

폴리머의 어블레이션 시 소거성 잉크를 이용한 잔유물 제거공정 개발

신동식* · 이제훈* · 서정* · 김도훈**

*한국기계연구원 정보장비연구센터 레이저공정장비팀

**연세대학교 금속공학과

Development of Debris-free Process using Erasable Ink for Polymer Ablation

D. S. Shin*, J. H. Lee*, J. Suh* and T. H. Kim**

*Laser & E-beam Application Team, IT Machinery Research Center,
Korea Institute of Machinery & Materials

**Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Abstract

The excimer laser ablation of a polymer occurs by the excitation of chemical bonds to energy levels that are above the dissociation energy. In this process, however, fragmented debris is finally ejected explosively by the scission of bonds and accumulates on the material surface. In the present work, a process for eliminating surface debris contamination generated by the laser ablation of a polymer is developed. The proposed approach for removing surface debris utilizes an erasable ink pasted on a polyimide. The ink pasted polyimide is ablated by a KrF excimer laser. The surface debris ejected from the polyimide is then combined with the ink layer on the polymer. Finally, both the surface debris and the ink layer are removed using adhesive tape or alcohol solvent. The results suggest that the erasable ink method is a simple, low cost, and extremely effective debris eliminating process.

Key words : excimer laser(엑시머레이저), surface debris(표면잔유물), debris-free process(잔유물 제거공정), erasable ink(소거성 잉크), polyimide(폴리이미드)

1. 서 론

KrF 엑시머 레이저를 이용한 폴리머의 어블레이션은 주로 페닐시스템(phenyl system)으로 이루어진 발색단에서의 광에너지 흡수에 의한 광화학적 분해를 주요 메커니즘으로 하고 있다¹⁾. 이때 국부적으로 폭발현상이 발생하는데 높은 압력차에 의해 분해된 이온들이 분출된다. 분출되는 이온들 중 가장 높은 비중을 차지하고 있는 성분은 탄소로서 표면잔유물(surface debris)의 주성분을 이루고 있다. 이외에도 CO₂, CO, H₂O, HCN, 및 CN등이 여러 가지 화학적 분석장치를 통해 분석된 바 있다^{2~5)}.

이러한 표면잔유물은 분해된 폴리머의 이온들이 표면에 재증착(re-deposit)된 것으로서 탄소의 전도성으로 인하여 전기적으로 심각한 문제를 일으킬 뿐만 아니라 기계시스템에서 불순물로 작용하여 오작동을 유발할 수 있다. 즉, 마이크로 전자산업에서 엑시머 레이저 어블레이션 기법을 이용하여 미세패턴을 제작할 경우 상용화를 위한 큰 장애물로 작용하여 잔유물 제거공정(debris-free process)개발의 필요성은 필수적이라고 볼 수 있다.

Fig. 1은 Exitech사에서 엑시머 레이저를 이용하여 폴리머를 가공한 예로서 재증착된 표면잔유물을 가공부 주변에서 쉽게 관찰할 수 있다. 이와 같은 표면잔유물을 제거하기 위해서 기존의 연구는 활발히 진행된 바 있는데 대표적인 예는 고압의 가스 또는 진공상태의 어블레이션과 같이 분위기 가스의 조절에 의한 방법 및 레이저클리닝, 플라즈마 클리닝과 같이 후처리공정에 의해 개발된바 있다.

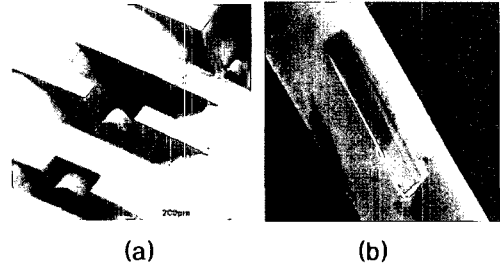


Fig. 1 Samples formed surface debris on excimer laser ablation (a) 3D machining, (b) Notch ablation (Exitech).

일반적으로 폴리이미드(polyimide: PI)의 경우 산업적으로 가장 널리 사용되는 반면 가장 많은 표면잔유물을 생성하기 때문에 폴리이미드의 표면잔유물을 제거하기 위한 노력이 많이 시행되어졌다. 대표적인 예로서 Lankard⁶⁾는 진공상태에서, Brannon⁷⁾ 헬륨과 산소상태에서 어블레이션을 시행하였다. 이에 Lankard는 진공상태에서의 공정은 표면잔유물이 다소 줄어들기는 하였지만 완벽히 제거되지 될 정도의 효율적인 방법은 아니라고 판단하였다. 한편 헬륨 가스 상태에서 어블레이션을 한 경우 폴리머의 이온화작용을 막을 수 있어 표면잔유물을 제거할 수 있을 것으로 생각했으나 표면잔유물은 여전히 존재하였다. 그렇지만 산소 분위기 하에서의 가공실험에서 표면잔유물은 현저히 줄어들었는데 분출된 탄소알갱이가 주변의 산소와 반응하여 산화탄소(CO₂, CO)를 형성하였기 때문으로 판단되었다. 그러나 높은 물 증량을 가진 탄화수소가 산화과정에 참여하지 않은 관계로 표면에 존재하게 되는 단점이 있었다⁷⁾.

