



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 6, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.6.275>

무전해 동 도금을 위한 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정에 대한 연구

이창면, 허진영, 이흥기*

한국생산기술연구원, 인천지역본부, 표면처리연구실용화그룹

Ultrasound Assisted Sn-Ag-Pd Activation Process for Electroless Copper Plating

Chang-myeon Lee, Jin-young Hur, Hong-kee Lee*

Director of Heat Treatment & Plating Technology Center, Incheon Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-800, Korea

(Received October 23, 2014 ; revised December 12, 2014 ; accepted December 16 , 2014)

Abstract

An ultrasound-assisted Sn-Ag-Pd activation method for electroless copper plating was presented in this study. With this activation process, it was shown that the fine catalyst particles were homogeneously distributed with high density on the entire specimen. In addition, it was observed that incubation period occurred during the electroless plating step was decreased owing to the absorption of Ag which holds high catalytic activity. Resulting from the refinement and high densification of catalyst, the defect-free gap-fill was achieved within the 20x nm trench

Key words: Ultrasound; Ag activation; Pd activation; electroless copper; Induction time

1. 서 론

구리 금속은 전기 전도도가 높다는 장점 이외에, 반도체 소자의 수명 단축에 결정적으로 영향을 미치는 전기이동(EM, electro-migration)에 대한 저항성이 우수하여 배선소재로 널리 응용되고 있다¹⁻⁵⁾. 기존 알루미늄 배선 공정은 그림 1(a)와 같이 포토 리소그래피 후 건식 식각(Dry etching) 공정으로 패터닝을 하는 방법을 사용하였다. 그러나, 구리 배선 공정의 경우 구리의 특성상 건식 식각 공정을 적용하기 어렵기 때문에 다마신 공정(Damascene process)을 이용하게 된다. 다마신 공정이란 그림 1(b)에서 알 수 있듯이, 실리콘 웨이퍼에 패터닝 공정을 통해 홈을 형성하고, 화학기상증착, 물리기상증착 또

는 원자층 증착 방법 등을 이용하여 씨앗층(Seed layer)을 증착시킨 후 전기도금을 통해 구리를 트렌치에 채워 넣는 방식(Gap-fill)으로 이루어진다.

최근 직접회로의 고집적화에 따라 배선 폭이 감소하면서 씨앗층 형성시 낮은 단차피복성(Step coverage)이 문제점으로 보고되고 있으며, 특히 벽면(Side wall)에서의 낮은 단차피복성은 구리전기도금 후 기공과 같은 결함을 발생시킨다. 또한, 씨앗층 형성 후 구리 전해도금 공정에서는 외부에서 전기를 인가하기 위한 장치가 요구되는데, 배선폭 감소에 따라 외부장치의 미세화 또한 요구되기 때문에, 공정비용이 급격히 증가하는 한계가 발생한다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중 씨앗층 없이 직접 무전해도금^{2, 6-8)}을 통하여 구리배선을 형성하는 무씨앗층 무전해 구리 도금 (Seedless Electroless Cu plating) 방법은 기존 공정의 대안으로 부각되고 있다.

무씨앗층 무전해 구리 도금 방법의 기술적 장점

*Corresponding Author : Hong-kee Lee

Director of Heat Treatment & Plating Technology Center,
Korea Institute of Industrial Technology
E-mail : schwein@kitech.re.kr

