

고온열처리 조건이 무전해 니켈 도금막과 폴리이미드 사이의 계면접착력에 미치는 영향

박성철 · 민경진 · 이규환* · 정용수* · 박영배†

안동대학교 신소재공학부

*한국기계연구원 부설재료연구소 표면기술연구부

Effect of Annealing Treatment Conditions on the Interfacial Adhesion Energy of Electroless-plated Ni on Polyimide

Sung-Cheol Park, Kyoung-Jin Min, Kyu Hwan Lee*, Yongsoo Jeong* and Young-Bae Park†

School of Material Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

*Department of Surface Technology, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

(2008년 7월 14일 접수 : 2008년 8월 27일 최종수정 : 2008년 9월 1일 채택)

Abstract The effect of annealing treatment conditions on the interfacial adhesion energy between electroless-plated Ni film and polyimide substrate was evaluated using a 180° peel test. Measured peel strength values are 26.9 ± 0.8 , 22.4 ± 0.8 , 21.9 ± 1.5 , 23.1 ± 1.3 , 16.1 ± 2.0 and 14.3 ± 1.3 g/mm for annealing treatment times during 0, 1, 3, 5, 10, and 20 hours, respectively, at 200°C in ambient environment. XPS and AES analysis results on peeled surfaces clearly reveal that the peeling occurs cohesively inside polyimide. This implies a degradation of polyimide structure due to oxygen diffusion through interface between Ni and polyimide, which is also closely related to the decrease in the interfacial adhesion energy due to thermal treatment in ambient conditions.

Key words Adhesion, peel test, electroless-plated Ni, polyimide, annealing.

1. 서 론

오늘날 전자기기는 제품의 소형화, 경량화 추세에 따라 제한된 공간 내에 더 많은 회로 및 부품을 실장시키기 위해 반도체 칩과 부품 간의 연결기술이 매우 중요해지고 있다. 연성 회로 기판 (Flexible Printed Circuit Board, FPCB)에 주로 사용되는 연성 동박 적층 필름 (Flexible Copper Clad Laminate, FCCL)은 저 유전상수의 물질로서 높은 열적 안정성, 기계적 강도, 화학적 저항성을 가지는 폴리이미드 절연기판과 금속배선으로 형성되며 칩과 부품 간 전기적 연결을 용이하게 해 주는 배선 형태로 널리 사용되고 있다. 하지만 금속박막/폴리이미드의 이종소재 계면접착력은 매우 낮아 전체 부품의 신뢰성이 급격히 저하되는 문제가 발생하게 된다. 따라서, FCCL의 우수한 계면접착력 확보는 필수적이며 다양한 접착력 향상방안이 제시되고 있다. FCCL의 제조 시 폴리이미드와 구리 박막 (Cu foil) 사이에 접착제를 삽입하여 고온에서 압착시키는 기법과 폴리이미드 기판위

에 스퍼터링 공정으로 금속박막을 증착시키는 기법이 주로 사용되고 있다. 특히 스퍼터 증착기법에서는 접착력 향상층인 크롬층을 삽입하거나 알곤(Ar) 또는 산소(O₂) 플라즈마 전처리를 통해 거칠기 향상과 폴리머의 연결고리를 끊어 새로운 화학결합을 형성시켜 계면 접착력을 향상시켰다.¹⁻⁵⁾ 하지만 이 같은 건식 방법에 의한 전처리는 RF 플라즈마 출력 밀도(power density)에 따라 폴리이미드의 물성 변화가 크며, 고진공이 요구되어 생산성이 크게 저하되는 문제점이 있다. 최근에는 이러한 고진공 장비를 사용한 플라즈마 전처리의 문제점을 해결하기 위한 대체공정으로써 제조 공정의 단순성과 저비용의 이점을 가지는 폴리이미드 습식 개질전처리를 통한 계면접착력 향상에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 기존의 연구 결과에 의하면 Upilex-S (Biphenyl dianhydride-p-phenylenediamin, BPDA-PDA)폴리이미드는 수산화칼륨(KOH) 전처리에 의해 carboxylate가 형성이 되며, 염산(HCl) 전처리에 의해 carboxylate기가 carboxylic acid기로 개질이 된다고 보고되고 있다. 또한 Ethylenediamine (EDA)처리는 폴리이미드 표면을 아민(amine)기로 개질시켜 활성화용액 내에서 침투성과 친수성을 더욱 향상시킨다고 일부 보고된 바 있다.⁶⁾ 또한, FPCB를 제조시 여러 단계의 공정