이와 같은 가스분위기에서의 제거방법 외에도 후처리에 의한 제거방법이 소개된 바 있는데 레이저 클리닝⁸⁾과 O₂플라즈마 클리

닝⁹⁾이 연구되었다. Fig. 2는 O₂ 플라즈마를 이용하여 폴리이미드의 상면에 형성되었던 표면잔유물을 제거한 후의 재료표면 전자현미경 사진으로서 잔유물은 제거되었지만 불규칙적인 표면형상이 나타났다. 이는 레이저 클리닝의 경우에도 비슷한 위험부담이 있어 레이저 및 O₂플라즈마와 같이 후처리에 의한 클리닝은 마이크로 패터닝에서 적합하지 않은 것으로 판단된다.

상기 설명한 기존의 접근법은 표면잔유물을 완벽하게 제거할 수 없었을 뿐만 아니라 고가의 장치비와 복잡한 주변장치로 인하여 상용화에 많은 한계점에 노출되었다. 이에 따라 폴리머의 어블레이션 시 발생하는 표면잔유물을 제거할 수 있는 새로운 공정의 필요성이 대두되었다. 본 논문에서 대체하고자 하는 공정의 요구조건은 기존의 공정에 비해 저가이며 장비의 제약을 받지 않으면서도 완벽히 제거가 가능한 공정으로서 소거성 잉크를 이용한 표면잔유물을 제거하는 공정을 제시하고 있다.

2. 실험방법

폴리머의 레이저 어블레이션을 위해 사용된 가공기는 248nm 파장을 방출하는 KrF 엑시머 레이저(독일ATL사)를 사용하였으며 시편(target)



Fig. 2 The surface of polyimide after elimination surface debris using O₂ plasma system (HITACHI DRY MAX:150W).

상에서의 에너지 밀도(energy density)는 0.25~5J/cm² 를 나타낸다. 실험에 사용한 엑시머 레이저는 수십 나노초급의 펄스 폭을 가지는 일반 엑시머 레이저와는 달리 5~6ns의 펄스폭을 조사할 수 있어 폴리머의 광화학반응에 유리한 레이저로 알려져 있다. 본 실험에서의 재료의 선정은 페닐시스템(phenyl system)의 갯수에 따른 분류로서 벤젠고리가 없는 PMMA부터 1개인 PET, 2개인 PC, 그리고 벤젠고리의 수가 3개인 폴리이미드로서 실험을 한 후 표면잔유물이 가장 많은 재료를 선정해 잔유물 제거공정(debris-free process)에 적용하였다.

잔유물을 유발시키기 위한 마스크 프로젝션 기법(mask projection)은 상기 Fig. 3에 개략도로서 상세히 설명하고 있으며 변수로서 l 은 955.9mm, L 은 95.59mm 그리고 f 는 86.9mm 인 조건하에 1/10의 축소비로서 엑시머 레이저 빔을 조사하였다.

Fig. 4는 본 실험에서 표면잔유물을 유발하기 위해 고안된 시편으로서 가로 50 μ m, 세로 300 μ m의 직사각형 빔을 마스크 프로젝션 기법(mask projection)을 이용하여 3.1J/cm², 펄스 반복율 200Hz, 홀 당 조사 펄스 수 700번인 조건으로 가공하였다. 이를 위해서 마스크는 500 \times 3000 μ m를 사용하였고 앞서 설명한 바와 같이 1/10으로 축소시켜 동일 형상의 패턴을 제작할 수 있었다.

한편 표면잔유물의 성분을 규명하기 위하여 X-선 광전자 분광기(XPS : X-ray Photoelectron

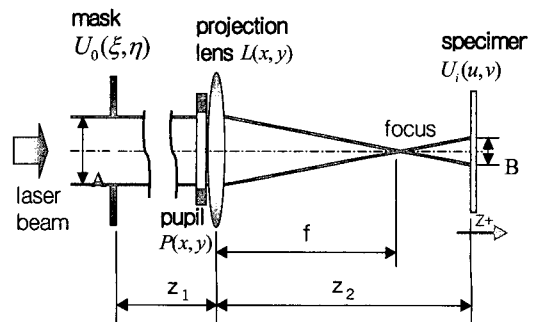


Fig. 3 Geometrical layout of mask projection.

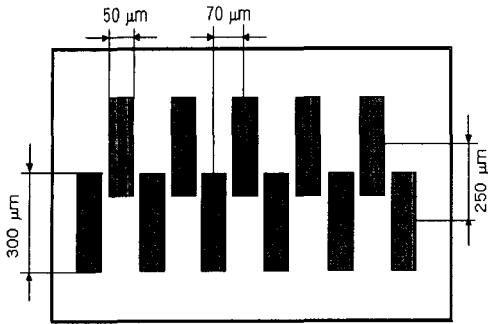


Fig. 4 Geometry and dimensions of the workpiece.

