

전해전착시 상감 구리 배선의 충전에 미치는 레벨러의 효과

이유용*, ** · 박영준**† · 이재봉*** · 조병원*

*한국과학기술연구원 나노환경연구센터, **한국과학기술연구원 나노소자연구센터

***국민대학교 금속공학과

(2002년 6월 15일 접수 : 2002년 7월 31일 채택)

Effects of Leveler on the Trench Filling during Damascene Copper Plating

Yu Yong Lee*, **, Young-Joon Park**, †, Jae-Bong Lee***, and Byung Won Cho*

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Nano Device Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

***School of Metallurgy & Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Jeongneung-dong, Sungbuk-ku, Seoul, 136-702, Korea

(Received June 15, 2002 : Accepted July 31, 2002)

초 톡

전해전착법을 이용한 상감(damascene) 구리 배선 충전시 레벨러 효과에 대해 연구하였다. 레벨러를 첨가한 도금액과 첨가하지 않은 도금액을 제조하여 선 폭이 $0.37\text{ }\mu\text{m}$, $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 인 선형 트렌치를 충전한 후 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)로 트렌치 단면을 관찰하였다. 레벨러로 Janus Green B를 사용하였으며, 억제제로서 polyethylene glycol(PEG), 촉진제로서 3-mercaptopropansulfonic acid를 사용하였다. 레벨러를 첨가하지 않은 경우 $0.37\text{ }\mu\text{m}$ (종횡비 2.7 : 1) 트렌치를 공극 없이 충전할 수 있었으나 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ (종횡비 5.25 : 1) 트렌치에서는 공극(void)이 형성되었다. 레벨러를 첨가한 경우에는 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 트렌치를 공극 없이 충전할 수 있었다. 레벨러를 첨가하지 않은 경우 트렌치 모서리에서의 전착속도를 충분하게 억제하지 못하고 거칠게 전착되어 미세한 트렌치 충전시 공극을 형성한 반면, 레벨러를 첨가한 경우는 트렌치 상부모서리에서의 전착속도를 억제하고 균일한 전착을 유도하여 미세한 트렌치를 공극 없이 채울 수 있었다.

Abstract : The effects of leveler on the copper trench filling were investigated during damascene plating process. To investigate the trench filling effect with the addition of a leveler, a cross-section images of the electroplated trenches with the width of $0.37\text{ }\mu\text{m}$ and $0.18\text{ }\mu\text{m}$ were observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Polyethylene glycol(PEG), 3-mercaptopropansulfonic acid and Janus Green B were used as a carrier, an accelerator and a leveler. $0.37\text{ }\mu\text{m}$ trenches were superfilled without voids, but there was voids formation in $0.18\text{ }\mu\text{m}$ trenches when the leveler was not added into the electrolyte. On the other hand, $0.18\text{ }\mu\text{m}$ trenches were superfilled without voids with the addition of the leveler due to the reduction growth rate of copper at protrusions and edges, which yield smooth final deposit surface. The leverer effect becomes more significant as the width of trenches becomes smaller when trenches are filled.

Key words : electroplating, leveler, damascene, void, superfilling

1. 서 론

최근까지 반도체 회로에서 배선 재료로써 알루미늄이 널리 사용되었으나 소자가 점점 고성능·고집적화됨에 따라 배선의 저항이 증가되면서 RC delay time이 길어지고, 낮은 electromigration 저항성 때문에 제품의 신뢰성이 떨어지는 문제가 발생하였다^{1,2)}. 이러한 문제를 해결하기 위해 알루미늄보다 비저항이 낮은 구리가 새로운 배선재료로 제안되었다³⁻⁵⁾.

구리는 알루미늄과는 달리 copper halide의 vapor pressure가

낮아서 건식 식각이 어렵기 때문에 기존에 사용하는 알루미늄 배선 공정을 그대로 적용할 수가 없다. 따라서 구리는 알루미늄과는 다르게 절연 물질을 원하는 배선 구조로 식각한 다음 구리를 충전하고 chemical mechanical polishing(CMP)를 진행하는 상감(damascene) 공정이라는 새로운 방법을 도입하게 되었다⁶⁾. 상감 구리 배선 충전에 있어서 전해전착법은 절연막에 형성된 배선구조인 고종횡비의 미세 트렌치(trench)를 공극(void) 없이 채울 수 있고, 저렴한 공정비와 빠른 전착속도를 갖는 장점으로 인해 가장 활발히 연구되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 미세한 트렌치를 공극 없이 충전하기 위해서는 트렌치 밑면에서의 전착속도는 빠르고 옆면이나 윗면에서의 전착속도는 느려야 한다. 트렌치 폭

