

1 keV Ar⁺ 이온빔으로 개질된 polytetrafluoroethylene (PTFE) 위의 구리 박막 증착

조준식^{1,2} · 윤기현² · 고석근¹

¹한국과학기술연구원, 박막기술연구센터

²연세대학교, 세라믹공학과

Deposition of Copper Film on Polytetrafluoroethylene (PTFE) Modified by 1 keV Ion Irradiation

Jun-Sik Cho,^{1,2} Ki Hyun Yoon² and Seok-Keun Koh¹

¹Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

²Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(1999년 10월 4일 받음, 1999년 11월 24일 최종수정본 받음)

초 록 1 keV Ar⁺ 이온빔을 이용하여 polytetrafluoroethylene (PTFE)의 표면을 개질하고 그 위에 5000 Å의 구리 박막을 이온빔 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. 이온빔 조사에 의하여 PTFE의 표면에는 cone이 형성되며 cone의 높이는 이온 조사량이 증가함에 따라 점차로 증가함을 알 수 있었다. x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 통하여 조사된 PTFE의 표면에서는 이온 조사량이 증가함에 따라 F 1s peak의 강도가 감소하며 이는 F 원자의 선택적인 스퍼터링에 기인한 것으로 생각된다. 또한 이온 조사에 의해 생성된 불안정한 사슬들은 crosslinking에 의하여 새로운 C-F 계열의 결합들을 생성하였다. 이온빔 스퍼터링법에 의하여 증착된 구리 박막은 PTFE 표면의 cone을 따라 균일하게 증착되며 PTFE의 표면 거칠기가 증가함에 따라 (111) 방향으로 우선 성장함을 알 수 있었다. 증착된 구리 박막의 비저항은 개질된 PTFE의 2.7 μΩcm에서 1 × 10¹⁶/cm²의 이온 조사량으로 개질된 PTFE의 4.3 μΩcm까지 이온 조사량에 따라 점차로 증가하였다. 1 × 10¹⁷/cm²의 이온 조사량으로 개질된 PTFE 위에 증착된 구리 박막의 갑작스런 비저항 증가는 구리 박막의 단락에 의한 것으로 보인다.

Abstract A surface of polytetrafluoroethylene(PTFE) was modified with changing ion doses by 1 keV Ar⁺ ion irradiation and Cu films having thickness 5000Å were deposited on the modified PTFE. The SEM study showed that the surface texture of modified PTFE was in the form of cones whose height increased depending on ion doses. Through XPS spectra, it was found that the intensity of F 1s peaks decreased with ion doses by preferential sputtering of F atoms and the C-C and /or C-F chains were formed by the crosslinking in the newly unstable chains. Cu films were deposited uniformly along the filaments formed on the modified PTFE. In x-ray diffraction (XRD) spectra of deposited Cu films on modified PTFE, a preferred orientation along (111) and (200) planes was found and the peak intensity of (111) plane increased as surface roughness of modified PTFE increased. The resistivity of Cu films was changed from 2.7 μΩ-cm of unmodified PTFE to 4.3 μΩ-cm of modified PTFE at ion dose of 1 × 10¹⁶/cm² and the abrupt increase of resistivity in the modified PTFE at ion dose of 1 × 10¹⁷/cm² was due to being cut off the film which resulted from the increased surface roughness.

Key words : ion beam methods, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, polymers, electronic conductivity

1. 서 론

금속 박막이 증착된 고분자들 (metallized polymers)이 최근에 유연성을 갖는 회로 기판 (flexible printed circuit), 컴퓨터 부품, 캐패시터, 태양에너지 변환기와 같은 전자 산업 분야에서 다양하게 사용되고 있다.^{1~5)} 이 중에서 PTFE는 안정한 열적 특성과 유전적 성질 때문에 전자 산업 분야에 적용하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 금속 박막이 증착된 고분자들은 각각의 적용 분야에 따라 다양한 물성들이 요구된다. 특히 고분자와 금속 박막사이의 접착력은 가장 중요하게 요구되는 물성중에 하나이다. PTFE의

경우, 고분자가 갖는 우수한 물성에도 불구하고 증착되는 금속 박막과의 약한 접착력으로 인하여 전자 산업 분야의 실제적인 응용에 많은 제약이 있었다.