†Corresponding author

E-Mail : ybpark@andong.ac.kr (Y. B. Park)

중 열처리 공정은 금속박막/폴리이미드 계면에서 유입되는 기체 또는 폴리이미드 내부에 존재하는 화학 잔류물들의 확산에 의해 계면에서 화학결합구조를 변화시켜 계면접착력에 영향을 줄 수 있다. 하지만, FPCB의 배선재료에 사용하기 위해서는 열처리 공정이나 제품의 실제 사용 환경 하에서 접착력의 변화가 적어야 한다. 기존의 연구결과에서는 크롬 박막과 폴리이미드의 고온열처리를 하면 폴리이미드와 크롬 계면에서 화학적 결합을 형성하고 있던 Cr-carbide과 Cr-oxide으로 화학결합이 바뀌어 계면접착력이 감소하였다.⁷⁾ 그러나 고온열처리 환경에서 무전해 도금법으로 형성된 니켈 박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력 측정 및 분석에 관한 연구결과는 거의 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 화학적 습식 전처리를 한 폴리이미드에 무전해도금법으로 형성된 니켈 도금박막의 계면신뢰성 평가를 위해 대기와 고진공에서 200°C열처리를 20시간 동안 실시하여 무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력을 180° 필 테스트 방법으로 평가하였고, 박리가 이루어진 금속박막과 폴리이미드 표면을 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), 오제이 전자분광기(Auger Electron Spectroscopy, AES), X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)로 분석하여 고온열처리 조건이 계면 접착 에너지의 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

구리/니켈 층을 형성할 절연기판은 필름 형태로 두께가 50 μm 인 Poly(PMDA-ODA)구조의 폴리이미드(Dupont사의 Kapton-H)가 사용되었고, 폴리이미드 기판 표면의 오염 성분 제거를 위해 아세톤으로 30초간 초음파 세척을 실시하였다. 무전해 니켈도금 공정은 크게 습식 개질 전처리 공정, 표면 활성화 공정, 도금공정으로 나누어 실시하였다. 우선 폴리이미드 표면에 습식 개질 전처리 위해 수산화칼륨 전처리와 EDA 전처리를 실시하였다. 세척된 폴리이미드를 50°C 온도로 유지되는 5 mol의 수산화칼륨 용액에 3분간 유지시킨 후, 증류수로 수세를 하여 150°C가 유지되는 oven에서 30분간 건조시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 폴리이미드를 50°C 20 vol.% EDA 용액에서 3분간 유지한 후 꺼내 증류수로 수세를 실시하였다. 폴리이미드 표면의 활성화 공정은 팔라듐(Pd)과 주석(Sn)이 혼합된 용액에서 실시하는 Catalyzing공정과 Accelerating공정을 사용하였다. Catalyzing공정은 35°C에서 6분간 처리한 후 수세를 실시하였고, Accelerating공정은 10 vol.% 황산 용액에서 4분간 처리한 후 수세를 실시하였다. 도금공정의 경우, 무전해 니켈도금과 황산 동도금의 순서로 이루어졌다. 무전해 니켈 도금액은 KPM

Tech사의 Nimuden-SX series로 작업조건은 pH 4.5~4.8, 90°C의 온도에서 1분간 도금을 실시하여 0.4 μm 의 두께로 니켈을 폴리이미드 기판에 형성시켜 수세를 실시하여 150°C가 유지되는 오븐에서 30분간 건조시켰다.

0.4 μm 의 니켈 도금층은 매우 얇아서 180° 필 테스트가 어렵기 때문에, 구리전해도금을 통해 금속박막의 두께를 증가시켰다. 구리전해도금은 황산구리 용액에 황산과 염산, 첨가제를 넣고 충분히 교반시킨 용액에서 20 mA/cm²의 전류밀도, 전극과 시편의 간격을 1 cm로 유지하여 30분간 실시하였고, 이때 얻어진 구리 도금막의 두께는 10.6 μm 였다.

