

CVD법에 의해 성막된 구리의 표면 형상 및 충전 특성에 관한 연구

김덕수 · 선우창신 · 박돈희 · 김진혁* · 김도형†

전남대학교 공과대학 응용화학공학부, 촉매연구소, *신소재공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
(2004년 12월 27일 접수, 2005년 2월 18일 채택)

Surface Morphology and Hole Filling Characteristics of CVD Copper

Duk-Soo Kim, Changshin Sunwoo, Don-Hee Park, Jin-Hyuk Kim* and Do-Heyoung Kim†

Department of Chemical Engineering and The research Institute of Catalysis, *Department of Materials Science & Engineering,
Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 27 December 2004; accepted 18 February 2005)

요 약

본 연구에서는 유기금속 전구체인(HFAC)Cu(DMB)을 이용하여 구리를 제조하고, 기판온도 및 요오드 화합물이 증착 구리막의 표면 형상 및 충전 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 증착 온도가 높을수록 표면 형상이 거칠어지고 충전 특성이 악화되었으며, 요오드를 사용하여 증착할 경우 표면 거칠기와 충전 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 이때 요오드 화합물과 전구체를 동시에 반응기에 유입할 경우보다 구리의 씨앗층을 증착하고 요오드 화합물을 반응기에 유입한 후 다시 구리 증착을 진행하는 경우가 좀 더 효과가 컸다.

Abstract – This article describes a study of chemical vapor deposition (CVD) of copper thin films on TiN substrates using (HFAC)Cu(DMB) as a precursor. The surface morphology and conformality of the Cu films as functions of substrate temperature and the presence or absence of iodine have been investigated. The surface roughness was increased significantly along with decrement of the step coverage by increasing the deposition temperature. The highest conformal films with the lowest surface roughness were obtained using the process of copper CVD, where iodine vapor were discretely introduced into the reactor during the growth of copper.

Key words: Copper, CVD, Conformality, Surface Morphology

1. 서 론

반도체 소자의 집적도 증대로 배선 구조가 다중구조(multilevel metallization)화 되면서 배선 공정 및 재료 개발은 반도체 신뢰성 확보, 속도 향상 그리고 제조 원가절감 측면에서 IC(integrated circuits) 소자 제조의 핵심 기술이 되었다. 좀 더 빠른 작동속도 및 향상된 소자 안정성 확보를 위하여 기존의 주된 배선 재료인 알루미늄이 비저항이 낮은 구리로 점차 대체되어 가고 있으며, 이에 따라 구리 증착 기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재 반도체 소자 제조를 위한 구리 박막 형성 기술로 일부 사용되고 있는 기술은 물리적 증착 공정인 스퍼터링(sputtering)과 액상법인 도금공정이다. 그러나 스퍼터링(sputtering) 공정은 고유한 직진성으로 인하여 나노 크기의 요철 부분(소자의 콘택이나 비어(via) 구멍)에서 요구하는 수준의 증착(step coverage)과 충전 특성을 만족시킬 수 없다. 그리

고 도금의 경우는 증착임이나 충전 특성은 우수하나 균질한 구리 핵생성을 촉진할 수 있는 구리 씨앗층 형성이 전제되어야 하며(전해도금), 무전해 도금은 성막 속도가 매우 느리다는 단점이 있다. 이러한 각 공정들의 문제점으로 인하여 현재는 구리의 본격적인 반도체 배선 응용이 지체되고 있다.

이와 같이 구리증착 기술의 어려움이 남아 있음에도 불구하고 IC 소자 크기는 지속적으로 작아지고 있으며, 이에 따라 구리 사용의 필요성은 점차 크게 증대되고 있다. 그리고 특히 증착임이나 충전 특성이 우수한 구리 증착 기술 개발 확보가 시급한 형편이다. 일반적으로 화학증착 기술(chemical vapor deposition, CVD)은 다른 증착 기술에 비하여 증착임과 충전 특성이 우수한 기술로 알려져 있다. 따라서 90년 이후 구리 CVD 연구는 스퍼터링이나 도금기술 못지않게 활발한 연구가 진행되어 왔다[1-3]. 그러나 많은 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고 현재까지도 구리 CVD기술은 기술적 성숙도가 낮아 실질소자 제조에 적용되고 있지 않다. 그 주된 이유는 낮은 증착 속도와 함께 확산방지막 위에서 성막된 구리 표면이 매우 거칠다는 점을 들 수 있다[3].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: E-mail: kdhh@chonnam.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

