무전해 도금법으로 제조된 Co(Re,P) capping layer 제조 및 특성 평가

한원규 · 김소진 · 주정운 · 조진기* · 김재홍** · 염승진** · 광노정** · 김진웅** · 강성균†

한양대학교 신소재 공학부, *한국 산업기술 대학교 신소재 공학부, **하이닉스 반도체

Synthesis and Characterization of The Electrolessly Deposited Co(Re,P) Film for Cu Capping Layer

Won-kyu Han, So-Jin Kim, Jeong-Woon Ju, Jin-Ki Cho*, Jae-Hong Kim**, Seung-Jin Yeom**,
Noh-jung Kwak**, Jin-woong Kim** and Sung-Goon Kang†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, 2121 Siheung, Kyonggi-do, Korea

**R&D Divisions, Hynix Semiconductor Inc. San136-1 Ami-ri Bubal-eub Icheon-Si Kyonggi-do 467-701 Korea

(2008년 11월 2일 접수 : 2008년 12월 16일 최종수정 : 2008년 12월 18일 채택)

Abstract Electrolessly deposited Co (Re,P) was investigated as a possible capping layer for Cu wires. 50 nm Co (Re,P) films were deposited on Cu/Ti-coated silicon wafers which acted as a catalytic seed and an adhesion layer, respectively. To obtain the optimized bath composition, electroless deposition was studied through an electrochemical approach via a linear sweep voltammetry analysis. The results of using this method showed that the best deposition conditions were a CoSO_4 concentration of 0.082 mol/l, a solution pH of 9, a KReO_4 concentration of 0.0003 mol/l and sodium hypophosphite concentration of 0.1 mol/L at 80 °C. The thermal stability of the Co (Re,P) layer as a barrier preventing Cu was evaluated using Auger electron spectroscopy and a Scanning calorimeter. The measurement results showed that Re impurities stabilized the h.c.p. phase up to 550 °C and that the Co (Re,P) film efficiently blocked Cu diffusion under an annealing temperature of 400 °C for 1hr. The good barrier properties that were observed can be explained by the nano-sized grains along with the blocking effect of the impurities at the fast diffusion path of the grain boundaries. The transformation temperature from the amorphous to crystal structure is increased by doping the Re.

Key words Co(Re,P), CoP, Electroless deposition (ELD), Capping layer, Copper (Cu).

1. 서 론

마이크로 칩의 고성능화와 급격히 진행되는 사이즈 감소로 인하여 집적회로의 제조 공정이 점점 미세화됨에 따라 기존에 사용되는 재료나 제조공정이 그 한계를 나타내고 있다.^{1,2)} 이 중 집적회로 내부의 각 소자의 전기적 연결을 위한 금속배선의 경우 현재 Al이 널리 사용되고 있다. 그러나 최근 소자의 최소 선폭이 100 nm이하로 감소됨에 따라 interconnect delay에서 차지하는 parasitic RC delay의 비중이 점차적으로 커지고 있다. 또한 Al 배선폭의 감소는 electromigration (EM) 및 stress induced migration (SIM)에 의한 신뢰성 문제를 더욱 심각하게 하는 것으로 널리 알려져 있다.³⁾

현재까지 Al 배선의 여러 대체재료 중 Cu($1.7 \mu\Omega\text{cm}$)는 Al($2.65 \mu\Omega\text{cm}$)에 비해 비저항이 낮을 뿐만 아니라,

EM과 SIM에 대한 저항성 또한 Al보다 약 2배 이상 뛰어난 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 그러나 Cu를 금속배선에 사용하게 되면 대기상에 노출 시 쉽게 산화가 일어나며, 형성된 산화물의 미세조직이 치밀하지 못하여 지속적인 산화가 진행된다. 또한 후속 열처리 공정 시 Cu가 유전체로 확산되어 소자의 정상적인 작동을 방해하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 일반적으로 Cu 주위에 확산방지막을 형성한다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 다마신 구조에서는 Cu의 확산을 억제하기 위하여 Ta, TaN 등의 물질을 패터닝된 SiO_2 위에 증착하며, Cu 충전 후 노출되는 상부의 경우 capping layer를 형성하여 Cu의 확산을 억제한다. Capping layer는 주로 SiN, SiCN이 사용되는데 이러한 재료의 경우 low-k 물질보다 상대적으로 높은 유전상수로 인하여 RC delay를 증가시키는 문제점이 발생한다.⁵⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 SiN, SiCN와 비교하여, 상대적으로 낮은 유전상수를 가지며 EM현상을 억제할 수 있는 금속계 capping layer에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 금속계 capping