회로 기판에 사용되는 금속 박막으로는 주로 Cr, Ni, Cu 등이 있다. 이 중 Cu는 가장 낮은 비저항값을 갖는 금속으로 회로 배선 재료로서 가장 유망하다. 그러나 고분자, 특히 PTFE와의 접착력은 상당히 약한 것으로 알려져 있다. 따라서 금속 박막과 PTFE 사이의 접착력을 증가시키기 위하여 rf-스퍼터링, 이온빔 스퍼터링, 화학적 표면처리 등의 다양한 물리적, 화학적 처리 방법 등이 시행되어 왔다.^{6~10)} Chang 등은 Cu 박막을 증착하기 전에 PTFE의 표면에

Ar^+ 이온빔을 조사하여 PTFE의 표면을 스퍼터링시켜 표면의 형상을 변화시킴으로써 Cu와 PTFE의 접착력을 증진시켰으며 또한 개질된 PTFE와 Cu 박막 사이에 Cu-F의 화학적 결합이 생성됨을 확인하였다.⁷⁾ 본 실험실에서의 이전 연구에서도 이온 보조 반응법을 이용하여 Cu/PTFE와 Al/PTFE 사이의 접착력을 크게 증가시켰다.^{11,12)} 그러나 최근까지의 연구는 다양한 처리 방법을 통하여 PTFE와 금속간의 접착력을 증가시키는데 주력하였으며 에너지를 갖는 이온 조사시에 발생하는 PTFE 표면의 거시적 표면 형상 변화에 따른 Cu 박막의 구조적, 전기적 물성 변화에 대한 연구 발표는 없었다. Cu 박막의 구조적 물성은 증착되는 기판의 물성에 크게 의존하며 또한 표면 거칠기 등에 영향을 받는 전기적 물성은 전자 산업 분야의 응용에 중요한 요소이다.

본 연구에서는 1 keV Ar^+ 이온빔을 이용하여 PTFE의 표면을 개질한 후 이온빔 스퍼터링을 통하여 Cu 박막을 개질된 PTFE 위에 증착하였다. 이온 조사에 따라 개질된 PTFE 표면의 화학 성분, 표면 형상 등의 변화를 조사하였으며, 개질된 PTFE의 표면 형상의 변화가 증착된 Cu 박막의 구조적, 전기적 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험용 재료로서 상용 PTFE ($-CF_2-CF_2-$)_n을 사용하였으며 SEM 분석을 통하여 관찰된 처리전 시료는 상당한 표면 거칠기를 나타내었다. 시료는 $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 으로 절단하여 사용하였으며 유기물 제거를 위하여 아세톤과 메탄올에서 초음파 세척을 하였다. 세척 후 시료를 80°C 오

븐에서 1시간동안 보관하여 용매를 제거하고 진공조 안에 장착하였다. 초기 진공은 약 5×10^{-6} Torr였으며 이온 조사를 위하여 Ar 가스를 주입한 후의 진공도는 1×10^{-4} Torr로 유지되었다. 이온 조사는 5-cm cold hollow cathode 형태의 이온건을 이용하여 Ar^+ 이온을 발생시킨 후 1000 eV의 에너지로 PTFE의 표면에 조사하였다. 이온 조사량은 고정된 이온 전류 밀도하에서 노출시간을 통하여 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 로 조절하였다. Cu 박막 증착은 Cu 타겟 (99.99%)을 이용하여 이온빔 스퍼터링법으로 증착하였으며 이때 사용된 이온건은 PTFE 표면 개질시에 사용된 것과 같은 장비를 이용하였다. 증착된 Cu 박막의 두께는 수정 진동자 (Maxtec Inc., TM-103R)와 α -step (Tencor Co.)을 이용하여 측정하였으며 증착 속도는 0.7 Å/s였다. Cu 박막 증착시의 진공도는 1×10^{-4} Torr로 유지되었다. 증류수와 개질된 PTFE 표면과의 접촉각 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정기 (Tantec anglemeter)를 사용하여 표면 접촉각을 측정하였다. 이온 조사에 따른 PTFE 표면의 형상 변화와 개질된 PTFE의 표면에 증착된 Cu 박막의 표면은 SEM 분석을 통하여 관찰하였다. 개질된 PTFE 표면의 화학적 변화는 XPS 분석을 통하여 분석하였으며 Cu 박막의 결정성 변화는 XRD 분석을 통하여 조사하였다. 개질된 PTFE에 증착된 Cu 박막의 전기 전도도는 four-point probe를 통하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) PTFE의 표면 개질