이렇게 제작된 구리 전해도금 박막/무전해 니켈 박막/폴리이미드 시편을 고온열처리 조건에 따른 계면접착력 평가를 위해 노(furnace)에서 대기 분위기에서 200°C를 유지하여 1, 3, 5, 10, 20시간동안 열처리를 실시한 후 Fig. 1의 모식도와 같이 180° 필 테스트를 실시하였다. 180° 필 테스트는 LLOYD instruments사의 필 테스트기

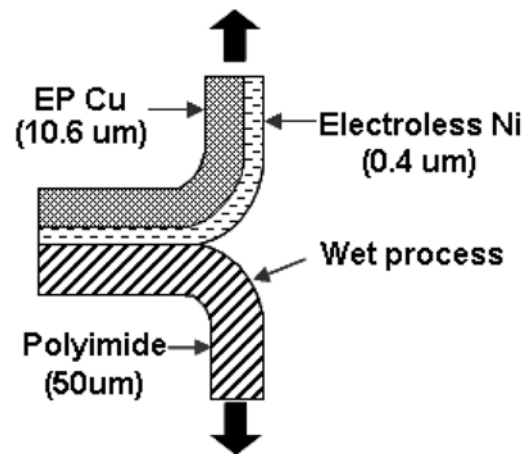


Fig. 1. A schematic diagram of 180° peel test.

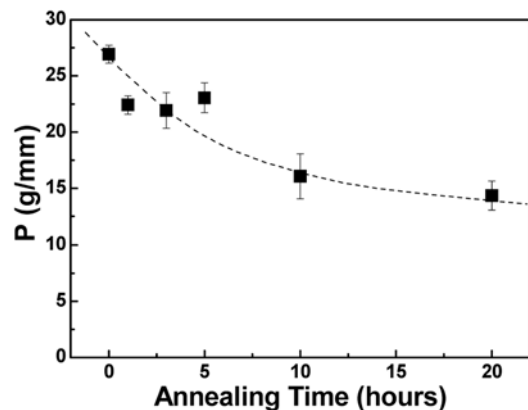


Fig. 2. The changes of peel strength (P) as a function of annealing treatment times at air ambient conditions.

에 20N loadcell을 장착하여 필 테스트를 실시하였으며, 5 mm × 50 mm 크기의 시편을 2 mm/min의 속도로 박리시켰다. 이때 얻어지는 하중을 시편의 선폭으로 나누어 필 강도(peel strength)를 측정하였다. 필 테스트 후 박리된 금속박막과 폴리이미드의 파면 형상을 주사전자 현미경 (FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 고온열처리 및 고온다습조건에 따른 필 테스트 시 박리경로 및 계면접착력에 미치는 영향을 분석하기 위해 XPS분석과 AES분석을 실시하였다. XPS분석은 VG사의 Microtech ESCA2000 모델을 사용하였으며, AlK α (1486.6 eV)의 X-ray 소스를 사용하였고, AES분석은 Perkin-Elmer사의 660모델을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

고온열처리 조건 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 사이 계면접착력에 미치는 영향을 알아보기 위해 180° 필 테스트를 실시하여 얻어지는 하중을 시편의 선폭으로 나누어 필 강도를 구하였다. Fig. 2는 대기압, 200°C가 유지되는 진공로에서 유지시간에 따른 필 강도의 거동을 나타내었다. 열처리를 하지 않은 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 사이의 필 강도는 26.9 ± 0.8 g/mm이었고, 각각 1, 3, 5, 10, 20시간 동안 열처리를 실시한 후 필 강도는 각각 22.4 ± 0.8 , 21.9 ± 1.5 , 23.1 ± 1.3 , 16.1 ± 2.0 , 14.3 ± 1.3 g/mm으로 열처리 시간이 지속될수록 필 강도는 점차 감