이 줍아지고 종횡비가 커질수록 트렌치 위치에 따른 전착속도 차이는 더욱 더 커져야 한다. 트렌치 위치에 따른 전착속도 차이는 전류밀도, 전류파형, 씨앗층 두께 등 공정조건의 최적화와 더불어 첨가제의 역할이 중요하다. 첨가제는 주로 촉진제(accelerator), 억제제(carrier), 레벨러(leveler)로 구성되는데, 전해전착시 트렌치 각 부위에 선택적으로 흡착하여 트렌치 밑면에서의 전착속도를 증가시키고, 옆면과 윗면에서의 전착속도는 감소시켜 미세한 트렌치를 공극 없이 충전할 수 있도록 돋는다¹⁰⁻¹⁴⁾.

억제제는 산소를 함유한 폴리머로 1000~8000 molecular weight(MW)의 polyethylen glycol(PEG)이 주로 사용되고, 첨가량은 200~2000 ppm정도로 비교적 많은 양이 첨가된다. PEG의 분자 단일층이 음극 표면에 흡착하여 Cu²⁺의 표면이동을 줄이거나 전하를 교환할 수 있는 표면의 면적을 감소시키게 되는데, 용액내에 Cl⁻ 이온이 존재하지 않을 때는 거의 흡착되지 못한다¹⁴⁻¹⁷⁾. 도금용액 속에 비교적 높은 농도로 첨가되기 때문에 음극과 도금용액 계면에서의 농도가 물질이동(mass transfer)이나 확산(diffusion)에 크게 영향을 받지 않고, 분자가 크기 때문에 미세한 트렌치 내부로 들어가기가 어려워 트렌치 외부에 주로 흡착된다¹⁴⁾.

촉진제는 유기산 수용성 염을 함유한 mercapto functional group의 유기물로서 보통 1~25 ppm정도의 미량을 첨가한다. 이 유기물은 전해전착시 음극 표면에 흡착되어 전하고환(charge transfer reaction)을 촉진하게 된다. 머캡토 화합물 중의 황(sulfur) 원소는 Cu²⁺ 이온이 환원반응 하는 동안 촉매 역할을 해서 구리 전착 속도를 증가시킨다¹⁷⁾. 머캡토 화합물은 산성용액 내에서 매우 불안정하기 때문에 황산구리 도금용액 내에서 작은 크기로 분해되며, 이때 생긴 황원소를 함유한 작은 크기의 부산물들이 미세한 트렌치 내부로 들어가 트렌치 바닥에 흡착되어 구리 전착 속도를 증가시킨다^{4,14,18)}.

레벨러로는 질소(nitrogen)를 함유한 폴리머를 사용하는데 첨가량은 10~100 ppm정도이다. 이 유기물은 음극 표면에 흡착하여 전류 효율을 낮추는데, 첨가되는 양이 적기 때문에 물질이동이나 확산의 영향을 받아 돌출부나 코너 부분에 집중 흡착하여 구리의 성장을 억제시킨다.

레벨러는 연구자에 따라 선택적으로 첨가하는데 레벨러를 첨가하는 이유는 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫째는 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도를 억제시켜 공극 없이 트렌치를 충전하기 위해서 첨가한다¹¹⁾. 트렌치 상부 모서리가 다른 부분에 비해 상대적으로 전착 속도가 빠르기 때문에 트렌치 밑면에서의 전착 속도가 옆면에서의 전착 속도 보다 충분히 빠르다고 해도 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막혀서 공극을 형성하게 된다. 따라서 공극 없이 트렌치를 충전하기 위해서는 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도를 충분히 제어해야 한다. 레벨러는 트렌치 상부 모서리에 흡착하여 전착 속도를 억제 하므로써 공극 없이 트렌치를 충전할 수 있도록 돋는다. 둘째는 범프(bump) 형성을 억제하기 위해서 첨가한다¹⁹⁻²¹⁾. 첨가제는 트렌치에 선택적으로 흡착하여 위치에 따른 전착 속도를 제어하는데 촉진제는 트렌치 밑면에 집중적으로 흡착되기 때문에 트렌치 밑면에서의 전착 속도가 다른 부분보다 빠르다. 국부적으로 빠르게 성장한 구리 때문에 전착이 끝나면 트렌치 부분이 위로 솟게 되며, 이러한 현상을 범프(bump)라고 한다. 범프는 CMP 공정에 장애를 가져오기 때문에 형성을 억제하는 것이 바람직하므로 레벨러를 첨가하여 레벨러가 돌출부에 집중적으로 흡착하게 함으로써 범프형성이 억제되도록 한다. 이처럼 레벨러는 주로 두 가지 이유 때문에 첨가한다고 알려져 있지만