Spectroscopy-Model:ESCALAB 220i-XL)를 사용하였다. X선 광전자 분광기는 X-선을 고체 상태의 물질에 입사한 후 방출된 전자를 관측하여, 물질 표면의 정성 및 정량 분석, 표면 깊이에 따른 조성 변화를 측정할 수 있는 수직 분포 분석, 또는 이미지 매핑을 통하여 표면의 조성 및 화학적 결합 상태 및 구조에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있는 대표적인 표면분석 장비이다. 본 실험에서는 잔유물이 가장 많이 발생하는 재료를 선정하여 후 모재상태와 잔유물 상태를 전자현미경과 AFM을 이용하여 비교 분석하였다.

본 실험에서는 상기 제기한 잔유물의 제거를 위해서 소거성 잉크를 이용하였다. 소거성 잉크는 유기용제(ethanol, isopropanol), 안료(carbon black), 분산재(dispersing agent: polyvinylbutyral), 및 이형제(release agent: n-Butyl stearate)로 이루어진 화합물로서 주로 화이트 보드마카용 잉크로 사용되는 재료이며 Sakura color products의 특허^{10,11)}에 기반을 두고 있다. 이때 안료인 카본블랙은 잉크 내에서 균일하게 분포하게 되어야 하며 분산재는 용재 내에서는 이형제와 용해될 수 있어야 하며 이형제는 잉크층과 실험시편과의 계면에 위치하여 잉크가 시편에 정착되지 않게 하는 역할을 해주어 추후 소거성을 띄게하여 주는 역할을 한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 실험재료의 선정

앞서 설명한 바와 같이 KrF 엑시머 레이저 어블레이션은 주로 페닐시스템으로 이루어진 발색단에서 흡수가 일어나 폴리머의 분해를 유발시킨다¹⁾. 또한 벤젠고리의 다광자 분해현상을 계산한 Dietz¹²⁾의 실험결과를 참고하면 벤젠고리는 248nm 엑시머 레이저 빔의 경우 임계 어블레이션 값 이상에서 다량의 포톤을 흡수하여 탄소 및 탄화수소로 분해되기 시작한다. 이에 따라 페닐시스템이 주요 흡수단이라는 판단 하에 실험재료는 벤젠고리의 수에 따라 선정되었다. 즉 벤젠고리가 없는 PMMA, 그리고 각각 1, 2, 3개인 PET, PC 및 PI를 선정하여 펄스반복율 200Hz, 에너지 밀도 $3.1\text{J}/\text{cm}^2$, 빔 직경 $50\mu\text{m}$ 로서 펄스수 5번에서 100번인 조건으로 레이저 빔을 조사해 보았다.

Fig. 5는 상기 조건으로 드릴링한 후 주변부의 표면잔유물(surface debris)을 관찰한 전자현미경 사진으로서 각 사진을 비교해본 결과는 페닐시스템이 많고 248nm 파장에 대한 흡수율이 가장 높은^{7,13)} 폴리이미드에서 상대적으로 표면잔유물이 많이 발견되었다는 것이 명백히 드러났다. 이는 248nm의 빔을 방출하는 KrF 엑시머 레이저로 폴리머를 가공할 경우 페닐시스템이 많은 폴리머 재료일수록 흡수율이 높으며 표면잔유물이 많이 생성된다는 기존의 연구결과를 뒷받침해준다. 이에 따라 잔유물 제거공정을 위한 재료는 흡수율이 제일 높으며 벤젠고리가 많이 포함된 폴리이미드로 선정하여 실험을 진행하였다.

3.2 X선 광전자 스펙트럼을 이용한 성분 분석

폴리머가 엑시머 레이저에 의해 가공될

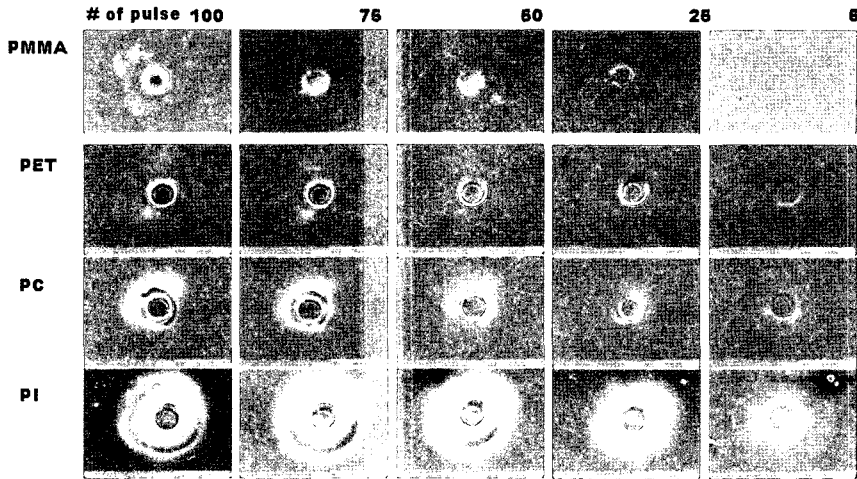


Fig. 5 Distribution of surface debris after KrF excimer laser ablation of various polymers according to number of pulses.