구리 CVD의 성막 속도가 낮은 것은 주로 사용되는 1가 전구체의 증착 메커니즘이 disproportion 반응으로 반응기에 유입된 전구체 효율이 최대 50%를 넘을 수 없기 때문이다. 그러나 소자의 선폭이 지금보다 작아질 경우 증진할 구멍의 부피가 줄어들어 따라 느린 성막 속도는 향후 실제 사용시 큰 문제가 되지 않을 것으로 예상된다. 따라서 구리 CVD에서 해결해야 할 최대의 문제점은 증착 구리막의 거친 표면을 제어하고 줄이는 것이라 할 수 있다. 현재까지 CVD 구리막의 표면 거칠기를 개선하기 위해서 다양한 물리, 화학적 표면 처리 방법이 제시되어 왔다[3-7]. 여러 가지 방법 중 요오드를 이용하여 증착 구리막의 표면 거칠기를 개선하는 Whang과 Lee의 결과는 매우 유용한 방법으로 판단된다. Whang과 Lee는 구리 1가 전구체인 Cu(I)-hexafluoro acetylacetonate-vinyltrimethylsilane [(HFAC)Cu(VTMS)]를 이용한 구리 CVD계에서 요오드는 구리의 핵화를 균질하게 하고, 연속적인 막이 이루어지는 임계 두께를 낮추는 효과가 있다고 보고하고 있다[6, 7].

본 연구에서는 국내 나노테라사에서 개발된 Cu(I)-hexafluoroacetylacetonate-3,3-dimethyl-1-butene[(hfac)Cu(DMB)]를 사용하여 기초적인 성막 특성을 살펴보았으며, 특히 요오드의 처리 방법에 따른 증착 구리막의 표면 형상 변화와 함께 요오드 처리에 따른 구리의 증진 특성에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

본 실험에서는 사용한 CVD 반응기는 자체 제작한 저압 냉벽식(cold wall type) 화학 증착기로서 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 스테인리스 재질로 되어 있으며, 확산 진공펌프를 사용하여 매 실험 전 초기 진공을 5×10^{-6} torr 이하로 유지하였다. 히터는 저항 가열식으로 시편의 온도 균일성을 유지하기 위하여 알루미늄으로 제작한 써셉터(susceptor)를 사용하였다. 그리고 증착 온도의 측정 및 제어를 위해서는 알루미늄 써셉터에 내재된 J형의 열전쌍과 PID 제어를 이용하였다. 시편의 온도는 별도로 실험을 진행하여 써셉터와 시편 온도의 상관관계 도표를 구하여 간접적으로 측정하였다. 실험에 사용한 전구체는 국내의 나노테라사(포항)에서 구입한 (hfac)Cu(DMB) [(hexafluoroacetylacetonate)/Cu(3,3-dimethyl-1-butene)]로서, 구입한 후 더 이상 정제함 없이 그대로 사용하였다. 이 전구체는 상온에서 어두운 갈색을 띠는 액체이며 분자량은 354.76 g 이고, 40 °C에서 증기압은 약 2.0 torr이다. 이는 이제까지 주로 사용되어 온 구리 전구체인 (HFAC)Cu(VTMS)가 40 °C에서 약 0.3 torr 정도인 것을 고려하면 증기압이 상당히 높음을 알 수 있다. 버블러에 담겨 있는 전구체는 운송기체를 이용하여 반응기에 이송되었으

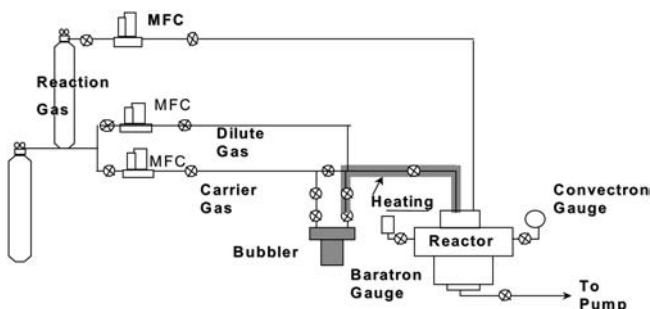


Fig. 1. A schematic diagram of the copper CVD system.