Fig. 1은 개질전의 PTFE와 1000 eV의 Ar^+ 이온으로

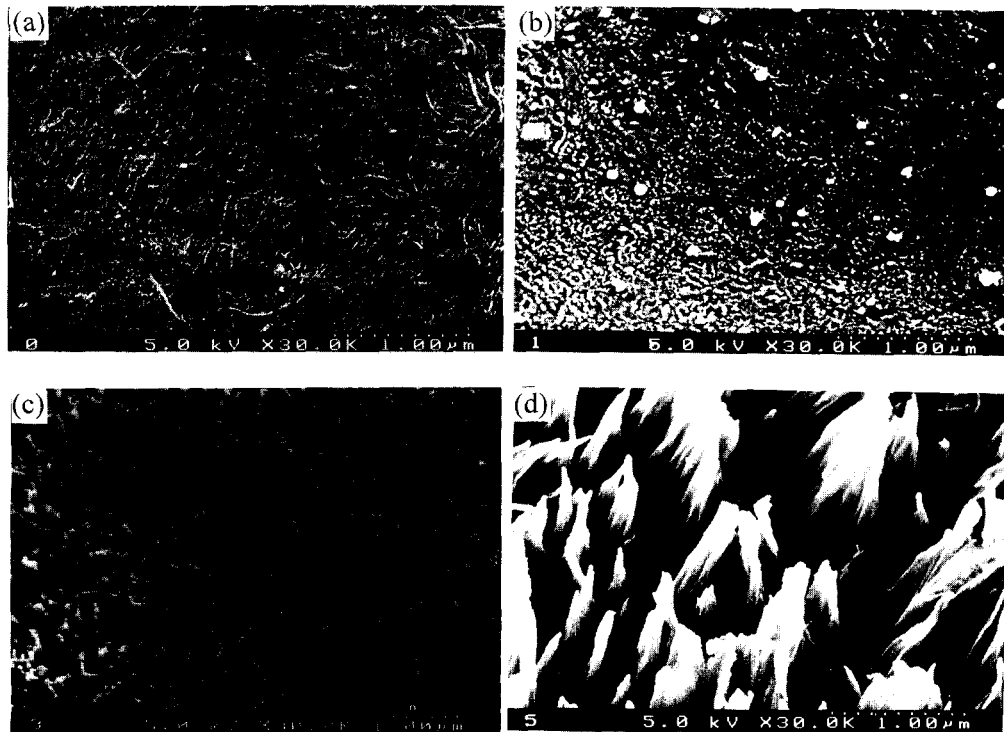


Fig. 1. SEM photographs of unmodified PTFE and modified PTFE with changing ion doses: (a) unmodified, (b) $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, (c) $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$, and (d) $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$.

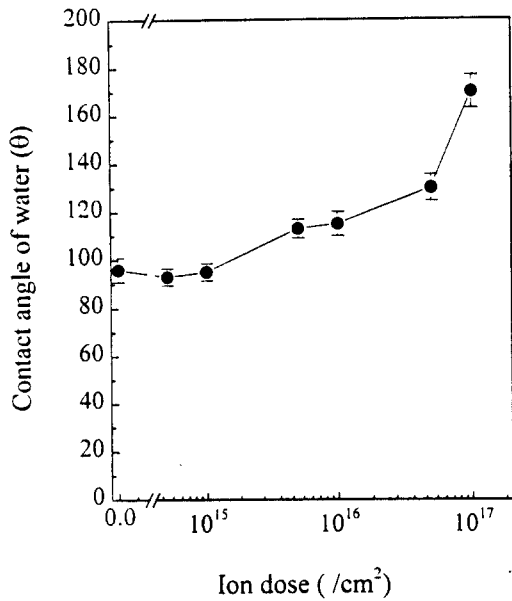


Fig. 2. Change of contact angle of modified PTFE with varying ion doses.