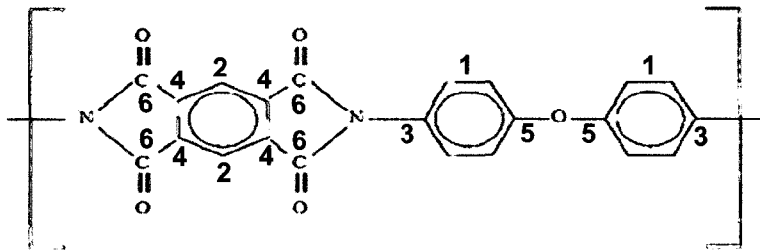


Fig. 6 The various carbon structures in polyimide.

경우 폭발적인 분해과정에 의하여 가장 빨리(10^5-10^7cm/s) 분출되어 날아가는 이온이 탄소이온이다³⁾. 이는 여러 가지 이온화된 물질중에 탄소 성분이 재료의 표면에 가장 먼저 도달한다는 의미가 되며 모재와 표면 잔유물의 계면에서 주성분이라는 것을 의미한다^{6,14,15)}. 이에 대한 고찰을 좀더 자세히 하기 위해 표면잔유물의 제거 실험에 앞서 폴리이미드와 엑시머 레이저에 의한 표면잔유물의 X선 광전자 분광스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 7은 폴리이미드의 X선 광전자 스펙트럼과 KrF 엑시머 레이저 빔에 의해 폴리이미드상에 생성된 표면잔유물의 X선 광전자 스펙트럼을 비교 분석한 그래프로서 Fig. 6

에서 볼 수 있는 폴리이미드내부의 6가지의 탄소 구조에 따른 분석내용이다. 상기 그래프의 두드러진 특징을 살펴보면 페닐시스템 (Site 2~5)에 관계되는 피크는 표면잔유물의 경우에는 현격히 낮아지는 반면 C-C-C 결합에 해당되는 284.7eV는 284.1eV로 변했다는 것을 알 수 있다. 여기서 284.7eV는 벤젠고리 내부의 C-C-C 결합을 의미하며 284.1eV는 벤젠고리 형태가 아닌 C-C-C 결합에 해당된다. 이로서 유추할 수 있는 내용은 페닐시스템이 주로 파괴되어 탄소층을 형성시켰다는 것을 추론할 수 있으며 이와 같은 증거는 앞서 설명한 페닐시스템에서 주요 흡수가 일어난다는 것에 대한 주요 증거라고 볼 수 있다.

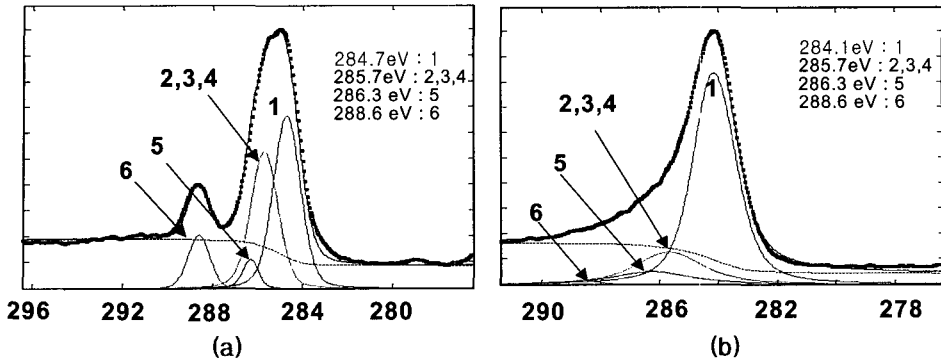


Fig. 7 XPS spectra of (a) PI, (b) surface debris.