Gautam Bonerjee, Jon Reid, Robert L. Jackson 등은 레벨러는 단지 범프 형성을 억제하기 위해 첨가하는 것이고 트렌치 충전에 관여하는 것은 촉진제와 억제제라고 보고하였다¹⁹⁻²¹⁾. 즉 레벨러가 트렌치 충전에는 영향을 미치지 않고 범프 형성에만 영향을 미친다고 보고하였다.

그러나 트렌치가 미세해 질수록 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막혀서 공극을 형성할 가능성이 커지고, 전착막의 돌출부가 만나서 공극을 형성할 가능성 또한 커진다. 따라서 공극 없이 트렌치를 충전하기 위해서는 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도를 크게 억제시키고 균일한 전착막을 유도해야 하는데 이러한 효과를 얻기 위해서는 레벨러 첨가가 필요하다고 생각하여 트렌치 충전에 있어서 레벨러의 필요성을 고찰해 보고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 레벨러를 첨가한 도금액과 첨가하지 않은 도금액을 제조하여 레벨러 유무에 따른 트렌치 충전 양상을 살펴보았고, 공극 형성 원인을 고찰해 보았다.

2. 실험

전해액은 CuSO₄, H₂SO₄, HCl로 구성하였고, 첨가제로 PEG, 3-mercaptopropansulfonic acid, Janus Green B를 첨가하였으며, 첨가제 조합을 변화시키면서 전류-전위 측정실험 및 EQCM 실험을 하였다. 또한 레벨러의 유무에 따라 미세한 트렌치 구조에 구리를 충전하여 충전양상을 살펴보았다.

2.1. 전류-전위 곡선 및 EQCM 실험

EQCM을 실험을 통하여 음극에 전착된 구리량을 살펴보았고, 전류-전위곡선(I-E curve)을 통하여 음극분극전위를 살펴보았다.

EQCM은 발진회로, frequency counter, power supply로 구성되었으며, 이를 EG & G사의 Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat 273과 연결하여 data를 GPIB를 통해 PC로 실시간 측정하였다. 또한 수정진동자는(Seiko EG & G model QA-AM9-PT) 9 MHz, AT-cut된 수정진동자를 작업전극(walking electrode)으로 사용하였다.

기준전극(reference electrode)은 Saturated Calomel Electrode (SCE)를 사용하였고, 대전극(counter electrode)은 Pt mesh를 사용하였다. 작업전극과 기준전극의 거리는 일정하게 유지시켜 IR drop에 의한 변화를 최소화하였다. 작업전극은 10% HCl용액에 10초 동안 세척한 후 중류수로 세정하였다.

EQCM의 경우 open circuit voltage(OCV)를 기준으로 0 V ~ -0.55 V(vs. SCE)의 전위를 인가하였으며, 이때 주사속도는 10 mV/sec로 하였다. 전류-전위 곡선을 얻기 위하여 OCV를 기준으로 0 V ~ -9 V(vs. SCE)의 전위를 인가하였다. 이때 주사속도 20 mV/sec로 하였다. 모든 실험은 교반 없는 상태로 상온에서 실시하였다.