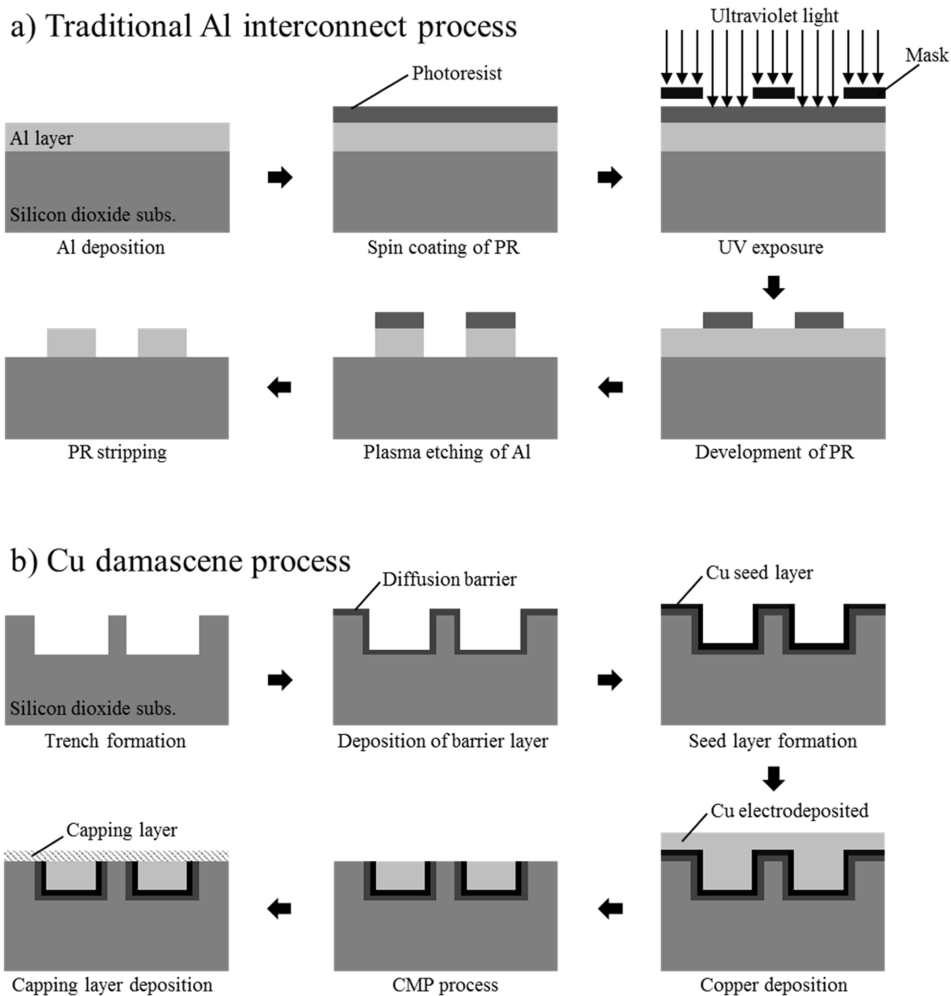


Fig. 1. Schematic diagram of a) traditional aluminum interconnect process and b) Cu damascene process.

에도 불구하고, 미세 구리배선 공정에 적용하기에는 해결해야 할 문제점이 있다. 실리콘 웨이퍼 상에 무전해 도금을 진행하기 위해서는 도금 발생을 촉진시키는 팔라듐 활성화 처리가 선행되어야 한다. 지금까지 알려진 연구결과에 따르면 활성화처리에 의해 형성된 팔라듐 입자의 크기는 10~200 nm에 이른다.^{[9][10]} ITRS 로드맵^[11]에 따라 앞으로 20 nm급의 디램(DRAM)용 미세배선 공정이 요구됨을 고려하면, 수십 nm에 이르는 팔라듐 입자의 크기를 수 nm까지 감소시켜야만 한다.

본 연구에서는 20 nm급 트렌치에 구리 충전을 목적으로, 활성화 공정을 개발하고자 하였다. 주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정에 초음파를 인가하여, 실리콘 웨이퍼 상에 흡착된 촉매의 크기를 감소시켰다. 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정에 의하여 고밀도로 균일하게 분산된 미세 촉매 입자가 무전해 구리 도금공정을 통한 트렌치 충전에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 실리콘 웨이퍼상에 물리기상증착법으로 형성된 탄탈륨(Ta) 확산방지막을 사용하였다. 환원제의 산화를 통한 무전해 도금을 확산 방지막 표면 위에 제한하기 위해서는 탄탈륨 표면의 활성화가 필요하였다. 이를 위하여 그림 2에서와 같이, 불산과 질산이 포함된 수용액을 이용하여 표면 산화막을 식각한 후 주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정과 3단계 활성화 공정 중 초음파를 인가한 초음파 적용 주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정으로 각각 진행하였다. 주석용액을 통한 민감화 공정에는 염화주석(SnCl_2) 10 g/l과 염산(HCl) 20 ml/l, 은 활성화 공정에는 질산(AgNO_3) 0.5 g/l 그리고 팔라듐 활성화 공정에는 염화팔라듐(PdCl_2) 0.1 g/l과 염산(HCl) 5 ml/l가 사용되었다. 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정의 경우 은 및 팔라듐 활성화 단계에서 40 kHz, 280W의 초음파를 인가하였다. 각