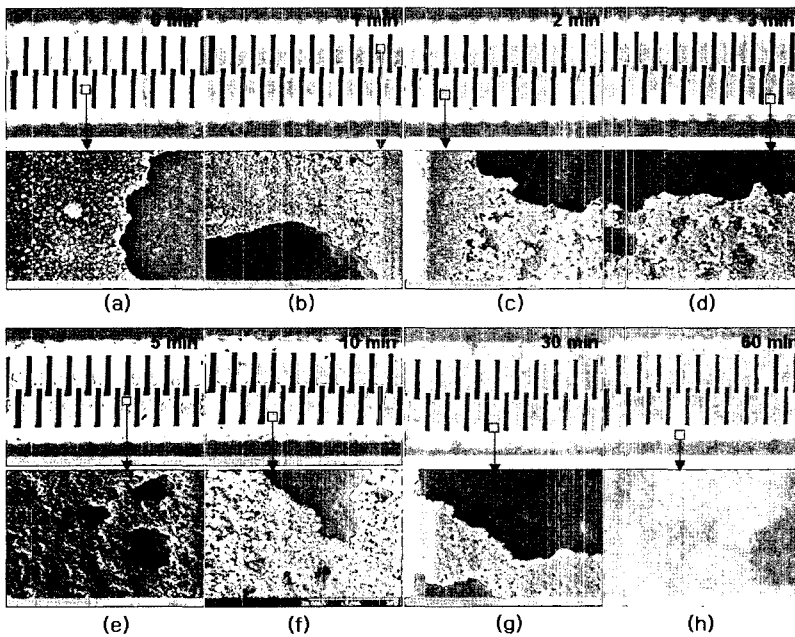


Fig. 8 SEM photos of distributed surface debris after ultrasonic cleaning for (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 5 min, (f) 10 min, (g) 30 min, and (h) 60 min in an alcohol bath.

3.3 알코올을 이용한 세척공정

Fig. 8은 폴리이미드의 KrF 엑시머 레이저에 의한 어블레이션시 발생한 표면잔유물의 알코올 세척과정을 보여주는 전자 현미경사진으로서 Fig. 8(a)는 표면잔유물이 발생한 직후의 모습이다. 이때 표면잔유물이 보이지 않는 부분이 있는데 이는 레이저와의 반응시 충격파에 의해서 기존의 표면잔유물이 떨어져 나간 모습이다. Fig. 8(b)~

(h)는 알코올 분위기하에서 초음파 세척기를 이용하여 한 시간동안 클리닝하는 과정으로서 모재와의 결합력이 높아 완벽하게 표면잔유물을 모재층에서 제거하기에는 역부족이라는 것을 알 수 있다.

3.4 소거성 잉크를 이용한 잔유물 제거공정

본 논문에서 탄소 성분을 주성분으로 하며 일반적인 습식 크리닝으로 처리하기에는

결합력이 강한 표면잔유물을 제거하기 위한 새로운 방법인 소거성 잉크(erasable ink)를 도입했다. Fig. 9는 소거성 잉크를 이용한 잔유물 제거공정의 개략도로서 다섯 단계로 이루어진다. Fig. 9(a)는 본 실험에서 선정된 재료인 폴리이미드이며 Fig. 9(b)는 폴리이미드 상에 잉크를 도포한 상태를 보이고 있다. 소거성 잉크가 재료에 도포되면 용제는 휘발되어 사라지며 안료인 카본블랙을 결합시키는 분산제 및 이형재층으로 나뉘어져 수 마이크론 두께의 잉크층이 형성된다. Fig. 9(c)는 Fig. 9(b)의 상태에서 엑시머 레이저 가공을 하고 있는 장면으로서 잉크층은 어블레이션시 발생하는 플라즈마의 열과 충격파에 견딜 수 있어야 한다.

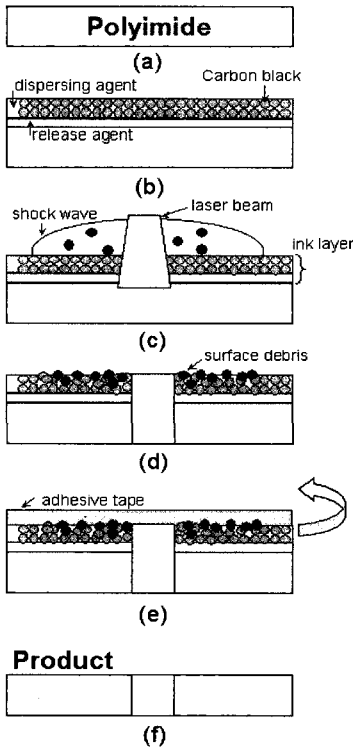


Fig. 9 Removal process of the surface debris: (a) polyimide film, (b) erasable ink pasting process, (c) laser ablation process of ink-pasted film, (d) the combined surface debris, (e) stripping of the surface debris with black ink, and product.

이러한 폴리이미드의 어블레이션 공정에서 발생한 탄소성분의 표면잔유물이 잉크층에 흡수되는데 Fig. 9(d)에서 잘 보여지고 있다. 이때 표면잔유물이 소거성 잉크층에 흡수되는 이유는 소거성잉크의 분산제의 작용으로 가능하다. 분산제는 다른 말로 결합제(binding agent)라고도 하는데 안료로 사용되는 카본블랙을 균일하게 분포시키는 역할과 동시에 이들을 결합시키는 역할을 한다. 뿐만아니라 레이저 가공시에 발생하는 탄소성분의 표면잔유물을 결합시켜 폴리이미드로 침투할 수 없게 차단하는 역할을 하고 있다. 이후 접착테이프(3M Scotch Magic™ Tape)에 의해 표면잔유물은 잉크와 함께 제거할 수 있다. 이는 이형재 층이 폴리이미드와 잉크층을 분리시켰기 때문에 가능한 결과이다. 접착테이프 외에도 알코올 분위기하에서 잉크층이 제거되는데 이는 소거성 잉크의 주요 용제는 알코올을 기반으로 하고 있기 때문이다.