2.2. 트렌치 충전 실험

구리전착을 위한 기판으로 실리콘 웨이퍼 위에 SiO₂ 절연막을 형성하고, 확산 방지막으로 450 Å의 TaN을 PVD 방법으로 증착하고, 씨앗층으로 1000 Å의 ionized metal plasma(IMP) Cu를 증착한 시편을 사용하였다. 전해전착 장비는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 음극과 양극이 상하로 위치하고, 도금액이 fountain 방식으로 교반되는 구조이다. 준비된 시편을 음극에 장입하고 양극은 인을 함유한 구리를 사용하였다. 교반속도는 모든 실험에서 일정하게 유지하였으며, 전해전착시 도금액의 온도는 25°C를 유지시켰다. 전착에 앞서 시편 표면의 유기물을 제

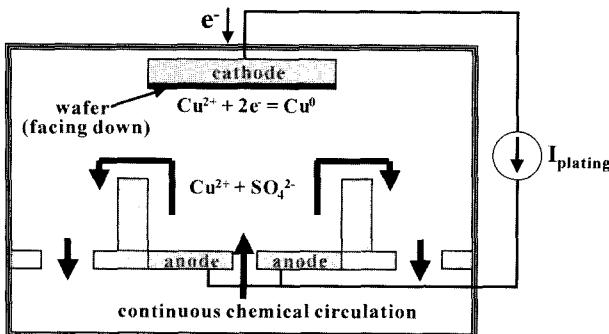


Fig. 1. Schematic drawing of Cu electroplating equipment.

거하기 위해 아세톤으로 세척한 후 시편을 웨이퍼 훌더에 장입하고 구리를 전착하였다. 시편 표면의 산화막을 제거하고, 용액이 시편에 균일하게 젖도록 하기 위해 약 10초(zero current induction time) 동안 용액에 담근 후 전류밀도를 가하였다. 전류파형은 직류전류(direct current)를 사용하였으며, 전류밀도 3 A/dm²에서 전착하였다.

레벨러 유무에 따른 트렌치 충전양상을 살펴보고자 레벨러를 첨가한 도금액과 첨가하지 않은 도금액을 제조하여 0.37 μm(종횡비 2.7:1), 0.18 μm(종횡비 5.25:1)의 선형 트렌치가 형성된 시편에 구리를 전착하였다.

전착이 끝난 후 중류수로 시편 표면에 남아 있는 전해액을 씻어내고 질소 가스로 건조시킨 후 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 이용하여 트렌치 단면을 관찰하였다.

레벨러 유무에 따른 구리 박막의 거칠기를 살펴보고자 레벨러를 첨가한 도금액과 첨가하지 않은 도금액을 제조하여 트렌치가 패턴 되지 않은 시편에 3분 동안 구리를 전착하였다. 전착 후 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 구리박막의 거칠기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전류-전위 곡선을 통해 음극분극전위 변화를 살펴보았다(Fig. 2). 전류-전위곡선은 실제 산화/환원 반응이 일어나는 음극분극 전위를 측정함으로써, 도금용액에서 촉진제로 작용하는지 억제제로 작용하는지 판단할 수 있다. 음극분극전위는 전극의 재질, 전극면의 평활 상태, 온도, 전류밀도, 도금용액이 종류 등에 따라 달라지는데 음극분극전위가 낮을 수록 전하 교환 반응이 용이하고, 음극분극전위가 높을 수록 전하 교환 반응이 어렵다는 것을 나타낸다²²⁾. 따라서 음극분극전위의 변화를 통해 첨가제의 역할을 예상할 수 있다. PEG는 음극분극전위를 170 mV 정도 증가시켜 억제제로서의 특성을 잘 나타내었고, 3-mercaptopropansulfonic acid는 음극분극전위를 30 mV정도 감소시켜 촉진제 특성을 나타내었다. PEG와 3-mercaptopropansulfonic acid를 함께 첨가한 경우 첨가제를 넣지 않은 경우에 비해 음극분극전위가 증가하였지만 PEG만을 첨가한 경우보다는 음극분극전위가 감소하였다. 여기에 Janus Green B를 조합하여 첨가한 경우 PEG와 3-mercaptopropansulfonic acid만을 조합하여 첨가한 경우 보다 음극분극전위가 약 30 mV 증가하는데 이는 Janus Green B가 구리전착을 다소 억제시키기 때문이다.