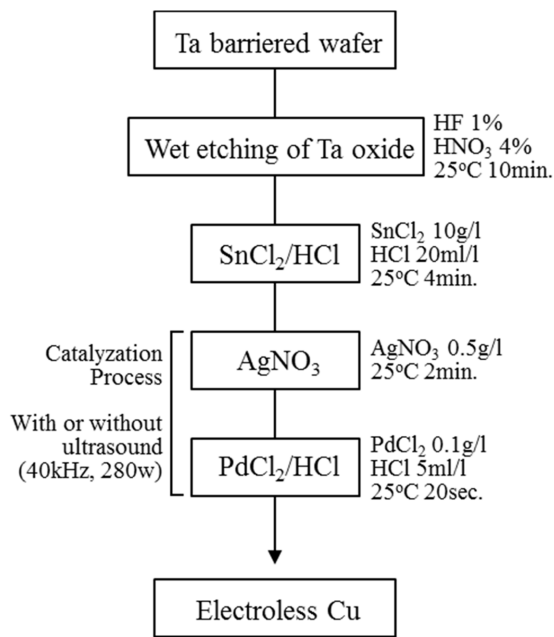


Fig. 2. Pre-treatment process of Ta barriered wafer for electroless Cu deposition.

공정 후 초순수로 5분간 세척하였다. 실험에 사용된 무전해 구리 도금액은 금속염으로 황산구리 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 환원제로 포름알데히드(HCHO) 그리고 착화제로 붓셀염으로 구성하였다. 액의 안정성과 반응성, 석출속도, 레벨링성, 표면 및 단면의 조직과 형상 관찰 후 양질의 무전해 동전해질 기본 조성을 선정하였다. 무전해 구리 도금액은 상기 도금액을 이용하여 pH 12 ~ 14, 25°C에서 실시하였으며, pH 조절은 수산화나트륨(NaOH)으로 진행하였다. 실험에 이용된 무전해 구리 도금액의 조성을 표 1에 정리하였다. 구리 피막의 표면저항은 4탐침 측정기(4-point probe)를 이용하여 Van der Pauw 방법¹²⁾으로 측정하였다. 집속이온(FEI, NOVA-600)으로 시편을 밀링한 후 주사전자현미경(FEI, SIRION-400)을 이용하여 구리 피막의 두께를 측정하였다. 측정된 피막 두께와 표면저항을 곱하여 무전해 구리피막의 비저항을 계산하였다. 도금시간에 따른 도금