며, 혹시 있을지도 모르는 배관내에서의 전구체 분해를 최소화하기 위해 버블러와 샤워헤드의 거리를 짧게(-10 cm) 하였다. 구리 증착을 위한 기판은 Si(p-type)/SiO₂(3000Å)/TiN(스퍼터나 TiCl₄를 이용하여 제작된 CVD TiN)을 사용하였으며, 평판형 기판과 함께 증진 특성을 측정하기 위해 구멍이 형성된 패턴 기판을 사용하였다. 패턴의 크기는 입구의 직경 0.25 μm, 깊이가 1.0 μm으로 종횡비(aspect ratio)는 4이었다.

CVD 공정 압력은 1.0 torr 이었고, 버블러 온도는 40 °C, 전구체 운송관의 온도는 전구체의 응축방지를 위하여 50 °C로 유지하였다. 전구체 운송기체는 수소 60 sccm을 사용 하였고, 80-225 °C 범위에서 1-10분간 구리 CVD를 실시하였다. 증착된 시편은 높은 온도에서 대기노출시 예상되는 산화를 방지하기 위하여 고 진공하에서 상온까지 온도를 내린 뒤 반응기에서 꺼냈으며, 실험의 재현성을 유지하기 위하여 매 실험 후 배관과 반응기를 가열하면서 1시간 정도 반응기 내부를 펌핑(evacuation), 잔존한 불순물들을 제거하는 단계를 거쳤다. 증착된 구리의 두께와 표면형상, 증진특성을 측정하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM) 분석과 함께 atomic force microscopy(AFM)을 진행하였다. 구리 순도의 측정은 AES(auger electron spectroscopy), 박막의 비저항은 4점 프로브 그리고 박막의 결정성은 X-ray diffraction(XRD)을 사용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

우선적으로 기본적인 증착 특성을 살펴보기 위해 증착 온도에 따른 구리의 성막 속도를 살펴보았다. 무엇보다도 구리 증착이 가능한 최저점을 살펴보기 위하여 저온 영역인 60 °C에서 1시간 동안 전구체를 반응기에 유입하였다. 육안으로는 구리 증착 흔적을 볼 수 없었으나, SEM으로 확인한 결과 기판위에 분산된 구리 입자들을 관측할 수 있었다. 따라서 증착 시간을 길게 할 경우 60 °C에서도 구리가 성막될 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 기판의 증착온도에 따른 증착 속도의 변화를 보여주고 있는데, 표면반응 율속 영역과 물질전달 율속 영역이 구분되는 160 °C에서 최대 약 50 nm/min의 성막 속도가 가능하였다. 160 °C 이상에서 증착 속도가 기판 온도의 증가에 따라 감소되는 현상은 전구체

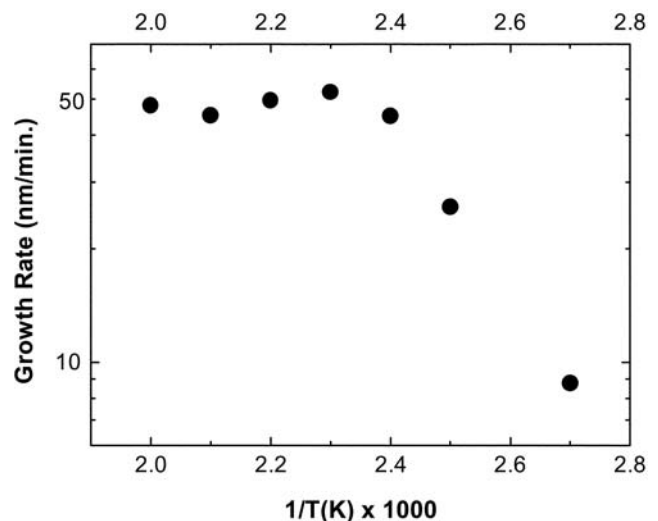


Fig. 2. The effect of deposition temperature on film growth rate.