Fig. 10은 소거성 잉크가 도포된 폴리이미드 상에 엑시머 레이저로 어블레이션 가공한 결과로서 레이저 가공조건은 Fig. 8(a)의 경우와 동일하다. 그러나 표면잔유물의 분포 및 형태가 다르게 보인다는 것을 알 수 있다. 즉 Fig. 10(a)는 Fig. 8(a)에 비해 작은 표면잔유물 분포를 가진 것처럼 보이나 이는 표면잔유물이 소거성 잉크층으로 흡수되어서 일어나는 현상이며 Fig. 10(b), (c)를 보면 쉽게 판단할 수 있다. 또한 광화학 반응시 폭발적인 분해과정에서 발생하는 충격파에도 소거성 잉크층이 분해되지 않아 폴리머의 어블레이션 가공에 유리하다고 판단된다.

Fig. 11은 폴리이미드 상부에 형성된 표면잔유물의 클리닝 결과로서 Fig. 11(a)는 소거성 잉크를 사용하지 않은 경우로서 접착식 테이프로서 접착후 떼어낸 결과에 해당된다. Fig. 11(b)의 경우는 소거성 잉크를 도포한 폴리이미드를 엑시머 레이저 어블레

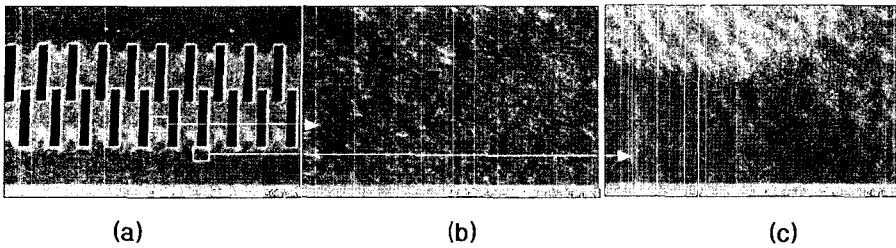


Fig. 10 SEM photos after laser ablation of ink-pasted polyimide: (a) a laser ablated pattern of ink-pasted polyimide, (b) surface debris between patterned holes, and (c) surface debris below patterned holes.

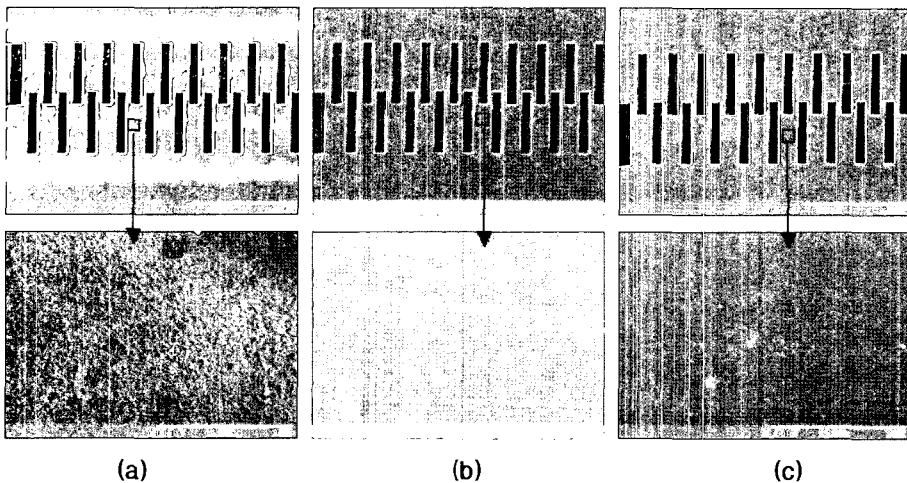


Fig. 11 SEM photos after the cleaning process of the ablated polyimide: (a) adhesive tape cleaning of the ablated polyimide without the ink pasting process, (b) adhesive tape cleaning of the ablated polyimide after the ink pasting process, and (c) wet cleaning of the ablated polyimide after the ink pasting process.

이선 공정 후 테이프로 떼어낸 결과로서 완벽하게 표면잔유물이 제거되었다는 것을 보여주고 있다. 마지막으로 소거성 잉크를 도포한 폴리이미드를 가공한 후 알코올 세척을 한 결과도 완벽하게 표면잔유물이 제거되었다는 것을 Fig. 11(c)에서 보여주고 있다. 이와 같이 소거성잉크와 알코올 세척을 병행하면 취성이 강하여 깨어지기 쉬운 재료나 3차원 가공과 같이 복잡한 형상의 가공물의 경우 용이하게 접근할 수 있을 것으로 판단된다.