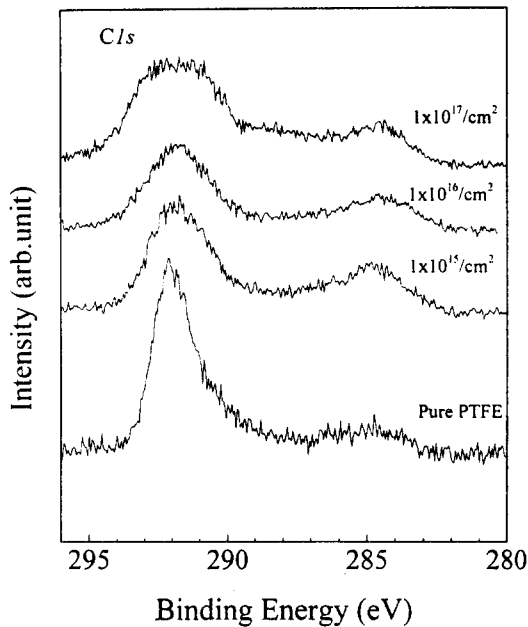


Fig. 3. XPS spectra of unmodified PTFE and modified PTFE with changing ion doses.

이온 조사량에 따라 개질된 PTFE의 표면 형상 변화를 나타내는 SEM 사진이다. Fig. 1(a)에서 보듯이, 개질전 PTFE의 표면은 많은 섬유상의 사슬들로 구성되어 있으며 상대적으로 거친 표면을 나타낸다. 이온 조사량이 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 으로 적은 경우 (Fig. 1(b)), 개질전에 관찰되던 섬유들은 사라지고 작은 원뿔 (cone)들이 형성된다. 이온빔이 조사된 초기 단계에서 원뿔은 이온빔의 조사 방향으로 성장된다. 원뿔들의 높이는 이온 조사량이 증가함에 따라 증가되며 원뿔의 평균 밀도는 이온 조사량이 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 인 경우 $1 \mu\text{m}^2$ 당 약 30개 정도를 나타낸다 (Fig. 1(c)). 이온 조사량이 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 까지 증가되는 경우, 원뿔의 높이는 수 μm 에 달하며 원뿔의 성장 방향은 이온빔의 조사 방향에서

다소 벗어나는 경향을 보여준다. 이온빔이 조사된 PTFE 표면에 원뿔이 생성되는 원인은 PTFE가 갖는 결정성에 따른 것으로 보인다. PTFE는 고분자중에서 대표적으로 결정성을 갖는 고분자로서 이온빔 조사시 PTFE의 결정성 부분은 비정질 부분에 비하여 상대적으로 이온빔에 대한 저항성이 뛰어나 비정질 부분이 우선적으로 스퍼터링되고 결정성 부분만 남아 있게 된다. 따라서 표면에 형성된 원뿔은 PTFE의 결정성 부분인 것으로 생각된다. Micheal 등은 이온 조사에 따른 플루오르 계열 고분자의 에칭 속도와 그에 따른 표면의 변화를 조사하였다.¹³⁾ 그들은 원뿔의 평균 밀도는 이온 조사량에 따라 감소하며 스퍼터링된 PTFE의 방출과 재 증착 (emission-redeposition)에 의하여 몇 개의 원뿔들이 하나의 더 큰 원뿔 구조로 변형된다고 보고하였다. Fig. 1의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 이온빔 조사량이 증가할수록 원뿔의 평균밀도는 감소하며 성장된 원뿔이 이온빔의 조사 방향으로부터 벗어나는 것은 Micheal 등이 보고한 것과 같은 PTFE의 이차 스퍼터링 효과 (secondary sputtering effect)에 의한 것으로 보인다.