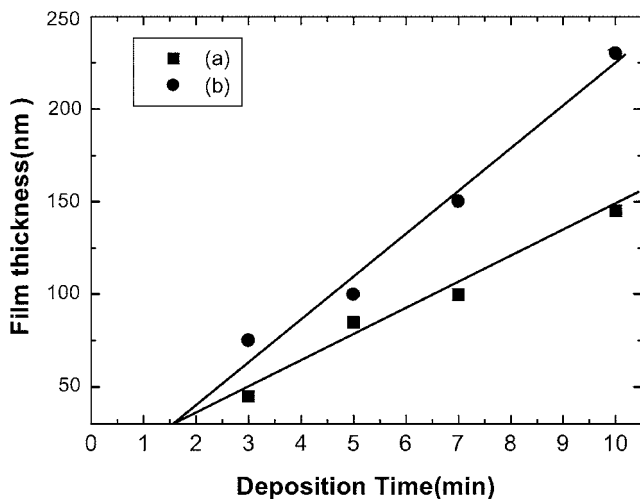


Fig. 3. The effect of deposition time on film thickness at (a) 100°C and (b) 120°C.

의 기상 분해 반응으로 인한 결과라 할 수 있다. 따라서 좋은 충도 임 특성을 얻기 위해서는 표면반응 율속 영역인 160 °C 이하에서 증착이 필요함을 알 수 있다. 표면반응 율속 영역에서의 구리 증착을 위한 활성화에너지는 0.57 eV로 나타났다.

다음으로는 표면반응 율속 영역에서 구리 성장 속도가 정상 상태 인지 여부를 알아보기 위하여 100 °C와 120 °C에서 증착 시간을 3-10분으로 변화시켜 보았다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 증착 시간이 증대됨에 따라 성장된 구리 두께가 선형적으로 증가함을 알 수 있고, 이는 본 구리 증착 조건하에서 구리 성장이 정상 상태로 이루어짐을 나타낸다. 그러나 성막을 위해서는 약 1-2분 내외의 잠재시간 (incubation)이 존재하였다. 이와 같은 잠재시간의 존재는 구리 핵화를 위해 필요한 에너지가 핵화된 구리의 성장을 위해 필요한 에너지보다 큰 것을 나타내며, 또한 TiN 위에서 구리의 젖음성(wetting)이 좋지 않음을 나타낸다. 이와 같이 확산 방지막 위에서의 열악한 구리 젖음성은 결국 증착 구리막 표면을 거칠게 하는 중요한 원인이 된다. 그리고 전구체의 종류나 기판의 종류에 따라 잠재시간이 달라진다. 구리의 열악한 젖음성을 개선하기 위하여 최근에 Senkevich 등[10]은 인(P)을 이용한 구리 확산 방지막의 전처리가 효과적이라고 보고하고 있다. 그러나 인의 경우 구리 배선의 불순물로 작용하기 때문에 근본적인 문제 해결의 대안은 될 수 없다.