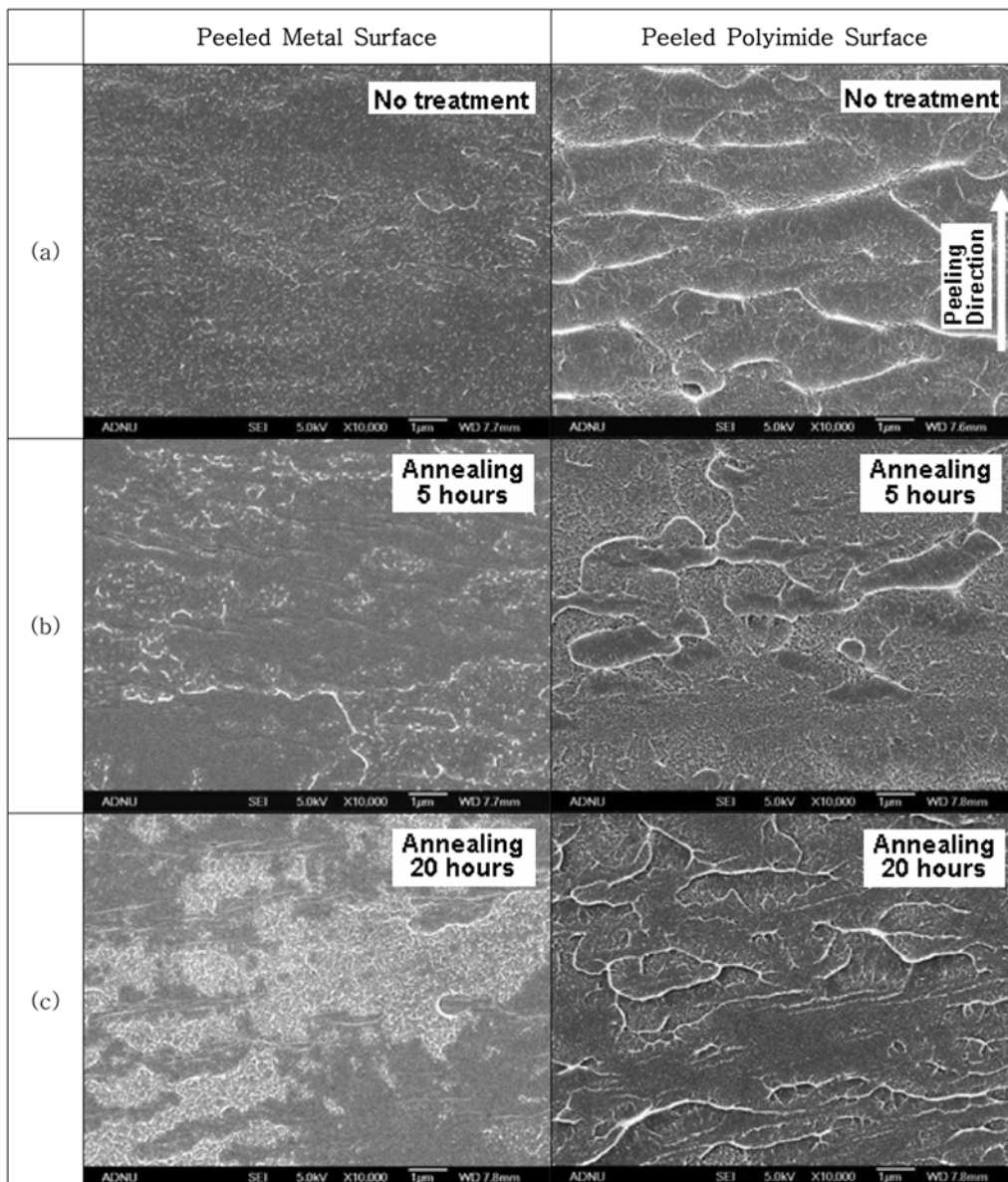


Fig. 3. FE-SEM images of peeled metal and polyimide surfaces with annealing treatment for (a) no treatment, (b) 5 hours, and (c) 20 hours.

소하는 경향을 나타내었다.