첨가제 조합을 변화시키면서 EQCM을 통해 구리전착량 변화를 살펴보았다(Fig. 3). EQCM 실험은 수정진동자의 전극 표면

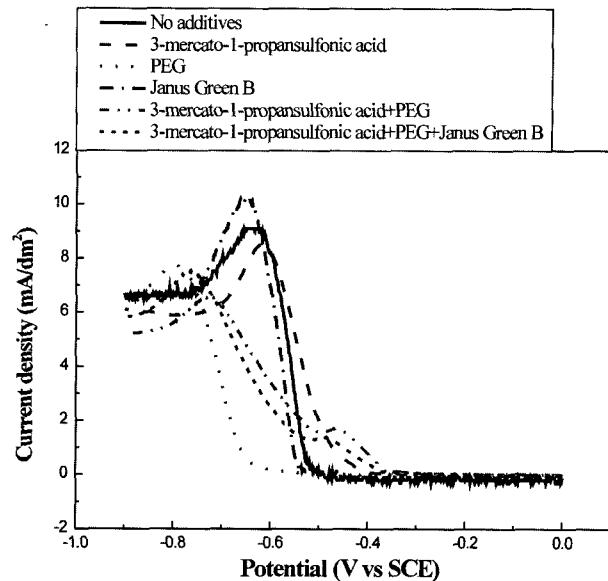


Fig. 2. Effect of additives in copper electroplating solution on the steady-state I-E characteristics.

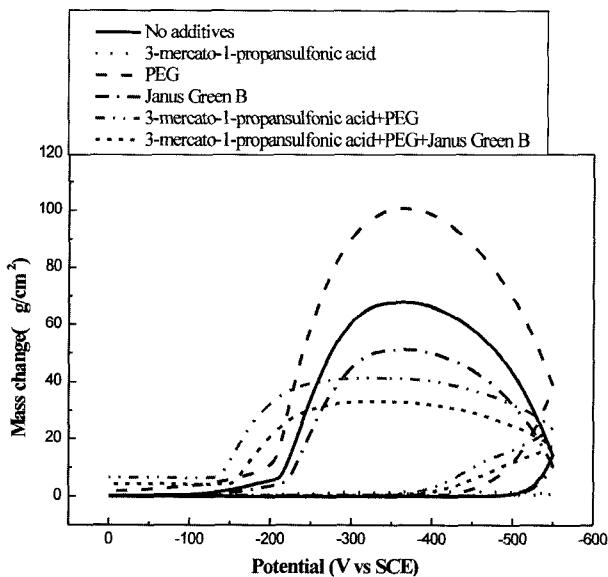


Fig. 3. Effect of additives in copper electroplating solution on the EQCM characteristics.

에 흡착이나 탈착에 의한 질량의 변화가 일어나면 발진주파수는 고유주파수로부터 벗어나게 되는데, 이 변화를 측정하여 전극표면에서의 질량변화에 대한 정보를 얻는 것이다^{23,24)}. 즉 전극에 구리가 전착되면 주파수가 줄어들고, 주파수의 변화량은 식 (1)을 이용하여 전착된 구리량으로 환산하게 된다. 첨가제에 따른 전착량 변화를 살펴봄으로써 첨가제 역할을 판단할 수 있다.

$$\Delta = -\frac{C_f M}{nF} \Delta Q \quad (1)$$

Q : 전하량, Cf : 수정진동자의 민감도,

M : 도금되는 물질의 분자량, n : 전하 수, F : Faraday 상수

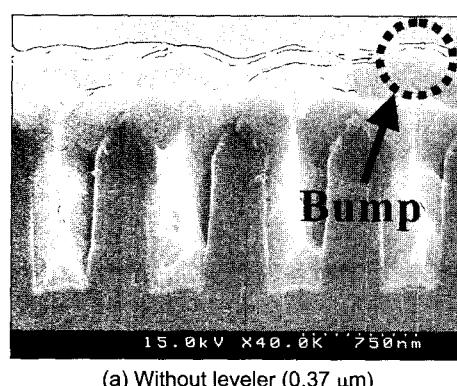
PEG는 구리 전착량을 크게 감소 시켰고, 3-mercaptopropansulfonic acid는 구리전착량을 증가시키는 촉진제 특성을 나타내었다. PEG와 3-mercaptopropansulfonic acid를 함께 첨가한 경우 PEG만을 첨가한 경우보다는 전착량이 증가하였지만 첨가제를 넣지 않은 경우보다는 감소하였다. 여기에 Janus Green B를 첨가하면 PEG와 3-mercaptopropansulfonic acid만을 첨가한 경우 보다 구리 전착량이 감소하였다. 이와 같은 결과는 전류-전위 곡선실험 결과와 일치하는 것으로, 위의 두 가지 전기화학적 실험 결과로부터 PEG와 Janus Green B는 구리 전착을 억제시키고, 3-mercaptopropansulfonic acid는 구리 전착을 촉진시킨다는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 전류-전위 곡선과 EQCM을 통하여 도금되는 동안의 첨가제의 역할을 예상할 수 있다.