구리 박막을 반도체 배선에 응용하고자 할 때, 가장 중요시되는 막 특성은 비저항 값이다. 증착된 구리막의 증착 온도에 따른 비저항 특성값을 약 2,000Å 두께의 시편을 사용하여 살펴보았다. 저온 영역에서는 성장된 구리의 비저항 값은 온도가 높을수록 감소되어 가는 경향을 보였으나, 140 °C 이상의 온도에서는 온도에 따른 비저항값의 변화가 미미하였고, 200 °C 이상에서는 오히려 그 값이 많이 증가하였다. 140-200 °C에서 증착된 Cu의 비저항 값은 약 3 μΩcm 내외였으며, 이는 벌크 구리 저항값의 2배 정도이다. 일반적으로 비저항 값은 박막의 형상과 순도에 크게 좌우가 되는데, 100-200 °C에서 증착된 시편들의 순도는 AES 분석 결과 100%에 가까운 고순도였다. 따라서 벌크저항에 비하여 상대적으로 높은 본 실험의 결과는 증착막의 형상에 의한 것임을 알 수 있다. 실제 Fig. 4(e)에서 볼 수 있듯이 200 °C 이상에서는 결정립 사이로 매우 큰 동공이 존재함을 볼 수 있으며, 이러한 동공의 형성은 기상 분해로 인한 구리

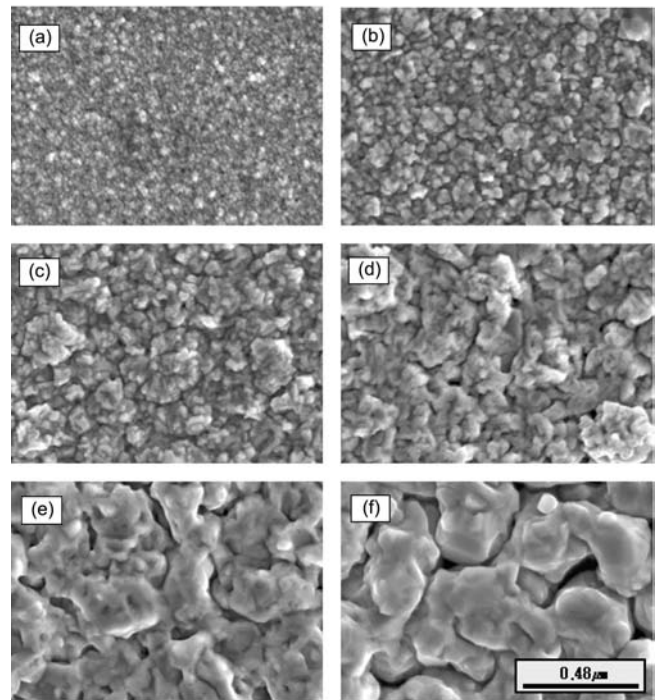


Fig. 4. SEM micrographs of the Cu films deposited on TiN at (a) 80°C, (b) 120°C, (c) 140°C, (d) 160°C, (e) 200°C and (f) 220°C.

입자의 형성과 함께 상대적으로 빠른 구리입자의 표면 이동결과로 추정된다. Fig. 4는 증착온도에 따른 성장구리의 표면 변화를 보여주고 있으며, 온도가 증가할수록 구리의 결정립이 크게 되고, 표면 거칠기가 증대하는 것을 알 수 있다. 구리막의 결정성은 200 °C까지는 증착 온도가 증가할수록 (111)/(200)비의 값이 증가하다가 200 °C 이상의 고온 영역에서는 (111)/(200)비의 값이 약간 감소하는 경향을 보였다.

이러한 실험결과 거친 표면 형상을 해결하기 위해서는 낮은 성장 온도가 유리함을 알 수 있다. 따라서 표면반응 율속 영역인 160 °C 이하인 온도에서 Whang과 Lee가 사용하였던 에틸 요오드(C_2H_5I)를 사용하여 요오드의 촉매적인 계면활성 특성을 평가하였다. 표면 거칠기 개선 효과성을 살펴보기 위하여 다음과 같은 세 가지의 요오드 처리 방식을 평가하여 보았다. 첫 번째는 TiN 기판을 구리 증착 전 일정시간 에틸요오드로 처리한 후 구리 증착을 진행하는 경우이며, 두 번째는 에틸 요오드를 전구체와 동시에 주입하는 경우, 그리고 세 번째는 TiN 위에 구리의 증착을 짧은 시간 진행한 후 요오드 화합물로 구리표면 위를 처리하고, 다시 구리를 증착한 경우이다. 실험결과 구리 증착전 TiN 기판을 요오드 화합물로 전처리 한 경우에는 요오드 화합물을 사용하지 않은 경우와 큰 차이가 없었다. 이는 C_2H_5I 의 분해반응이 TiN 기판 위에서는 이루어지지 않아 요오드의 촉매적 계면활성 효과를 얻을 수 없기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 두 번째와 세 번째의 경우를 비교하여 살펴보았다. 기보고된 연구결과에 의하면 C_2H_5I 는 120 K의 낮은 온도에서도 구리 위에서 $C_2H_5(ad)$ 와 $I(ad)$ 로 분해되고, 분해된 $C_2H_5(ad)$ 는 -200 K에서 휘발성이 큰 에틸렌(C_2H_4)과 $H(ad)$ 로 분해되며, 흡착된 $H(ad)$ 는 -250 K에서 H_2 로 변화하여 표면으로부터 탈착하게 된다고 한다[11].