필 테스트 후 무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 박리계면의 미세구조를 알아보기 위해 박리된 무전해 니켈 도금박막 및 폴리이미드 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 계면접착력이 가장 높았던 열처리 전 무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 표면을 관찰한 이미지이다. 박리된 무전해 니켈 도금박막의 파면은 전체적으로 어두운 형상을 보이고 있으며, 아주 작은 크기의 연성파괴 형상이 관찰되었다. 또한, 박리가 이루어진 수직방향으로 필 균열(crack)이 일부 발생하였는데, 이는 필 테스트 중 금속박막이 극심한 굽힘 변형을 일으키며 박리되면서 발생한 것으로 생각된다. 박리된 폴리이미드 파면을 관찰한 이미지에서는 전체 고르게 연성파괴형상이 관찰되었고, 박리가 이루어진 방향의 수직방향으로 물의 파형과 같은 형상이 일정 간격으로 존재하였다. 이는 박리될 때 폴리이미드의 연성파괴가 일어나는데, 부분적으로 연성변형이 더 많이 발생한 부분과 조금 발생한 부분이 존재하여 이러한 형상으로 나타난 것으로 생각된다. Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)는 각각 5, 20시간 열처리를 한 무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 표면을

관찰한 이미지이다. 박리된 무전해 니켈 도금박막의 파면은 최초 검은 영역의 연성파괴 형상이 존재하던 것이 열처리시간이 지속될수록 흰 영역의 연성파괴 형상영역이 증가하는 것으로 관찰되었고, 박리가 이루어진 방향의 수직방향으로 필 균열이 점차 많아지는 것을 발견하였다. 박리된 폴리이미드의 파면을 관찰한 이미지에서는 최초 파형 형태의 연성파괴 형상이 관찰되던 것이 열처리시간이 지속될수록 파형 형태의 연성 파괴형상이 점차 사라지고, 폴리이미드의 개질된 표면으로 보이는 어두운 영역이 발생하였고, 열처리 시간이 지속될수록 어두운 영역의 면적이 증가하였다.

필 테스트 중 파괴경로를 알아보기 위해 박리된 금속박막의 표면을 XPS장비와 AES장비를 이용하여 표면 분석을 실시하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 열처리를 하지 않은 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 시편의 필 테스트 후 박리된 금속박막과 폴리이미드의 파면을 XPS분석한 결과이다. Fig. 4 (a)는 열처리를 하지 않은 박리된 금속박막의 표면을 XPS분석한 결과이고, Fig. 4 (b)는 열처리를 하지 않은 박리된 폴리이미드의 파면을 XPS분석한 결과이다. 열처리를 하지 않은 박리

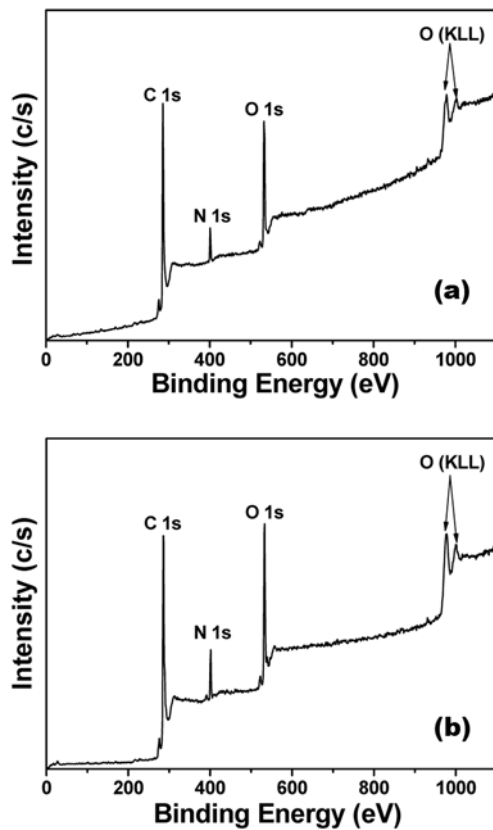


Fig. 4. Wide-scan XPS spectra of the peeled surface without annealing treatment; (a) peeled metal surface, and (b) peeled polyimide surface.