한편, AFM을 이용하여 가공시편의 표면

조도를 측정한다면, Ra값이 3.2nm인 크리닝 후의 시편이 가공전 시편(Fig. 12a)의 Ra값 수준까지 도달했다는 것을 알 수 있다. 가공 전의 시편에 먼지가 있어 4.7nm 높게 나온것을 감안 한다면 표면조도의 차이는 크게 없다는 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 12b 에서 볼수 있는 표면 잔유물 부분의 표면조도는 28.2nm 로서 다소 높게 측정되었다는 것을 알 수 있으며 표면 잔유물이 떨어져 나간 부분의 높이 단차는 최대 2 μm 으로서 Ra 값은 324.9nm를 나타내었다 (Fig. 12c 참고). Fig. 12b에서 볼 수 있는

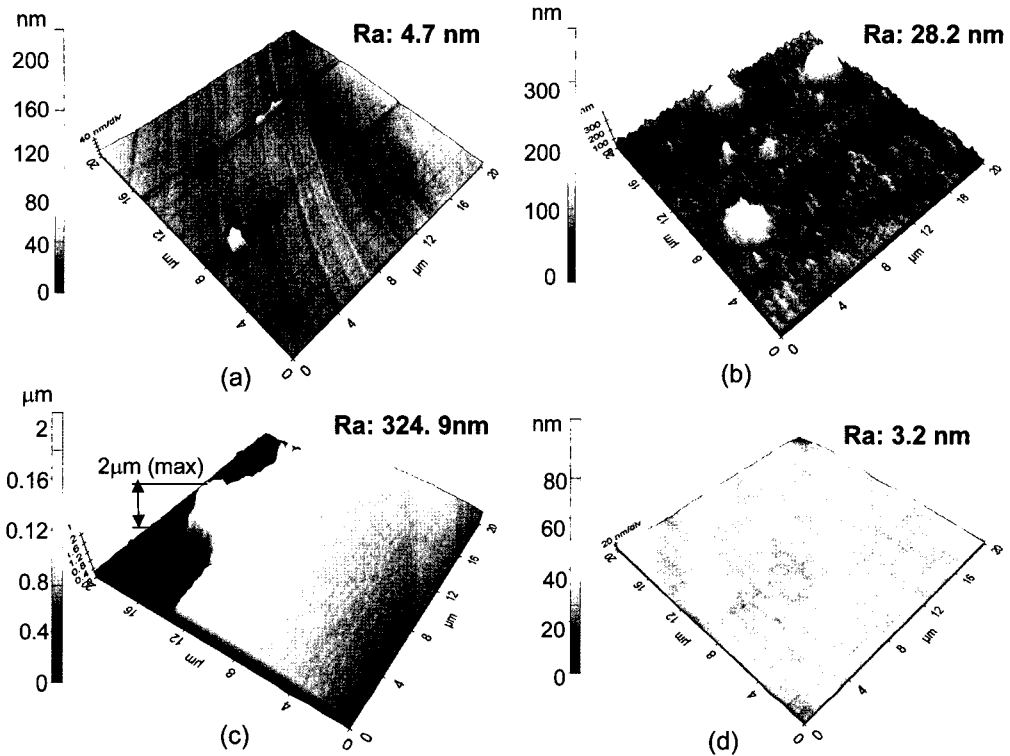


Fig. 12 AFM images: (a) polyimide substrate, (b) surface debris, (c) detached part of surface debris, and (d) adhesive tape cleaned specimen of the ablated polyimide after the ink pasting process.

테이프에 의한 크리닝 외에 Fig. 11c에서 선보인 습식 크리닝의 경우 5.2nm로서 본 실험에서 고안한 소거성 잉크 크리닝 법은 표면 잔유물을 제거하기에 매우 효과적이었던 것을 보여준다.

3.5 잔유물 제거공정을 이용한 가공의 예

본 연구에서 개발한 소거성 잉크(erasable ink)를 이용한 잔유물 제거공정(debris-free process)은 폴리머의 레이저 가공시 발생하는 탄소성분의 표면잔유물(surface debris)을 잉크층에 결합시킨 후 접착테이프를 이용하여 제거하기 때문에 지금까지 개발된 어떠한 공정보다 저렴하며 현장접근성이 뛰어난 동시에 효과도 탁월하다.

Fig. 13은 상기 공정을 이용하여 제작한

제품의 예로서 각각 LCD 검사 probe용 가이드 필름(PI), 마이크로 유체펌프의 체크밸브(PI), 그리고 단백질칩(PET)이다. 이들은 폴리머로서 KrF 엑시머 레이저에 의해 가공될 경우 표면잔유물이 발생하여 별도의 처리공정을 필요로 하였던 제품들로서 본 공정을 통하여 공정개선을 할 수 있었다. 본 연구에서 개발한 잔유물 제거공정은 이와 같은 폴리머 외에도 금속, 유리와 같은 다양한 재료의 표면잔유물 제거공정에서도 효과가 탁월 할 것으로 기대된다.