†Corresponding author

E-Mail : sgkang@hanyang.ac.kr(S. -G. Kang)

Fig. 1. Process flow of self-activated Co(Re, P) barriers by electroless deposition and conventional dielectric barriers.

layer를 형성하는 방법으로는 주로 sputtering 방법이 사용되고 있으나, 최근 배선 선평의 감소와 높은 종횡비로 인하여 atomic layer deposition 및 chemical vapor deposition 등의 새로운 방법이 요구되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 고가의 장비와 복잡한 process를 가지고 있어 상업화에 걸림돌이 되고 있다.

최근에는 무전해 도금법을 capping layer에 적용하고자 하는 연구가 진행 중인데, 이는 무전해 도금법이 다른 공정에 비하여 간단하며, 비교적 저온에서 공정이 가능하고, 경제적인 방법일 뿐만 아니라 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 선택적인 도금 및 균일한 전착이 가능하기 때문이다.⁶⁾ 현재 무전해 도금법으로 연구되는 capping layer는 주로 Ni 및 Co계가 사용되고 있으며, 최근 연구 결과로는 CoP>Ni-Co(P)-NiP>>pure metal의 순서대로 효과적인 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 CoP(B) 피막의 경우 400 °C이전에 Co로 상변화 및 화합물(CoP(B))을 형성하므로 400 °C이상의 온도에서는 Cu의 확산방지막으로서의 적용이 어렵다. 최근에 이러한 CoP(B)에 고용점원소인 W, Mo등을 첨가하면 상변화 및 화합물 형성 온도를 높일 수 있다는 연구가 발표되었다.^{8,9)} 특히 Co-W-P의 경우 100 nm두께로 약 550 °C까지 효과적인 확산방지막의 역할을 하는 것으로 조사되었다.¹⁰⁾ 그러나 이러한 CoWP합금피막이 실제 capping layer로 사용되기 위해서는 50 nm이하의 두께에서도 충분한 Cu 확산 억제 능력과 평활한 코팅면을 가지고 있어야 된다.

본 연구에서는 기존에 많이 연구된 W대신 Re를 첨가하여 약 50 nm의 두께를 가지는 CoReP를 형성하였으며, Re농도를 조절하여 최적의 Cu 확산 방지능력을 가지는 합금피막을 제조하였다. 그 후 제조된 합금피막의 열적 안정성에 미치는 Re의 영향과 Cu확산 방지막으로서의 적용 가능성에 대하여 평가하였다.

2. 실험 방법

2-1. 무전해 도금액의 전기화학적 특성평가

최적의 무전해 CoReP 피막을 형성하기 위하여 요구되는 조건은 코팅면의 균일성과 Cu의 확산방지능력이다. 그러므로 본 연구에서는 우선 최적의 형상 및 미세구조를 가지는 CoP피막을 형성한 후, Re 함유량을 조절하여 Cu 확산방지능력을 높이도록 하였다. 이러한 특성을 얻기 위하여 환원제의 농도, pH, Co^{2+} 의 농도 등의 변화에 따른 도금층의 영향을 potentiostat (Princeton Applied Research, EG&G 273)을 사용하여 조사하였다. 이때 전기화학적 분극 실험에 사용된 기준전극은 SCE (saturated calomel electrode)을, working electrode로는 Cu ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)를 사용하였으며, scan rate는 5 mV/sec로 하였다.