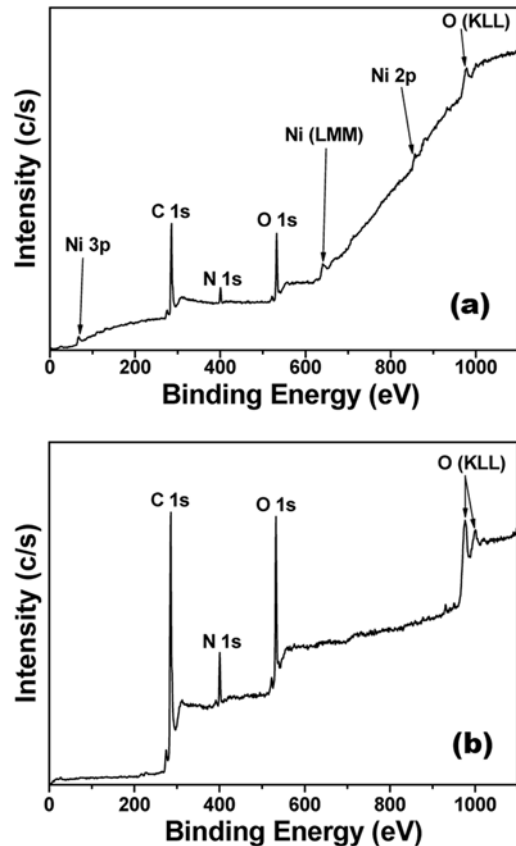


Fig. 5. Wide-scan XPS spectra of the peeled surface for 20 hours annealing treatment; (a) peeled metal surface, and (b) peeled polyimide surface.

된 금속박막의 XPS 결과(Fig. 4 (a))에서 탄소, 질소, 산소 peak이 검출되었다. 이는 폴리이미드의 주 구성원소인 탄소, 질소, 산소 peak과 일치하였고, XPS 결과로 얻은 원소함량이 탄소는 76.8 at.%, 질소는 6.0 at.%, 산소는 17.1 at.%으로 검출되었다. 전처리를 하지 않은 폴리이미드 표면을 XPS로 분석한 원소함량은 탄소가 73.9 at.%, 질소는 7.5 at.%, 산소는 18.6 at.% 검출되었고⁸⁾, 이는 열처리 한 시편으로 필 테스트 후 금속박막 표면을 XPS분석한 원소함량 비율과 비슷하였다. 열처리를 하지 않은 박리된 폴리이미드의 XPS 결과(Fig. 4(b))에서 탄소, 질소, 산소 peak이 검출되었다. 이는 폴리이미드의 주 구성원소인 탄소, 질소, 산소 peak과 일치하였고, XPS 결과로 얻은 원소함량이 탄소는 76.2 at.%, 질소는 7.1 at.%, 산소는 16.7 at.%으로 폴리이미드의 원소함량 비율과 비슷하였다. 이 결과는 열처리를 하지 않은 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 시편은 필 테스트 시 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생하였고, 진행된 것을 의미한다.

Fig. 5는 200°C에서 20시간 동안 열처리를 한 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 시편의 필 테스트 후 박리된 금속박막과 폴리이미드의 표면을 XPS분석한 결과이다. Fig. 5 (a)는 200°C에서 20시간동안 열처리를 한 박리된 금속박막의 표면을 XPS분석한 결과이고, Fig. 5 (b)는 200°C에서 20시간동안 열처리를 한 박리된 폴리이미드의 표면을 XPS분석한 결과이다. 20시간 동안 열처리를 한 박리된 금속박막의 XPS 결과(Fig. 5 (a))에서 탄소, 질소, 산소 peak 외에 아주 약한 XPS의 니켈, 구리 peak이 검출되어서 폴리이미드 내부에서 파괴가 진행되었고 아주 작은 부분에서는 무전해 니켈 박막과 폴리이미드 계면에서 파괴가 진행되었다고 판단된다. 그리고 이 결과에서 약한 구리 peak이 존재한 이유로는 열처리로 인해 구리박막 표면에는 산화막이 생겼고, 필 테스트 시 금속박막이 굽힘 변형을 이루는 과정에서 구리 산화물의 미량이 박리된 금속박막의 표면에 하여 XPS분석 시 검출된 것으로 생각된다. XPS 결과로 얻은 원소함량이 탄소는 74.9 at.%, 질소는 5.5 at.%, 산소는 18.4 at.%, 니켈은 1.1 at.%으로 열처리 하지 않은 시편에 비해 탄소가 조금 감소하고 산소가 조금 증가하였다. 이는 대기분위기에서 열처리로 인해 산소가 폴리이미드와 반응하여 증가한 것으로 판단되며, 여기서 아주 작은 니켈의 원소함량이 검출되었고, 폴리이미드와는 조금 다른 XPS peak의 변화를 보였기 때문에 계면에서 가까운 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생하였고, 일부 계면에서 파괴가 발생하였다고 판단된다.