요오드 화합물을 전구체와 함께 반응기에 유입시켜 CVD를 진행한 경우 요오드 화합물을 사용하지 않은 경우보다 매끄러운 표면을

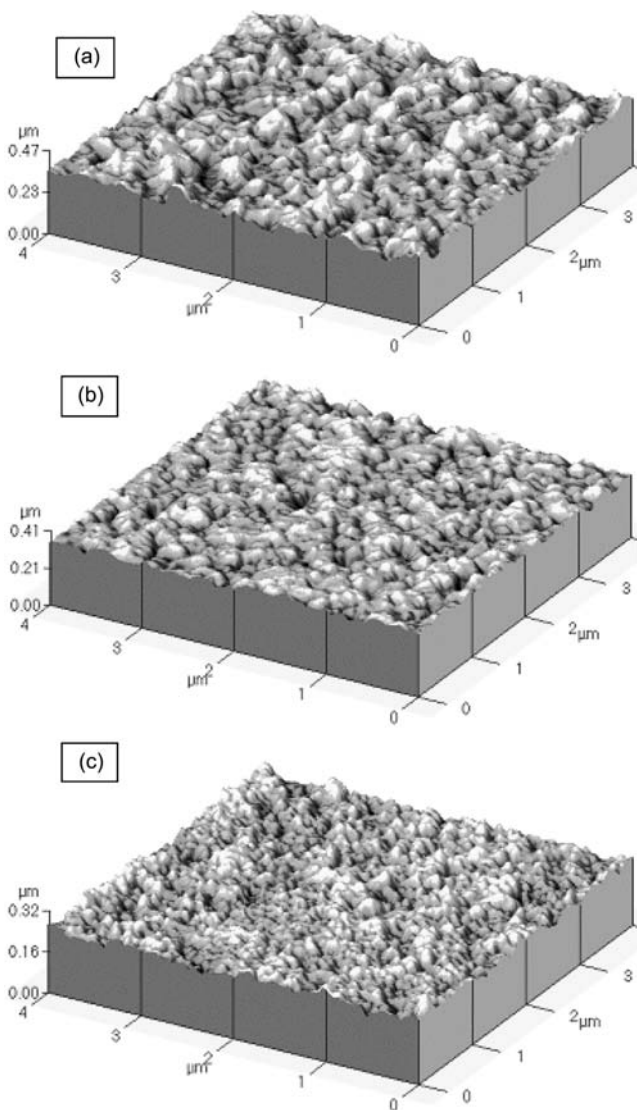


Fig. 5. AFM images of the copper films deposited at 140°C: (a) only with Cu precursor, (b) with simultaneous usage of Cu precursor and C_2H_5I , and (c) with only Cu precursor in the beginning of the deposition following only C_2H_5I adsorption and then with only Cu precursor.

갖는 구리를 얻을 수 있었다. 그러나 구리증착을 짧게 한 후 요오드 화합물을 사용한 세 번째 경우보다는 상대적으로 더 거친 표면을 가지고 있다. Fig. 5는 요오드 처리 방식에 따른 증착막의 표면 거칠기 변화를 보여주며, 구리는 140 °C에서 증착되었다. AFM을 이용하여 증착 구리막의 표면 거칠기를 평가해 보았는데, 전처리를 하지 않은 경우 표면 거칠기(RMS)는 229Å 이었지만, 두 번째와 세 번째의 경우는 각각 152(34% 감소), 180Å(21% 감소)이었다. 그리고 이러한 표면 거칠기의 개선은 특이하게도 물질전달 율속 영역인 180 °C에서도 동일한 경향을 나타내었다.