PTFE의 이온 조사량에 따른 접촉각의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 개질전 PTFE의 초기 접촉각은 96° 로 물에 대하여 소수성을 나타낸다. 이온빔으로 개질된 경우, $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 의 이온 조사량까지는 초기 접촉각과 큰 변화를 보이지 않으나 이후 개질된 PTFE의 접촉각은 이온 조사량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 의 이온 조사량에서는 170° 이상의 접촉각을 나타내어 PTFE 표면은 물에 대하여 어떠한 젖음성도 나타내지 않는다. 이온 조사량에 따른 PTFE의 접촉각 증가는 표면 거칠기와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. Fig. 1의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 이온 조사량이 증가함에 따라 PTFE의 표면 거칠기는 증가하며 표면 처리전 PTFE의 접촉각은 96° 로 소수성을 나타내므로 Fig. 2에서 보이는 이온조사량에 따른 PTFE의 접촉각 증가는 이온 조사에 따른 표면 거칠기 증가 및 표면에너지의 변화에 의한 것으로 보인다.

이온 조사에 따른 PTFE 표면의 화학적 조성의 변화를 XPS 분석을 통하여 조사하였으며 이온 조사량에 따른 PTFE의 C1s 스펙트럼의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 개질전 PTFE의 경우, fluorocarbon에 의한 peak는 292 eV의 결합에너지에서 나타나며 표면 흡착에 의한 hydrocarbon peak이 284.5 eV에 나타난다. 이온 조사량이 증가함에 따라 C1s fluorocarbon peak의 반폭치는 증가하며 peak의 강도는 감소한다. 이는 이온 조사에 따른 PTFE 표면에서의 CF₂ 사슬의 스퍼터링에 의한 것이다. Mathias 등은 rf plasma에 의하여 열적으로 분해된 PTFE의 주요한 가스상은 CF₂ 라디칼의 재 결합에 의한 C₂F₄라고 보고하였다.¹⁴⁾ Chang 등은 또한 이온빔 조사에 의하여 fluorine 원자들이 우선적으로 스퍼터링되어 불안정한 라디칼들이 생성되며 고분자 사슬의 crosslinking을 유발한다고 보고하였다.⁷⁾ Fig. 3에서 보는 바와 같이 개질된 PTFE의 284.5 eV에 위치한 peak의 강도는 개질되기 전의 PTFE 보다 크며 284.5 eV와 292 eV 사이의 에너지 범위에서

peak의 경사면이 형성된다. C1s peak에서의 경사면 형성은 다른 환경을 갖는 다양한 fluorocarbon의 형성에 의한 것으로 생각된다.¹⁵⁾ 이러한 결과들로부터 이온빔 조사에 따라 C-F 계열의 결합들이 crosslinking에 의하여 새로이 형성됨을 알 수 있다.

(2) 이온빔 조사된 PTFE위의 구리 박막 증착

이온빔 조사에 의하여 개질된 PTFE의 표면형상이 그 위에 증착된 구리 박막의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 X-ray 분석을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 개질전 PTFE위에 증착된 구리 박막에서는 (111)과 (200) peak이 관찰된다. 이온 조사량 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 로 개질된 PTFE위에 증착된 구리 박막의 결정성은 개질전 PTFE위에 증착된 구리 박막과 유사하다. 그러나 그 이상의 이온 조사량에서는 이온 조사량이 증가함에 따라 개질 전과 이온 조사량 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 로 개질된 PTFE위에 증착된 박막에 비하여 (111) peak의 강도는 증가하는 반면에 (200) peak의 강도는 감소함을 알 수 있다. 금속 박막의 결정성은 증착되는 기관의 종류에 크게 영향을 받는다.¹⁶⁻¹⁸⁾ Burnett 등은 Si(100) 기관위에서 성장된 구리 박막의 경우 박막의 스트레스를 최소화하기 위하여 (200) 방향으로 우선 성장한다고 보고하였다.¹⁹⁾ 또한 Thompson 등은 산화된 Si와 같은 비정질 기관위에 증착된 fcc 구조를 갖는 금속 박막은 계면에너지를 최소화하기 위하여 (111) 방향으로 성장한다고 보고하였다.¹⁶⁾ 위의 결과들로부터 이온 조사량이 증가함에 따라 개질된 PTFE위의 구리 박막이 (111) 방향으로 성장하는 것은 이온 조사에 따른 PTFE의 표면 형상 변화와 관계가 있는 것으로 생각된다. 고분자중에서 PTFE는 대표적인 결정성 고분자이다. 그러나 그 결정성은 Si와 같은 결정성 기관에 비하여 작으며 이온 조사량이 증가함에

따라 PTFE가 갖는 결정성은 감소하여 PTFE의 표면은 비정질화된다. 이러한 PTFE 표면의 비정질화가 구리 박막의 결정성에 영향을 미치며 Thompson 등이 연구한 것과 같이 구리 박막은 점차로 (111) 방향으로 우선 성장하게 된다.