레벨러 유무에 따른 트렌치 충전 양상을 살펴보자 첨가제 조합을 변화시키면서 0.37 μm, 0.18 μm로 미세 패턴된 트렌치를 충전하였다. 레벨러를 첨가하지 않은 경우 0.37 μm(종횡비

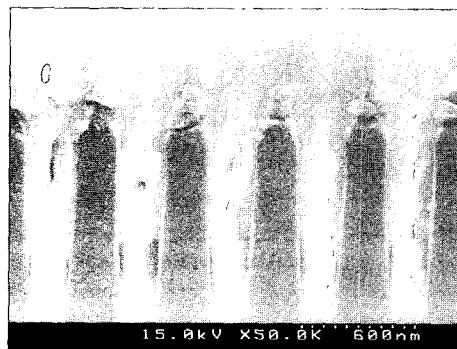
2.7:1)의 트렌치는 공극 없이 채울 수 있었지만(Fig. 4(a)), 0.18 μm(종횡비 5.5:1)의 트렌치는 입구부분에 작은 공극이 형성되었다(Fig. 4(b)). 반면 레벨러를 첨가한 경우에는 0.18 μm 트렌치에서도 심이나 공극이 관찰되지 않았다(Fig. 4(c)). 이와 같은 결과로 레벨러는 큰 트렌치 보다는 미세한 트렌치 충전에 중요한 영향을 미친다고 판단된다.

트렌치를 공극이나 심(seam) 없이 충전하기 위해서는 트렌치 밀면에서의 전착 속도가 옆면에서의 전착 속도보다 충분히 빠른 초충전 전착이 일어나야 한다. 그러나 트렌치가 미세해 질수록 공극 형성 가능성은 초충전 전착 뿐만 아니라 전착막의 거칠거나 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도에도 크게 영향을 받는다. 즉 트렌치 밀면에서의 전착 속도가 옆면에서의 전착 속도 보다 충분히 빠르다고 해도 거칠게 전착되면 트렌치 양쪽면에서 성장한 돌출부가 만나서 공극을 형성하거나 트렌치 입구에서의 전착 속도를 충분히 억제시키지 못하면 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막혀서 공극이 형성될 수 있다.

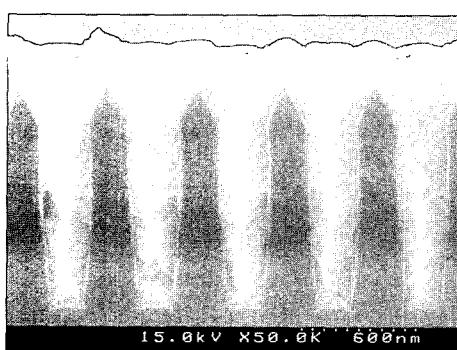
따라서 레벨러 유무에 따른 구리 전착막의 거칠기를 살펴보았다. 레벨러를 첨가하지 않은 경우 RMS 거칠기가 610 Å였으나(Fig. 5(a)), 레벨러를 첨가하면 RMS 거칠기가 79.2 Å(Fig. 5(b))로 감소하였다. 레벨러를 첨가하지 않으면 모서리나 돌출부의 전착 속도를 충분히 억제하지 못하기 때문에 거칠게 전착된다. 트렌치가 미세해질 수록 전착막의 거칠거나 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도에 크게 영향을 받기 때문에 0.18 μm의 트렌치에서 관찰된 공극은 거칠게 전착된 전착막과 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도를 충분히 억제하지 못했기 때문에 형성되었다고 판단된다. 반면 레벨러를 첨가하면 균일하게 전착되고 트렌치 상부 모서리에서의 구리 전착을 충분히 억제시켜 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막히는 현상을 피하여 0.18 μm의 미세한 트렌치를 공극 없이 채울 수 있었다.



(a) Without leveler (0.37 μm)



(b) Without leveler (0.18 μm)



(c) With leveler (0.18 μm)

Fig. 4. FE-SEM cross-section views of electroplated Cu trench with leveler and without leveler.