4. 결 론

폴리머의 엑시머 레이저가공에서 가장 큰

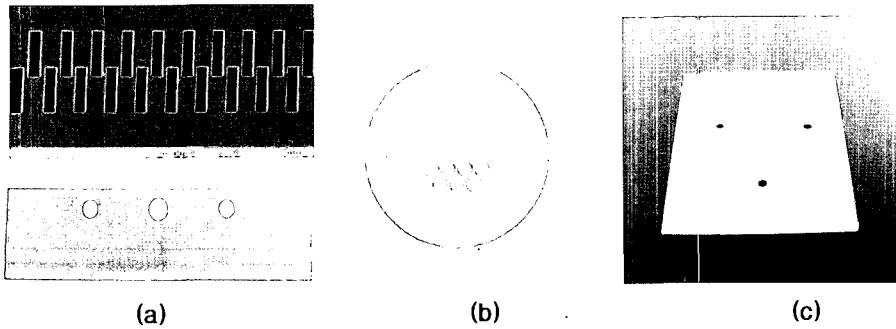


Fig. 13 The samples using debris-free process.

결립들 중 하나는 광화학적반응에 의해 폴리머가 분해되고 난 후 생성되는 탄화물 성분의 표면잔유물(surface debris)이다. 이는 전자부품에서 전도체로 작용할 뿐만 아니라 기계부품에서 불순물로 작용하기 때문에 심각한 결함중 하나이다. 또한, 전자부품의 미소화 및 집적도의 향상 추세는 엑시머 레이저를 이용한 마이크로 머시닝에서 잔유물 제거공정(debris-free process)기술 개발의 필요성을 극대화 시키고 있다. 이에 따라 본 논문에서는 폴리머의 엑시머 레이저 어블레이션 시 폭발적으로 발생하는 표면잔유물을 제거하는 것을 목적으로 하고 있다.

접근방법으로서는 표면잔유물의 생성량이 가장 많은 재료인 폴리이미드를 선정한 후 재료의 표면에 소거성잉크를 도포하는 방법을 고안하였다. 레이저의 어블레이션에 의해 생성되는 표면잔유물은 소거성 잉크내의 분산재의 결합 작용에 의해 미처 재료의 표면까지 도달하지 못하였고 이형재의 작용에 의해 표면잔유물이 침투된 잉크층을 쉽게 제거될 수 있었다. 또한 잉크층의 제거공정으로서 접착식 테이프의 사용과 알코올 세척 어느 방법을 사용해도 무방한 것으로 결론이 났다.

본 실험에서는 폴리머 상에서 발생하던 표면잔유물 층을 없애는 것을 목표로 개발하였으나 이와 같은 표면잔유물은 다른 폴리머에서도 같은 형태로 발견되므로 적용이 쉽게 가능하다. 또한 폴리머 외에도 금속,

유리와 같은 재료에도 적용이 가능하여 레이저 어블레이션에 의한 플라즈마 반응을 동반하는 모든 종류의 광화학적 마이크로 가공기술에 유용할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. D.S. Shin, J.H. Lee, J. Suh, and T.H. Kim, Appl. Surf. Sci. (to be published).
2. P.E. Dyer, Appl. Phys. A 77, (2003) 1226.
3. R. Srinivasan and Bodil Braren, Chem. Rev. 89 (1989) 1303.
4. J.T.C. Yeh, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 653.
5. S. Lazare, and V. Granier, Laser Chem. 10 (1989) 25.
6. J.R. Lankard Sr., and G. Wolbold, Appl. Phys. A. 54 (1992) 355.
7. J.H. Brannon, J.R. Lankard, A.I. Baise, F. Burns, and J. Kaufman, J. Appl. Phys. 58 (1985), 2036.
8. J. Gu, J. Low, P.K. Lim, and P. Lim, Proc. SPIE 4595 (2001) 293.
9. G.T. Blalock, "Removal of carbon-based polymer residues with ozone, useful in the cleaning of plasma reactors", US patent: 5417826 (1995).
10. M. Nakanishi, "Ink composition", US patent: 4525216 (1985).

11. M. Yamamoto et al., "Erasable ink composition for writing on an impervious surface", US patent: 4256494 (1981).
12. W. Dietz, H.J. Neusser, U. Boesl, and E.W. Schlag, Chem. Phys. 66 (1982), 105.
13. V.N. Tokarev, J. Lopez, S. Lazare, and F. Weisbuch, Appl. Phys. A 76 (2003), 385.
14. J.F. Rabek, in "Photodegradation of polymers", Springer, Berlin, 1996, pp.146-160.
15. S. Nishio, T.Chiba, A.Matsuzaki and H. Sato, Appl. Surf. Sci. 106 (1996) 132.