대기 분위기에서 열처리에 따른 필 테스트 파괴경로 차이와 폴리이미드와 무전해 니켈 사이 계면에서의 원소분석을 하기 위해 AES 표면 분석 및 depth분석을 실시하여 Fig. 6에 나타내었다. 폴리이미드는 charge현상으로 인해 AES 표면분석을 할 수 없어서 금속박막의 표면만 분석

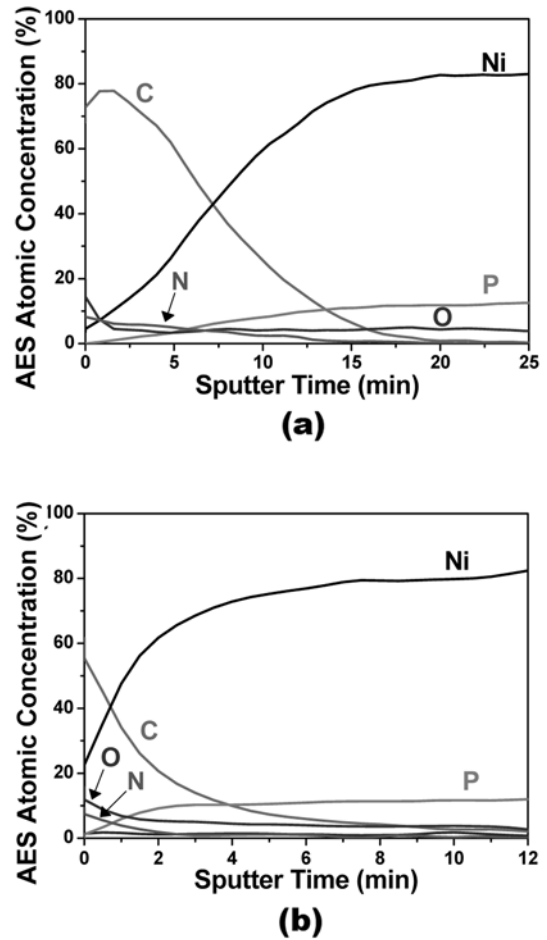


Fig. 6. Auger depth profile obtained from peeled metal surface (a) without annealing treatment, and (b) 20 hours annealing treatment.

하였다. Fig. 6 (a)는 열처리를 하지 않은 박리된 금속박막의 표면을 AES로 분석한 결과이고, Fig. 6 (b)는 열처리를 하지 않은 박리된 금속박막의 표면을 AES로 분석한 결과이다. 최초 표면 분석 후 플라즈마를 이용한 스퍼터 에칭을 실시하여 표면식각 후 AES로 표면 분석하였다. 열처리를 하지 않은 금속박막 표면을 분석한 AES 결과 (Fig. 6 (a))에서는 탄소가 68.3 at.%, 질소가 8.2 at.%, 산소가 19.9 at.%, 니켈이 3.6 at.% 검출되었다. 스퍼터 에칭을 실시하였을 경우 시간이 지속될수록 탄소의 at.%가 급격히 감소하였고, 질소의 at.%는 조금 감소하였으나, 산소의 at.%는 일정하게 유지되었다. 또한 니켈의 at.%는 급격히 증가하였고, 인(Phosphorus)이 검출되어 점차 증가하는 거동으로 보였다. 이 결과에서 탄소, 질소, 산소 원소의 비율이 폴리이미드의 비율로 검출되었기 때문에 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생한 것으로 판단된다. 질소가 감소하는 거동을 보이다가 스퍼터 에칭을 약 15분 정도 하였을 때 거의 검출되지 않아서 폴리이미드가 에칭되어 폴리이미드와 니켈의 계면으로 판