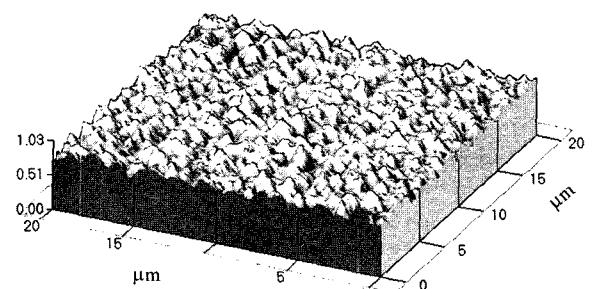
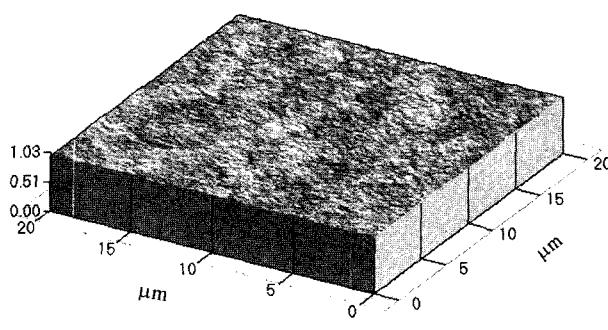
(a) Without leveler
RMS : 610 Å

Fig. 5. Effect of leveler in copper electroplating solution on AFM images of electroplated copper films.

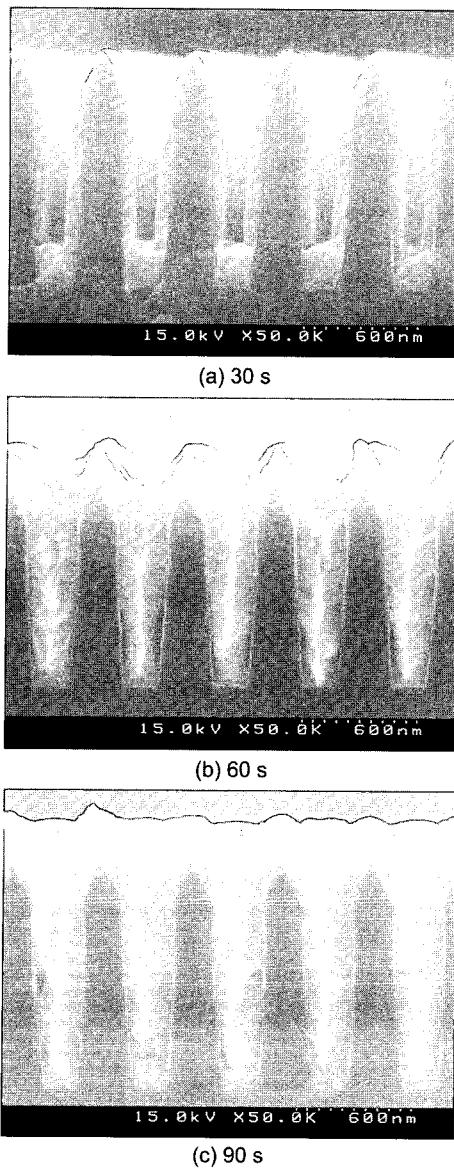


Fig. 6. FE-SEM images of the “superfilling” phenomenon associated with deposition in the solution with leveler.

레벨러를 첨가한 경우 초충전 전착되었는지 확인하기 위하여 전착 시간을 30초, 60초, 90초로 변화시키면서 전착되는 과정을 살펴보았다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 트렌치 옆면과 윗면의 구리 전착 속도는 느리고 밑면에서의 전착 속도가 빠르기 때문에 공극이나 심을 형성시키지 않고 트렌치를 충전할 수 있었다. 또한 구리 박막이 균일하게 전착되어 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막혀서 공극이 형성되는 것도 피할 수 있었다.

트렌치가 미세해질수록 트렌치 밑면에서의 전착 속도가 트렌치 옆면에서의 전착 속도 보다 충분하게 빠르다고 해도 거칠게 전착되면 트렌치 양쪽면에서 성장한 돌출부가 만나 공극을 형성할 가능성이 커지고, 트렌치 모서리에서의 전착 속도가 빠르면 트렌치 내부가 완전히 채워지기 전에 입구가 막혀서 공극을 형성할 가능성이 커질 것이다. 따라서 트렌치가 미세해 질수록 모서리나 돌출부에서의 전착을 억제하여 균일한 전착을 유도하는 레벨러의 역할이 더욱더 중요해 질 것이라고 판단된다.