Fig. 5는 개질전과 이온 조사량에 따라 개질된 PTFE위에 증착된 구리 박막의 SEM 사진이다. Fig. 5에서 보듯이 증착된 구리 박막의 표면 형상은 PTFE의 표면 형상과 일치한다. PTFE 표면에 큰 변화가 나타나는 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 이상의 이온 조사량으로 개질된 PTFE위에 증착된 구리 박막은 PTFE 표면에 형성된 cone을 따라 증착된다. 구리 박

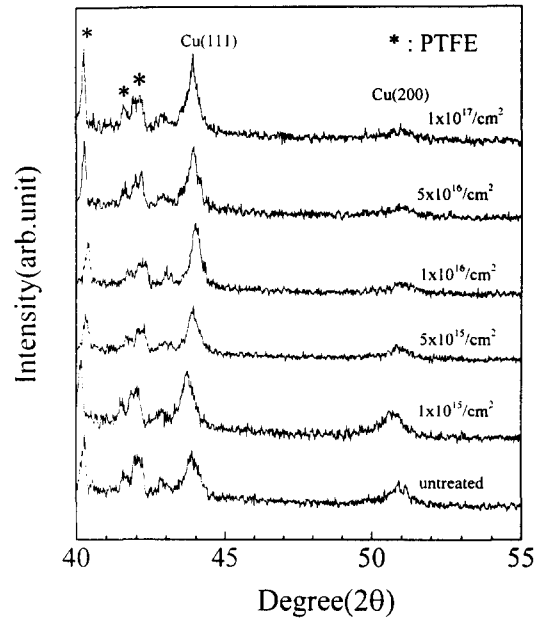


Fig. 4. XRD spectra of Cu films deposited on unmodified PTFE and modified PTFE with changing ion doses.

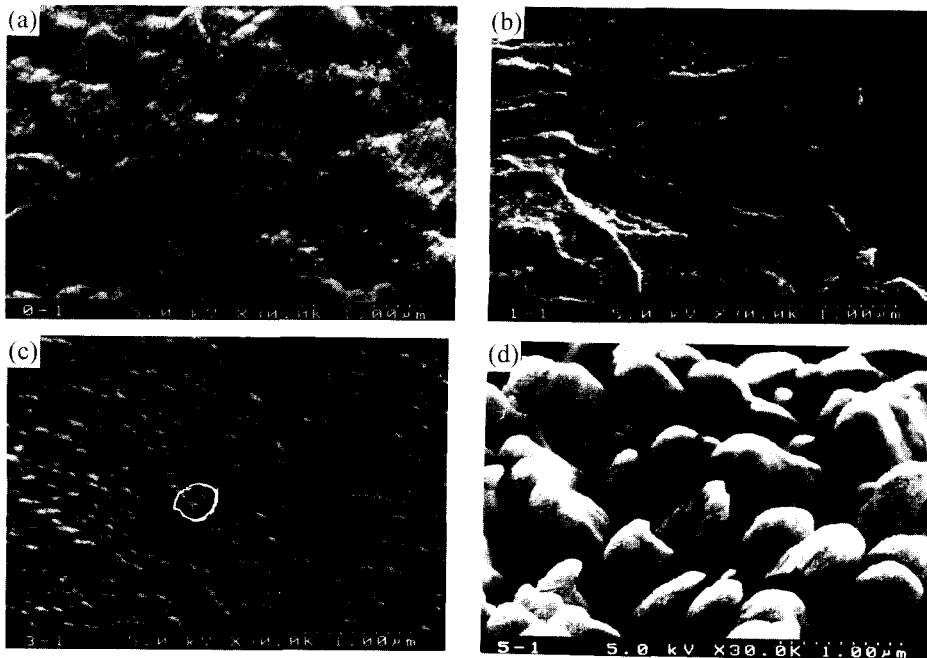


Fig. 5. SEM photographs of Cu films on unmodified PTFE and modified PTFE with changing ion doses: (a) unmodified, (b) $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, (c) $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, and (d) $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$.