두께의 변화는 수정진동자 미세저울(QCM, Quartz crystal microbalance)을 이용하여 측정하였다. 분극 곡선을 얻기 위하여 3전극 셀을 구성하였다. 작업 전극(Working electrode)으로는 은과 팔라듐을 이용하였으며, 대전극(Counter electrode)과 기준전극(Reference electrode)는 각각 백금(Pt)전극과 은/염화은(Ag/AgCl)을 사용하였다. 실험은 상온에서 진행하였으며, Autolab PG Stat 30 potentiostat를 이용하여 50mV/s의 속도로 진행되었다. 20 nm 급 트렌치 내부의 충전상태를 관찰하기 위하여 집속이온(FEI, NOVA-600)으로 트렌치 시편을 밀링한 후 주사전자현미경(FEI, SIRION-400)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 주석-팔라듐 활성화 공정의 경우 팔라듐 이온 콜로이드의 크기는 1 ~ 5 nm에 불과하나, 여러 팔라듐 이온들이 수 ~ 수백 nm정도 크기의 결합구조(cluster structure)를 형성하여 도금액 내 금속이온의 핵생성자리(nucleation seed site)로 작용한다. 따라서, 그림3(a)의 도식도에 나타낸 바와 같이 활성화 공정에 의해 생성된 조대한 팔라듐 클러스터 입자는 트렌치 내부 충전을 어렵게 한다. 팔라듐 촉매입자의 크기와 더불어, 흡착된 팔라듐 입자의 수 (Pd number density) 또한 트렌치 내부충전을 결정하는 중요한 요소이다. 즉, 그림 3(b)와 같이 팔라듐 입자의 크기가 미세할지라도, 팔라듐의 밀도가 낮은 경우에는 각각의 팔라듐 입자에서 등방성으로 성장한 구리입자가 연속적인 피막을 형성하지 못하게 되고, 다수의 트렌치 내부에서 기공(Void) 결함을 발생시킬 가능성이 높다. 이와 반면, 그림 3(c)와 같이 활성화 공정을 통하여 미세한 팔라듐을 높은 밀도로 흡착시킬 수 있다면 무전해 구리 도금 초기 트렌치 내부에 연속적인 피막을 형성하게 되고 그 결과 효과적인 내부 충전이 가능할 것으로 예측된다. 따라서, 무전해 도금을 통한 일괄습식공정을 성공적으로 수행하기 위해서는, 수 nm 크

Table 1. Bath composition and plating condition for the electroless Cu deposition

Bath composition		Plating conditions	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20 g/l	Temperature of bath	25°C
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l	pH (adjusted by NaOH)	13.5
Na_2CO_3	2 g/l	Stirring rate	250 rpm
HCHO(37%)	20 ml/l	Plating time	0 ~ 30 min.
Additives 1	1 ~ 10 ppm		
Additives 2	0.1 ~ 5 ppm		

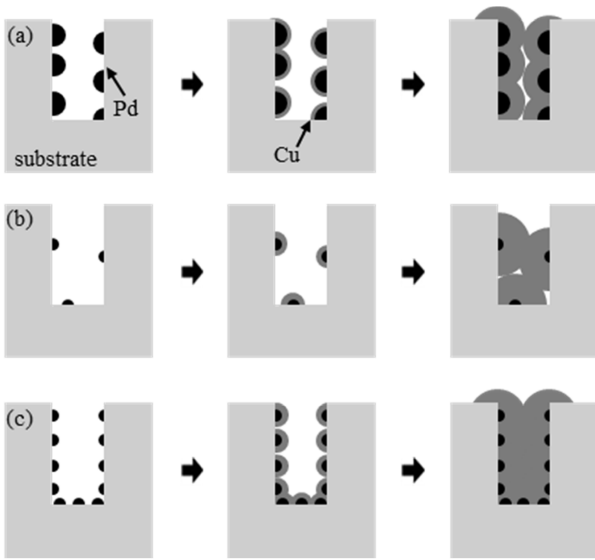


Fig. 3. Schematic diagrams of gap-fill behavior depending on size and density of catalysts.

기의 팔라듐 입자를 고밀도로 흡착시킬 수 있는 팔라듐 활성화 기술에 대한 개발이 선행되어야 한다. 이를 위하여, 본 연구에서는 기존 주석-팔라듐 공정을 개선하여 초음파 적용 주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정을 이용하여 초미세·초고밀도 촉매입자 흡착을 유도하였다.

그림 4(a) ~ (c)는 탄탈륨 확산방지막이 코팅된 실리콘 웨이퍼 표면에 각각 기존 주석-팔라듐 활성화 공정, 주석-은-팔라듐 활성화 공정 그리고 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정을 진행한 후 시편 표면에서 얻어진 주사전자현미경 이미지를 나타낸다. 주사전자현미경으로 얻은 촉매입자의 분포 이미지에서 알 수 있듯이, 기존 주석-팔라듐 공정에 비하여 주석-은-팔라듐 공정을 사용한 경우 더욱 미세한 촉매 입자가 높은 밀도로 분포되어 있었으며, 부분적으로 10 ~ 20 nm 크기의 조대한 입자를 확인할 수 있었다. 주석-은-팔라듐 공정에 초음파를 적용한 경우 초음파 적용 전에 비하여 촉매 입자의 크기가 더욱 미세해 졌으며, 불균일하게 분포되어 있던 조대한 입자도 제거 되었음을 알 수 있었다. 활성화 공정에 따른 촉매 입자의 분포를 정량적으로 비교하기 위하여 주사전자현미경으로 얻은 촉매입자의 분포를 이미지 분석 프로그램인 Nikon NIS-Elements AR 3.1을 이용하여 해석하여, 그림 4(d)~(f)에 표시하였다. 이미지 분석 프로그램으로 계산된 촉매입자의 평균 크기 및 밀도는 표 2에 정리하였다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 기존 주석-팔라듐 공정에 비하여 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정의 경우 촉매 입자의 크기는 약 0.53배로 감소되