4. 결 론

레벨러 유무에 따른 구리박막의 미세구조 및 트렌치 충전양상의 변화를 살펴보았다.

레벨러를 첨가하지 않으면 트렌치 상부 모서리에서의 전착 속도를 충분히 억제하지 못하고 거칠게 전착되어 미세한 트렌치 충전시 공극이 형성되었다. 반면 레벨러를 첨가하면 트렌치 입구에서의 구리 전착을 충분히 억제하고 균일한 전착을 유도하여 미세한 트렌치도 공극이나 심 없이 충전 할 수 있었다.

향후 소자가 고성능·고집적화 되면서 트렌치 폭은 점점 더 줄어들 것이다. 트렌치가 미세해 질수록 공극 없이 충전하기 위해서 충분한 초충전 전착과 더불어 균일한 전착막이 요구되기 때문에 레벨러의 역할이 더욱더 중요해 질 것이라고 판단된다.

참고문헌

- D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, R. Su, S. Luce, and J. Slattery, *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, IEEE 773 (1997).
- Dong-won Kim and In-Ho Kweon, *Korean Journal of Materials Research*, **9**(2), 124, (1999).
- S. P. Muraka and S. W. Hymes, *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.*, **20**, 87, (1995).
- T. Smy, L. Tan, S. K. Dew, M. J. Brett, Y. Shacham-Diamand and M. Desilva, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), June 2115(1997).
- Aaron Burke, Gregory Braeckelmann, Dirk Manger, Eric Eisenbraun, and Alain E. Kaloyerous, Jim P. McVittie, Joesph Han, and David Bang, James F. Loan and John J. Sullivan, *J. Appl. Phys.*, **82**(9), November 4651(1997).
- M. E. Gross, C. Linnk, W. L. Brown, R. Drese, *Solid State Technology*, 46(1999).
- Yong-An Kim, Sung-Hoon Yang, Seoghyeong Lee, Kyung-Woo Lee and Jong-Wan Park, *Korean J. Material Research*, **9**(6) 583(1999).
- W. C. Gau, T. C. Chang, Y. S. Lin, J. C. Hu and L. J. Chen, C. Y. Chang, C. L. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**(2), Mar/Apr 656(2000).
- Shao-Yu Chiu, Jia-Min Shieh, Shih-Chieh Chang and Kun-Cheng Lin, Bau-Tong Dai, Chia-Fu Chen and Ming-Shiann Feng, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**(6), Nov/Dec 2835(2000).
- A. Krishnamoorthy, C. Y. Lee, D. J. Duquette, and S. P. Murarka, *Electrochemical Society Proceeding*, **98-6**.
- Robert D. Mikkola, Qing-Tang Jiang, et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 546, 399(1999).
- T. P. Moffat, D. Wheeler, W. H. Huber, D. Josell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(4) C26(2001).
- D. Josell, D. Wheeler, W. H. Huber, and T. P. Moffat, *Physical Review Letters*, **87**(1) 016102-1(2001).
- Tom Ritzdorf, Dakin Fulton, Linlin Chen, *Conference Proceedings ULSI XV ©2000 Materials Research Society*, 101(2000).
- James J. Kelly, Chunyan Tian, and Alan C. West, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (7) (1999) 2450.
- James J. Kelly and Alan C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(10), October 3472(1998).
- Zhi-Wen Sun, Girish Dixit, *Solid State Technology*, November 97(2001).
- R. D. Mikkola, Q.-T. Jiang and B. Carpenter, *Plating & Surface Finishing*, March 81(2000).
- Gautam Banerjee, Joseph So, Bob Mikkola, *Solid State Technology*, November 83(2001).

20. Jon Reid, Steve Mayer, Eliot Broadbent, Erich Klawnhn, Kaihan Ashtiani, *Solid State Technology*, 86(2000).
21. Robert L. Jackson, Eliot Broadbent, Theodore Cacouris, Alain Harrus, Maximillian Biberger, Evan Patton, Tom Walsh, *Solid State Technology*, March 49(1998).
22. 鎌金・表面處理, 康熙譯, 李桂生, 文運堂, (2000).
23. A. Marlot and J. Vedel, *Journal of Electrochemical Society*, **146**(1), 177(1999).
24. Yann Ratieuville, Philippe Viers, Jean Alexandrem Cerard Durand, *Electrochemical Communications* 2, 839(2000).