 산화물 형성이 상온 중에서도 작다는 것을 알 수 있다.

Cu LMM Auger 스펙트럼으로부터, Cu/polyimide의 계면에는 전체적으로 Cu-N complex와 Cu 산화물이 함께 존재한다. 그 중에서도 증착 초기(Cu/C=0.02)에는 Cu-C-N complex가 주가 되고, Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu-N-O complex에서 Cu 산화물, 그리고 metallic Cu의 순으로 성장하는 것을 볼 수 있었다. 상온에서와는 다르게 고온 중에서 Cu-C-N complex가 형성되는 것은, 열처리에 의해 polyimide 표면에 형성된 dangling 결합에 Cu가 자리를 차지하기 때문이다.

이상의 결과들로부터, 고온 중에서 Cu 증착시 Cu/polyimide의 계면은 상온 증착시 보다 매우 예리하며, Cu 증착초기에 Cu/polyimide 계면에 Cu-C-N complex의 반응물이 먼저 형성되고, 그 뒤에 상온 증착시와 마찬가지로

로 Cu-N-O complex, Cu 산화물, 그리고 metallic Cu의 순으로 성장해 가는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 지원(과제번호: BSRI-97-2426)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이연승, 황정남, 한국진공학회지 **6**, 187 (1997).
2. G. Marletta, C. Oliveri, G. Ferla and S. Pignataro, Surf. Interface Anal. **12**, 447 (1988).
3. 이연승, 최일상, 정성문, 채근화, 황정남, 김태규, 조성진, 응용물리 **6**, 499 (1993).
4. H. Tahara, T. Kawabata, L. Zhang, T. Yasui and T. Yoshikawa, Nucl. Instrum. Methods **B 121**, 446 (1997).
5. G. S. Chang, S. M. Jung, Y. S. Lee, I. S. Choi, C. N. Whang, J. J. Woo and Y. P. Lee, J. Appl. Phys. **81**, 135 (1997).
6. G. Marletta and F. Iaconda, Am. Chem. Soc. Macromolecules **24**, 99 (1991).
7. A. A. Galuska, J. Vac. Sci. Technol. **B 8**, 470 (1990).
8. P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. LeGoues and B. D. Silverman, J. Vac. Sci. Technol. **A 3**, 739 (1985).
9. S. G. Anderson, H. M. Meyer III, Lj. Atanasoska and J. H. Weaver, J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, 38 (1988).
10. G. Marletta, Nucl. Instrum. Methods, **B 65**, 50 (1992).
11. A. Ringenbach, Y. Jugnet and Tran Minh Duc J. Adhesion Sci. Technol. **9**, 1209 (1995).
12. J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau and G. Lecayon, J. Vac. Sci. Technol. **A 15**, 353 (1997).
13. C. E. Sroog, J. Polym. Sci. Macromol. Rev. **11**, 161 (1976).
14. A. A. Galuska, J. Vac. Sci. Technol. **B 8**, 482 (1990).
15. J. O. Olowolafe, J. Li and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. **68**, 6207 (1990).
16. Y. S. Lee, K. W. Kim, S. C. Choi, C. E. Hong, I. S. Choi, K. Jeong and C. N. Whang, Nucl. Instrum. Methods **B 94**, 66 (1994).
17. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics Inc., USA, 1995).
18. G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, *SI Chemical Data* 2nd ed. (John Wiley & Sons Australia PTY. LTD, Sydney, 1971) p.35.