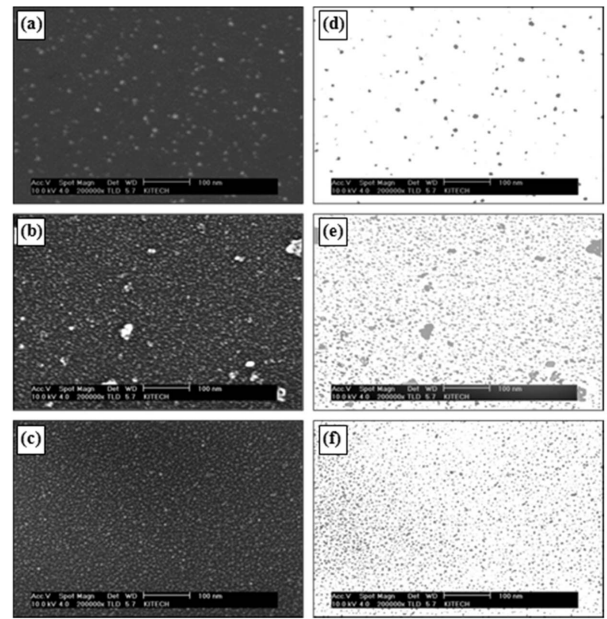


Fig. 4. The SEM image of surface of Ta/SiO₂ wafer treated by (a) conventional Sn-Pd 2-step activation process, (b) Sn-Ag-Pd 3-step activation process and (c) ultrasonic-assisted Sn-Ag-Pd 3-step activation process. (d) ~ (f) are presenting the dispersion behavior of catalyst particles obtained by image analysis software.

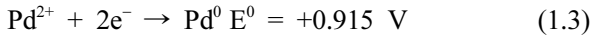
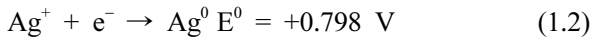
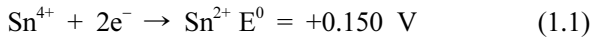
Table 2. The average size and adsorption density of catalyst particles calculated by image analysis software according to each activation process

	Sn-Pd	Sn-Ag-Pd	Sn-Ag-Pd (sonication)
Catalyst size (avg. nm)	8.59	7.82	4.54
Density (μm ⁻²)	871.5	3654.8	4127.5

었으며, 흡착 밀도는 약 4.74배 증가되었음을 확인할 수 있다.

기존의 주석-팔라듐 2단계 활성화 방법에서 팔라듐 촉매는 주석 민감화(sensitization) 공정에서 소재 표면에 흡착된 Sn²⁺ 이온이 Sn⁴⁺ 이온으로 산화될 때 생성되는 전자에 의하여 Pd²⁺ 이온이 환원되어 형성된다고 알려져 있다. 주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정의 경우에는 주석 민감화 후 은 활성화 공정에서 Sn²⁺ 이온의 산화에 의하여 은촉매가 표면에 형성된다. 이 후 팔라듐 활성화 용액에 소재가 침지되면, 은이 Ag⁺ 이온으로 산화되어 용액상으로 녹아 나오고, 은 보다 환원포텐셜이 높은 팔라듐 입자가 소재 표면에 석출된다[식 1.1~1.3 참조]. 이와 동시에 아직 Sn⁴⁺ 로 산화되지 못한 Sn²⁺ 이온이 산화하면서 팔라듐 촉매를 형성시킨다. 따라서, 기존 2단계 활성화 공정에 비하여 미세한 촉매를 높은

농도로 석출시킬 수 있다고 판단된다.