단되며, 니켈박막은 니켈-인 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 200°C에서 20시간 동안 열처리를 한 금속박막 표면을 분석한 AES 결과 (Fig. 6 (b)) 에서는 61.5 at.%의 탄소, 9.3 at.%의 질소, 15.7 at.%의 산소, 12.6 at.%의 니켈이 검출되었다. 스퍼터 에칭을 실시하였을 경우 시간이 지속될수록 탄소의 at.%가 급격히 감소하였고, 질소의 at.%는 점차 감소하였고, 산소의 at.%는 일정하게 유지되었다. 또한 니켈의 at.%는 급격히 증가하였고, 인 (Phosphorus)이 검출되어 점차 증가하였다. 이 결과도 탄소, 질소, 산소 원소의 비율이 폴리이미드의 비율로 검출되었기 때문에 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생한 것으로 판단된다. 스퍼터 에칭을 약 3분 정도 하였을 때 질소가 검출되지 않아 니켈과 폴리이미드 사이 계면인 것으로 판단된다. 무전해 니켈/폴리이미드 시편의 경우 필 테스트 시 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생한 것이 열처리를 하면 계면 근처의 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생하여 스퍼터 에칭을 짧게 하여도 폴리이미드가 사라진 것으로 생각되며 앞서 분석한 XPS 결과와도 일치하였다. 기존 보고에 의하면 폴리이미드에 화학적 습식 개질전처리로 금속박막을 형성하는 경우 계면에 화학적 작용기가 활성화되어 무전해 금속박막 흡착이 용이하게 되고, 이러한 계면 활성화 작용기로 인해 필 테스트 시 파괴경로가 금속박막과 폴리이미드 계면이 아닌 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생하여서, 접착력은 폴리이미드 내부 파괴와 연관이 있다고 보고되었다.⁹⁻¹¹⁾ 대기분위기 200°C에서 열처리를 하면 폴리이미드의 탄소가 감소하고 산소가 증가하여 폴리이미드에 화학적 변화가 존재하였고, 계면 접착력 저하와 연관이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 사이 계면접착력을 180° 필 테스트로 측정하여 정량적인 계면접착력을 구하였다. 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드의 필 강도는 26.9 ± 0.8 g/mm이었고, 대기에서 200°C 20시간동안 열처리 한 경우 필 강도가 14.3 ± 1.3 g/mm으로 감소하는 경향을 보였다. 열처리를 하기 전 필 테스트 중 폴리이미드 내부

에서 박리가 발생하던 것이 열처리 후에는 계면근처의 폴리이미드 내부에서 박리가 발생하였다. 이는 대기 열처리 중 산소가 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 사이 계면으로 침투하여 계면에서 반응하여 폴리이미드에 열화를 일으켜 필 테스트 시 폴리이미드 내부에서 파괴가 일어난 것이 금속박막 계면에 가까운 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생하여 필 강도 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 안동대학교 국제학술교류보조금에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. Y. B. Park, I. S. Park and J. Yu, Mater. Sci. Eng., **A266**, 261 (1999).
2. I. S. Park, E. C. Ahn, J. Yu and H. Y. Lee, Mater. Sci. Eng., **A282**, 137 (2000).
3. M. H. Kim and K. W. Lee, Met. Mater. Int., **12**, 425 (2006).
4. S. H. Kim, S. W. Na, N. -E. Lee, Y. W. Nam and Y. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **200**, 2072 (2005).
5. S. B. Lee, Y. K. Kim and J. S. Kim, Kor. J. Mater. Res., **16**, 543 (2006).
6. W. Yu, T. Ko, European Polymer J., 37 1791 (2001).
7. E. C. Ahn, J. Yu and I. S. Park, J. Mater. Sci., 7 175 (1996).
8. K. J. Min, S. C. Park, J. J. Lee, K. H. Lee, K. H. Lee and Y. B. Park, J. Microelectronic & Packaging Soc., **14**, 49 (2007).
9. S. B. Koo and H. K. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., **39**, 166 (2006).
10. W. -X. Yu, L. Hong, B. -H. Chen and T. -M. Ko, J. Mater. Chem., **13**, 818 (2003).
11. K. Horn, A. M. Bradshaw, K. Doblhofer, S. Krause, G. Weinberg, H. -M. Seidenspinner and R. Schulz, Fresenius Z. Chem., **333**, 590 (1989).
12. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, U. S. A., (1979).