그리고 구리의 증착 속도는 요오드 화합물을 사용한 두 경우 모두 감소하였다. 이처럼 요오드 화합물을 사용할 때 증착 속도가 감소하는 이유는 C_2H_5I 가 기판 위에서 성막되는 구리 표면의 흡착점을 점유하여 전구체의 흡착을 방해한 결과로 추정된다. 특히 전구체와 요오드 화합물을 동시에 반응기에 유입한 두 번째 경우가 반

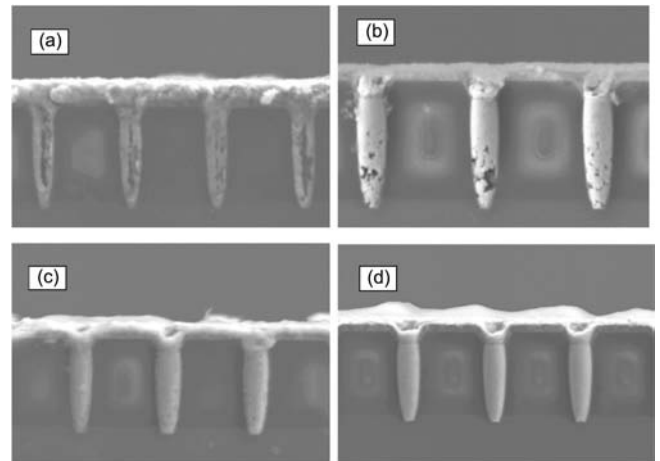


Fig. 6. Cross-sectional SEM photos of the copper films deposited on the patterned substrate (hole size: 0.25 μm): (a) only with Cu precursor, (b) with simultaneous usage of Cu precursor and C_2H_5I , (c) with only Cu precursor in the beginning of the deposition following only C_2H_5I adsorption for 30 s and then with only Cu precursor, and (d) with only Cu precursor in the beginning of the deposition following only C_2H_5I adsorption for 3 min and then with only Cu precursor.

응물들을 시분할 주입한 세 번째 경우보다도 증착 속도가 약 15% 정도 감소된 것은 이러한 추정을 잘 뒷받침한다. 증착막의 비저항(resistivity)은 C_2H_5I 처리하지 않은 경우보다 5-15% 정도 비저항 값이 감소되었다. AES 분석 결과 요오드를 처리한 구리 막에서 요오드나 다른 불순물이 검출되지 않았기 때문에 비저항 값 감소는 요오드를 사용하여 증착된 구리 결정립의 연결성, 즉 치밀도가 개선된 결과로 설명할 수 있다. 120 °C에서 증착된 1,000Å 두께의 증착 구리막의 비저항(resistivity)은 C_2H_5I 를 처리하지 않은 경우 약 5 $\mu\Omega cm$ 의 비저항값을 나타내었으나, 요오드를 따로 처리한 세 번째의 경우 약 3.5 $\mu\Omega cm$ 을 나타내었다.

마지막으로 이러한 요오드 화합물의 표면 거칠기 개선 효과처럼 구멍의 증진 특성에도 좋은 영향을 주는지를 살펴보았다. 증착온도가 높을수록 증진 특성이 열악해 지는 실험 결과에 근거하여 요오드 효과성 실험을 위한 온도는 표면 율속 영역인 120 °C에서 진행하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 요오드를 사용하지 않은 경우 증진 특성이 열악함을 알 수 있다. 요오드 화합물과 전구체를 동시에 유입한 두 번째 경우 처리를 하지 않은 경우와 비교시 증진 특성이 개선되기는 하였으나, 홀 내부에 증착된 구리막에 많은 공간이 존재함을 볼 수 있다. 가장 좋은 증진 특성은 표면거칠기 개선효과와 동일하게 먼저 반응기로 구리전구체를 흘려주어 기판에 구리 핵을 생성한 후 일정시간 C_2H_5I 를 흘리고, 다시 구리 성막을 진행한 경우에 얻을 수 있었다. 그러나 C_2H_5I 를 흘려주는 시간이 너무 짧은 경우 증진 특성 개선 효과성이 떨어지며, 본 실험조건에서는 최소 3분 이상의 C_2H_5I 유입 시간이 필요하였다.