2-2. Cu thin film 제조

CoP 및 CoReP 무전해 도금을 하기 위해서는 피도금층에 자기촉매반응이 일어날 수 있게 하는 촉매층이 필요하다. 또한 제조된 합금피막의 확산방지능력을 평가하기 위해서는 Cu층이 필수적이다. Cu의 경우 위의 2가지 조건을 만족하므로 본 연구의 기본박막으로 사용되었다. Cu 박막은 n-type Si (100)에, RF 및 DC sputtering을 통하여 Cu/Ti/Si substrate의 순서로 박막을 증착하였다. 이때 chamber의 base pressure는 1.0×10^{-6} Torr 이었으며, working pressure는 8.0×10^{-3} Torr 로 고정하였다. Target은 2 inch Cu, Ti (99.9%)을 사용하였다.

2-3. 확산방지막의 제조 및 평가

Cu가 증착된 Si기판을 증류수와 암모니아(NH_4OH)를 200:1로 희석한 용액을 이용하여 전처리한 후, 전기화학적 방법으로 결정된 조성으로 (Table 1) 무전해 CoP와

Table 1. Chemical composition of Co-Re-P, Co-P bath and operating condition.

Component	Concentration (M)	
	Co-P	Co-Re-P
CoSO ₄ ·H ₂ O	0.082 M	0.082 M
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·H ₂ O	0.492 M	0.492 M
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.2 M	0.2 M
H ₃ BO ₃	0.502 M	0.502 M
KReO ₄		0-0.0009 M
Triton X-100	0.0335 g/l	0.0335 g/l
KOH	Adjust pH to 9.0, Temp 90 ± 1 °C

Fig. 2. I-E curves for reduction of Co²⁺ ions and for oxidation of NaH₂PO₂ · 2H₂O and DMAB.

Co(Re,P)를 증착하였다. 제조된 CoP 및 Co(Re,P)의 조성은 EPMA (electron probe micro analyzer, JEOL, JXA-8100)를 사용하여 분석되었으며, 피막의 결정화 온도를 측정하기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, TA Instrument, DSC2920)를 사용하였다. 이때 승온 속도는 10 °C/min, Ar 분위기에서 측정하였다. 제조된 필름의 Cu원소의 확산 방지능력을 평가하기 위하여 Co(Re,P)/Cu 및 CoP/Cu피막을 약 400 °C에서 1시간 유지한 후, AES (auger electron spectroscopy, PHILIPS, PHI680) 사용하여 depth profiles를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Co-P도금 최적화

Capping layer용 무전해 도금의 중요한 인자 중의 하나가 환원제이다. Hydrazine을 환원제로 사용하면 순수한 Co 피막을 형성할 수 있으나, 400 °C이상의 온도에서 Co의 경우 Cu의 확산방지막으로서의 역할이 힘들기 때문에 P 혹은 B를 Co피막에 공석시키는 합금도금을 일반적으로 사용한다.⁷⁾ 또한 무전해 도금 시 공석되는 P, B의 선택은 환원제의 종류에 따라 결정되므로 Cu 확산

방지막에 적합한 환원제의 선택이 필수적이다. Fig. 2에 무전해 Co도금에 사용되는 대표적인 환원제인 NaH₂PO₂ · 2H₂O (sodium hypophosphite), (CH₃)₂HNBN₃ (dimethylamine-borane)을 pH=9에서 전기화학측정 결과이다. 무전해 도금의 경우 촉매반응에 의해서 생성된 전자가 (산화반응) 도금욕에 존재하는 금속이온을 환원시키는 원리이며, 이때 생성된 전자만큼 전자가 소모된다. 그러므로 cathodic 곡선과 anodic 곡선의 교점이 도금속도 및 혼합전위를 의미하게 된다. Dimethylamine-borane 을 사용한 무전해 도금액의 도금속도 및 혼합전위는 각각 5.2×10^{-5} A/cm², 약 -180 mV 이며, sodium hypophosphite의 경우는 6.1×10^{-5} A/cm², 약 -170 mV 이다. 그러므로 pH=9에서는 dimethylamine-borane 을 환원제로 사용한 도금욕의 증착속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있다. 그러나 dimethylamine-borane 욕의 경우 고가이며, 50 nm 이하의 두께를 증착하기 위해서는 도금속도가 느린 것이 두께조절에 용이하므로 sodium hypophosphite을 선택하였다.