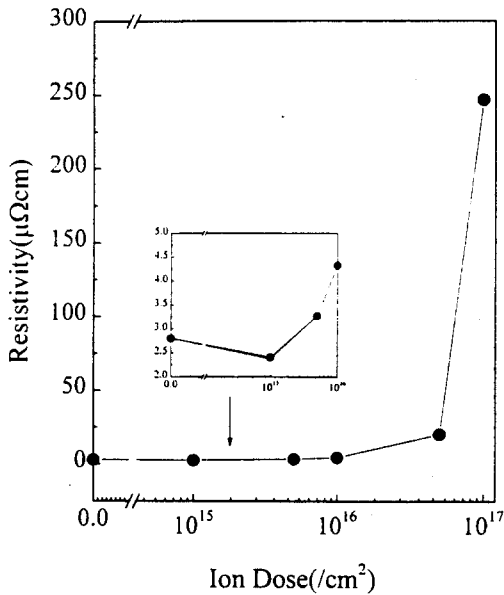


Fig. 6. Change of resistivity of Cu films on unmodified PTFE and modified PTFE with changing ion doses.

막의 PTFE에 대한 접착성은 구리 박막과 PTFE 표면 형상의 유사성에 의하여 증가되며 이는 구리 박막과 PTFE 사이의 mechanical interlocking에 의한 것으로 알려져 있다. Chang 등은 큰 이온 조사량으로 개질된 PTFE의 표면에 저항 가열식으로 구리 박막을 증착한 경우 cone의 높이가 크면 구리 박막이 균일하게 증착되기 힘들다고 보고하였다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 이온빔 스퍼터링으로 구리 박막을 증착한 경우 구리 박막은 PTFE 위에 생성된 cone을 따라 균일하게 증착되며 이는 저항 가열식으로 증착되는 구리 원자들에 비하여 이온빔 스퍼터링으로 증착되는 구리 원자가 갖는 에너지가 커서 구리 원자의 표면 이동도가 크기 때문이다.

개질된 PTFE의 표면형상에 따른 증착된 구리 박막의 비저항 변화를 four-point probe를 통하여 알아보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 개질전 PTFE 위에 증착된 구리 박막의 비저항은 2.7 μΩcm로 구리 bulk가 갖는 1.67 μΩcm에 비하여 크게 나타났다. 이온 조사량 1 × 10¹⁵/cm²로 개질된 PTFE 위에 증착된 구리 박막은 2.4 μΩcm의 비저항값을 나타내었다. 이러한 비저항값의 감소는 이온조사에 따른 짧은 스퍼터링을 통하여 PTFE의 표면이 평탄화되었기 때문으로 보인다. 그러나 이온 조사량이 1 × 10¹⁶/cm²로 증가한 경우 비저항값은 4.3 μΩcm로 계속적으로 증가한다. 최대 이온 조사량 1 × 10¹⁷/cm²에서의 구리 박막의 비저항값은 급격하게 증가한다. 이온 조사량이 1 × 10¹⁶/cm²까지 증가함에 따른 구리 박막 비저항의 증가는 박막의 균일성과 두께의 부분적인 감소에 따른 전자의 표면 산란과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 이온 조사량 1 × 10¹⁷/cm²에서의 비저항의 급격한 증가는 구리 박막의 단락에 의한 것으로 생각된다. 이는 증착된 구리 박막의 두께는 5000 Å 인 반면에 PTFE 표면에 생성된 cone의 높이는 1 μm가 넘기 때문에 구리 박막이 모든 cone에 균일하게 증착되기에는

불충분하기 때문이다.