4. 결 론

(hfac)Cu(DMB)를 이용한 CVD Cu 연구 결과, 요오드 화합물의 사용이 표면 거칠기 개선과 증진 특성에 긍정적인 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 이때 요오드 화합물과 전구체를 동시에 반응기

에 유입할 경우보다 구리 핵화를 진행한 후 요오드 화합물로 일정 시간 증착 구리막을 처리한 후, 다시 구리 증착을 진행할 때 그 효과가 가장 컸다. 본 실험 조건에서는 충전 특성 개선을 위해 필요한 최소 요오드 처리 시간이 3분이었으며, 요오드 처리는 증착 구리막의 비저항 개선에도 긍정적인 효과를 나타내었다. 그러나 TiN 확산방지막을 요오드 화합물로 처리하는 경우에는 표면거칠기 및 충전 특성 개선에 효과가 없었다.

감 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 협동연구과제(KRF-2001-042-E00078)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Chang, C.-L., Lin, C.-L. and Chen, M.-C., "Effect of TiN Substrate Plasma Treatment on Copper Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **43**, 2442-2446(2004).
2. Awaya, N. and Arita, Y., "Double-level Copper Interconnections Using Selective Copper CVD," *J. Electronic Mat.*, **21**, 959-964(1992).
3. Kim, D. H., Lee, Y. J., Park, C. O., Park, J. W. and Kim, J. J., "Nucleation Reactions and Film Growth of Copper on TiN using Hexafluoroacetylacetonate Copper(I) Trimethyl-Vinylsilane," *Chem. Eng. Comm.*, **152**, 307-317(1996).
4. Doppelt, P., Semaltianos, N., Deville Cavellin, C., Pastol, J. L. and Ballutaud, D., "High Affinity Self-assembled Monolayers for Copper CVD," *Microelectronic Engineering*, **76**, 113-118(2004).
5. Josell, D., Wheeler, D. and Moffat, T. P., *Electrochem and Solid-State Lett.*, Superconformal Deposition by Surfactant-catalyzed Chemical Vapor Deposition, **5**, C44-C47(2002).
6. Hwang, E. S. and Lee, J., "Surfactant-Catalyzed Chemical Vapor Deposition of Copper Thin Films," *Chem. Mater.*, **12**, 2076-2081(2000).
7. Hwang, E. S. and Lee, J., "Surfactant-Assisted Metallorganic CVD of (111)-Oriented Copper Films with Excellent Surface Smoothness," *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **3**, 138-140(2000).
8. Choi, K.-K., Pyo, S. G., Lee, D. W. and Rhee, S.-W., "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Copper using (hexafluoroacetylacetonate)Cu(I)(3,3-dimethyl-1-butene) with a Liquid Delivery System," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **41**, 2962-2968(2002).
9. Choi, K.-K. and Rhee, S.-W., "Effect of Carrier Gas on Chemical Vapor Deposition of Copper with (hexafluoroacetylacetonate) Cu(I)(3,3-dimethyl-1-butene)," *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C473-C478(2001).
10. Senkevich, J. J., Yang, G. R., Lu, T. M., Cale, T. S. Jezewski, C. and Lanford, W. A., "Phosphorus Atomic Layers Promoting the Chemisorption of Highly Polarizable Transition Metallorganic," *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 189-192(2002).
11. Lin, J. L. and Bent, B. E., "Carbon-halogen Bond Dissociation on Copper Surfaces: Effect of Alkyl Chain Length," *J. Phys. Chem.*, **96**, 8529-8538(1992).