Fig. 3에 sodium hypophosphite의 농도, Co²⁺의 농도 및 도금욕의 pH변화에 따른 전기화학측정 결과를 나타내었다. Sodium hypophosphite 농도가 0.1 M과 0.5 M의 도금속도차이는 약 2배정도 차이가 나는 것으로 측정되었다. 또한 Co²⁺의 경우 농도가 0.082 M까지는 농도가 증가함에 따라 도금속도 및 혼합전위가 증가하나 그 이상의 농도에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며, pH는 높아질수록 증착속도가 빨라짐을 확인할 수 있다. 앞의 도금 변수에서 Co²⁺의 농도의 경우 0.082 M 이상에서는 농도의 영향이 없으므로 Co²⁺의 농도를 0.082 M으로 고정한 후 pH 및 환원제의 농도변화에 따른 미세조직관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. pH=8 일 때에는 CoP도금층이 형성되지 않았으며, pH=9일 때는 평활한 CoP층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그러나 pH=10 이상이 되면 표면에 구형의 입자가 증착된 것을 확인할 수 있다. 이는 pH가 증가하면 과도한 Co(OH)₂의 형성으로 도금속도가 빨라지며 결과적으로 미세구조가 치밀하지 못한 구조를 가지게 된다. 반대로 pH가 낮으면 아래 식 1에서 확인할 수 있듯이 시편 표면에 흡착된 H₂PO₂⁻이 H₂PO₃⁻으로 반응이 진행되지 못하므로 Co²⁺의 환원에 필요한 전자를 공급하지 못하여 CoP 증착이 이루어지지 않게 된다.¹¹⁾ 환원제 농도가 미세구조에 미치는 영향을 보면, pH=9에서 제조된 시편은 균일한 표면특성을 보이나, 환원제의 농도가 증가하면 (0.1M-0.7M) 도금 표면에 구형 입자의 비율이 증가하는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 결과의 원인으로 앞의 pH영향과 마찬가지로 환원제의 농도 증가에 따른 도금속도의 증가뿐만 아니라, 환원제에 존재하는 P의 함량이 증가하면서 Co의 증착 시 Co²⁺의 환원을 방해하는 인자로 작용하여 표면 거칠기를 상승시키는 것으로 사료된다.

Fig. 3. The polarization curves of (a) anodic partial polarization curves from different hypophosphite concentration, (b) cathodic partial polarization curves from different metal ion concentration and (c) anodic, cathodic partial polarization curves at different pH.

Fig. 5는 환원제로 사용된 sodium hypophosphite 첨가량에 따른 P의 함량의 변화를 나타낸다. Sodium hypophosphite가 0.2 M일 때 피막 내 P의 함유량은 약 12 at%를 나타내고 있으며, 그 이상의 농도에도 피막의 P의 함유량은 거의 변화가 없는 것으로 측정되었다. 이렇게 피막에 P가 혼입되는 메커니즘은 다음과 같이 알려져 있다.¹¹⁾

식 1~4에 나타난 것처럼 무전해 도금은 anodic 반응과 cathodic 반응으로 나뉜다. Anodic 반응은 H_2PO_2^- 의 산화반응으로 전자가 하나 발생하게 되며 시편 표면에 부

Fig. 4. Surface morphology of electrolessly deposited CoP films from different pH and reducing solution concentration.

Fig. 5. P contents in the electroless CoP plate $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration.

착되어 있던 수소이온과 결합하여 수소를 발생시킨다(식2). 한편 산화제에서 생성된 전자는 Co이온을 Co금속으로 환원시킨 후(식3), 시편 표면에 흡착되어 있던 H_2PO_4^- (ads)는 식1에서 생성된 전자에 의해 환원되어 피막 안으로 혼입, 결국 P를 함유한 CoP 합금 피막이 된다. 이때 Co이온의 환원은 nucle이에서 일어나며 새롭게 형성된 Co 층은 catalytic layer로 작용하여 전착을 더욱 활성화시킨다.