개질된 PTFE에 증착된 구리 박막을 circuit board 등에 실제 적용하는데 있어 PTFE 표면의 거칠기는 증착된 구리 박막의 비저항에 큰 영향을 미치므로 상당히 중요한 인자이다. 앞의 실험에서 구리박막과 개질된 PTFE와의 접착력 증가는 이미 확인하였다.^{11,12)} 이온 조사량 5 × 10¹⁴/cm²로 조사된 PTFE의 경우 증착된 구리 박막이 부분적인 벗겨졌으나 이온 조사량 1 × 10¹⁵/cm² 이상인 경우에는 구리 박막은 PTFE에 잘 접착되었다. 이온빔 조사에 따라 개질된 PTFE의 구리 박막과의 접착과 증착된 구리 박막의 비저항 변화를 고려해 볼 때 1 × 10¹⁵/cm²의 이온 조사량으로 개질된 경우가 더 큰 이온 조사량으로 개질된 경우에 비하여 실제 응용에 더욱 적합한 것으로 생각된다.

4. 결 론

1 keV Ar⁻ 이온빔으로 다양한 이온 조사량에 따라 개질된 PTFE와 그 위에 증착된 구리 박막의 표면 물성을 SEM, XPS, XRD, four-point probe 등으로 조사하였다. 이온빔이 조사된 PTFE의 표면 거칠기는 이온 조사량이 증가함에 따라 증가되었으며 F 원자가 우선적으로 스퍼터링되었다. 개질된 PTFE 위에 증착된 구리 박막의 결정구조는 이온빔 조사량이 증가함에 따라 (111) 방향으로 우선 성장하였으며 이는 PTFE 표면의 비정질화에 의한 것으로 생각된다. 개질된 PTFE 위에 증착된 구리 박막의 비저항은 이온빔 조사량이 증가함에 따라 점차로 증가하며 1 × 10¹⁶/cm²의 이온 조사량에서는 4.3 μΩcm의 비저항값을 갖는다. 이온 조사량이 1 × 10¹⁷/cm²까지 증가하는 경우 구리 박막의 비저항은 급격하게 증가하며 이는 증착된 구리 박막의 단락에 의한 것이다.

참 고 문 헌

1. F.S. Ohuchi and S.C. Frilich, J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 1039 (1986).
2. K.L. Mittal, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 19 (1976).
3. S. Iwasaki, IEEE Trans Magn. **MAG-16**, 71 (1980).
4. F. Soeda, K. Hayashi, and A. Ishitani, J. Electron Spectrosc. **27**, 205 (1982).
5. R. Haight, R.C. White, B.D. Silverman, and P.S. Ho, J. Vac. Sci. Technol. **A6**(4), (1988).
6. R.F. Roberts and H. Schonhorn, Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Prep. **16**, 1461 (1975).
7. C.A. Chang, J.E.E. Baglin, A.G. Schrott, and K.C. Lin, Appl. Phys. Lett. **51**(2), 1031 (1987).
8. A.A. Benderly, J. Appl. Polym. Sci. **6**, 221 (1962).
9. D.R. Wheelers and S.V. Pepper, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 443 (1982).
10. H. Schonhorn and R.H. Hansen, J. Appl. Polym. Sci. **11**, 1461 (1967).
11. S.K. Koh, S.C. Park, S.R. Kim, W.K. Choi, H.-J.

- Jung, and K.D. Pae, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1913 (1997).
12. S.K. Koh, S.C. Park, W.K. Choi, S.K. Song, H.-J. Jung, and K.D. Pae, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol 396**, 335 (1996).
13. R. Micheal and D. Stulik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 1861 (1986).
14. E. Mathias and G. H. Miller, *J. Phys. Chem.* **71**, 2671 (1967).
15. P.A. Ingemarsson, M.P. Keane, and U. Gelius, *J. Appl. Phys.*, **66**(8), 3548 (1989).
16. J. Yang, C. Wang, K. Tao, and Y. Fan, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**, 481 (1995).
17. J. Li and Y.S. Diamand, *J. Electrochem. Soc.* **139**(4), 37 (1992).
18. C.V. Thompson and R. Carel, *Mat. Sci. and Eng.* **B32**, 211 (1995).
19. A.F. Burnett and J.M. Cech, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**(6), 2970 (1993).