앞에서 언급한 결과를 고려하여 본 연구에서 확산방지막용 CoP 무전해도금액의 최적화된 조건은 다음과 같다. 환원제는 sodium hypophosphite 0.2 M, cobalt source의 경우 0.082 M, pH는 9로 하였으며, 착화제와 완충제의 경우 참고문헌에 따라 각각 0.492 M, 0.502 M 으로 일정하게 유지시켰다.¹⁰⁾

3.2. Co-Re-P 도금 최적화

Cu interconnect의 경우 입계로 인한 전자의 산란을 감소시키기 위하여 제조공정에 약 400 °C에서 약 1시간 정도의 열처리공정이 포함되어 있다.¹²⁾ 그러나 Co-P 확산방지막의 경우 400 °C에서 열처리 시 Cu의 확산을 완벽하게 억제하지 못하기 때문에 좀 더 열적 안정성을 높

Fig. 6. P and Re concentration in the CoReP films with KReO₄ concentration (NaH₂PO₂·2H₂O : 0.2 M).

여야 된다. 최근 연구에서, 제 3원소를 소량(1~3 at%) 첨가한 삼원합금(CoMeP)의 경우 이원 합금의 기계적, 열적 특성을 상당히 향상시키는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 앞 절에서 최적화된 CoP합금피막 조성에 제 3원소로서 Re를 첨가하여 CoReP을 형성하였다.

Fig. 6는 무전해 도금액에 KReO₄ 첨가에 따른 피막 내 P와 Re의 함유량의 변화를 측정한 결과이다. 무전해 도금액에 KReO₄함량이 증가할수록 Co-P 피막 내 Re의 농도가 0에서 5 at%으로 증가하였으며, P의 농도는 12에서 6 at%으로 감소하였다. 또한 피막 내 공석되는 Re, P의 합은 거의 12 at%로 일정한 것으로 측정되었다. 최근 CoWP 합금피막의 W공석 메커니즘이 다음과 같이 제한되었다(식5). W의 원료로 사용되는 (NH₄)₂WO₄은 수용액 상에서 WO₄²⁻로 이온화되며, WO₄²⁻은 trisodium citrate (complex agent)와 반응하여 WO₄²⁺로 변환다. 이때 WO₄²⁺는 cobalt에 의하여 촉매화 반응을 일으켜 W로 환원이 이루어진다고 언급하였다.¹³⁾

위 식에서 알 수 있듯이 W이 피막에 공석되기 위해서는 반드시 전자가 소모되어야 되는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 사용된 KReO₄의 경우에도 CoP에 공석되는 Re의 양은 anodic 반응에서 생성된 전자에 영향을 받을 것이라 예상되며, Co피막에 공석되는 P, Re 공석량의 합이 일정한 것은 anodic 반응에서 생성되는 전자의 수가 일정하기 때문이라고 사료된다.

3.3. Co-Re-P 피막의 확산 방지능력의 평가

열처리 시 Cu가 유전체로 확산하는 주된 경로는 결정 입계로 알려져 있다. 이러한 확산을 억제하기 위한 무전해 도금법으로 제조된 확산방지막의 형태는 주로 결정입계가 없는 비정질구조를 취하거나, 제3원소를 결정입계에 석출시켜 결정입계를 통한 Cu의 확산을 억제하는 형태를 가진다. Fig. 7에 Co(12 at%)P 및 Co(2 at%)Re(8 at%)P

Fig. 7. DSC plot of electroless (a) Co(12 at%)P and (b) Co(2 at%)Re(8 at%)P.

Fig. 8. AES depth profile of electroless Co(P) films which are (a) deposited and (b) after heat-treated at 400 °C for 1h.

Fig. 9. AES depth profile of electroless Co(Re, P) films which are (a) deposited and (b) after heat-treated at 400 °C for 1h.

의 결정화 온도 및 Co_2P 석출 온도를 측정한 결과를 나타내었다. CoP 합금 피막의 경우 약 269 °C 및 396 °C에서 발열 peak가 나타났다. 269 °C에서의 발열 peak는 비정질 CoP의 결정화로 인해 나타난 것이며, 396 °C에서의 peak는 Co_2P 상의 형상으로 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 반면 CoReP 합금 피막의 경우 CoP 및 Co_2P 형상으로 인한 발열 peak의 경우 각각 285 °C, 417 °C로 상승한 것을 확인할 수 있다. 또한 550 °C까지 상변태가 관찰되지 않는 점으로 미루어 보아 Re의 첨가는 CoP 피막을 열적으로 안정시킴을 알 수 있다. Fig. 8은 Co(12 at%)P의 피막을 400 °C에서 1시간 동안 열처리 후의 depth profile 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯 CoP 피막의 두께는 약 50 nm (~2.3 nm/min) 정도로 추정되며, 코팅층 전반적으로 균일하게 Co, P가 분포하는 것으로 나타났다. 400 °C에서 열처리 이후 표면에서 Cu 농도가 약 55 at%로 증가한 것을 확인하였다. 반면 Fig. 9에 나타난 Co(2at%)Re(8at%)P 합금 피막의 경우 열처리 이후에도 Cu의 표면 확산은 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 DSC 결과에서 확인하였듯이 Re의 첨가가

CoP의 결정화 및 Co_2P 의 형성 온도를 상승시켰으며, Co_2P 석출물이 결정입계에 석출되어 Cu의 확산을 억제하였기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu line의 열처리 공정 시 발생하는 Cu의 확산 현상을 억제하기 위하여 무전해 도금법으로 capping layer를 제조 및 평가하였다. 제조된 CoReP 합금 피막의 경우 전기화학적 분석법을 적용하여 최적의 조성을 결정하였으며, 기존의 CoP 피막에 비하여 결정화 및 Co_2P 의 형성 온도가 각각 40 °C, 20 °C 상승한 값을 보였다. 실제 50 nm CoReP 합금 피막을 제조하여 400 °C에서 약 1시간 동안 열처리한 CoP 피막의 경우 표면에서 약 55 at%가 관찰되었으나, CoReP 합금 피막의 경우 표면으로 Cu의 확산이 일어나지 않음을 AES depth profile로 확인하였다. 이러한 결과를 미루어 볼 때 무전해 도금법으로 제조된 CoReP 합금 피막은 Cu의 capping layer로 적용 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 하이닉스반도체의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. D. C Edelstein, N. Awaya and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 1156 (1998).
2. D. C Edelstein, G. A. Sai-Halasz and Y. J. Mii, IBM J. Res.Develop, **39**(4), 383 (1995).
3. Vabry M. Dubin, Microelectron. Eng., **70**, 461 (2003).
4. G.Ritter, P.McHugh, G.Silson, T.Ritzdrf, Solid-State Electron., **44**, 797 (2000).
5. S. Y. Chang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. H. Shih, M. H. Tsai, S. L. Shue, C. H. Yu and M. S. Liang, Thin Solid Films. **515**, 1107 (2006).
6. T. H. Kim, S. M. S. I. Dulal, C. H. Park, H. Chae and C. K. Kim, Surf. Coat. Technol., **202**, 4861 (2008).
7. E. J. O'Sullivan, A. G.Schott, M.Paunovic, C. J. Sambucetti, T. R. Marino, P. J. Bailey, S. Kaja and K. W. Semkow, IBM J. Res. Dev., **42**, 607 (1998).
8. Y. Sverdlov, V. Bogush, Y. S.-Diamand, Microelec-tron. Eng., **33**, 2243 (2006).
9. Y. S.-Diamand, A. Zylberman, N. Petrov and Y. Sverdlov, microelectron. Eng., **64**, 315 (2002).
10. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. S.-Diamand and Y. Sverdlov, Mater. Sci. Eng., **A302**, 18 (2001).
11. Y. S Kim, J. Shin, H. I Kim, J. H Cho, H. K Seo, G. S Kim and H. S Shin, Kor. Chem. Eng. Res., **43**, 495(2005).
12. S. Y. Chang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. H. Shih, M. H. Tsai, S. L. Shue, C. H. Yu and M. S. Liang, Thin Solid films **515**, 1107 (2006).
13. W. F. A. Besling, M. Broekaaart, V. Arnal, J. Torres, Microelectron. Eng., **76**, 167 (2004).
14. I. Baskaran, R. S. Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, A. Stephen Surf. Coat. Technol., **200**, 6888 (2006).
15. A. Kohn, M.Eizenberg, Y. S.-Diamand, B. Tsrael and Y. Sverdlov, Microelectron. Eng., **55**, 297 (2001).