주석-은-팔라듐 3단계 활성화 공정에 초음파를 인가한 경우 화학적 그리고 물리적인 영향에 의하여 촉매 미세화가 가능하다.^[13] 수용액 상에 인가된 초음파는 액체 내에 증기와 가스로 채워진 미세 방울(공동)을 형성하는데, 이렇게 생성된 공동이 붕괴하면서 10 ms 정도의 짧은 기간 동안 국부적인 온도와 기압을 4200 - 5000 K 및 200 - 500 atm까지 상승시킨다. 이와 같은 고온 고압의 분위기는 화학반응을 촉진시켜 동시다발적인 촉매형성을 가능하게 한다. 이와 더불어 잔류 Sn²⁺ 이온 결합물이나 응집된 촉매 입자는 초음파의 물리적인 교반에 의하여 제거될 수 있다. 따라서, 초음파 인가 시 미세한 촉매 입자만이 남게 되고, 그 결과 촉매입자의 크기는 확연하게 감소된 반면, 흡착 밀도는 크게 증가하지 않는 것으로 판단된다.

본 연구에서 개발된 초음파 적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정이 무전해 구리 도금 피막의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기존 주석-팔라듐 2단계 공정과 초음파 적용 주석-은-팔라듐 3단계 공정으로 촉매화된 시편을 이용하여 무전해 구리 도금을 진행하였다. 그림 5는 수동진동자 미세저울(QCM, Quartz crystal microbalance)과 무게변화 측정값을 바탕으로 시간에 따른 도금두께의 변화를 계산한 값이다. 그림에서 실선은 수동진동자 미세저울을 이용하여 측정된 값이며, 점은 무게증가를 두께로 환산한 값을 나타낸다. 활성화 공정에 상관없이 두 시편 모두 도금 초기 일정 시간의 잠복기가 지난 후부터 선형적으로 도금두께가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 여기서 주목할 만한 사항은 기존 주석-팔라듐 공정으로 촉매화된 시편보다 초음파 적용 주석-은-팔라듐 공정으로 활성화된 시편이 보다 짧은 잠복기(Incubation period)를 나타냈다는 점이다.

무전해 구리 도금 공정에서 잠복기의 차이는 도금액 조성 및 pH의 변화, 교반상태 및 도금 온도 등 외부 조건의 변화 그리고 소지의 변화 등 다양한 요인에 기인할 수 있다. 그러나, 본 실험에서는 소지의 활성화 공정만을 개선하였기 때문에, 주석-은-팔라듐 활성화 공정에 의한 은촉매의 흡착이 무전해 도금의 잠복기를 감소시켰을 것이라 판단하였다. 일반적으로 은, 팔라듐 등의 촉매 입자는 무

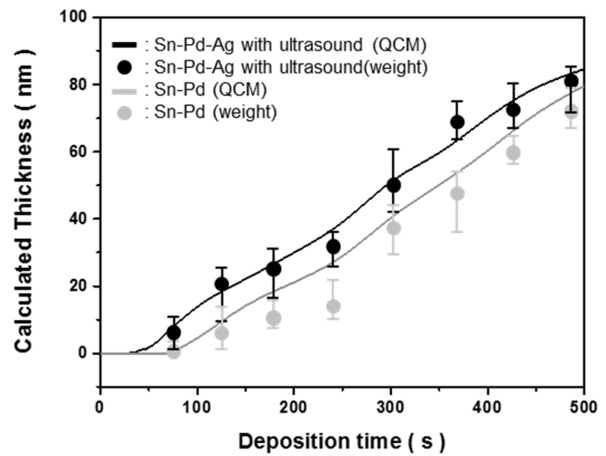


Fig. 5. Thickness variation as a function of deposition time calculated by QCM(Quartz crystal microbalance) and weigh-change methods. QCM studies were performed using a MAXTEK PM-710 plating monitor coupled with a MPS-550 sensor probe, the equipment is calibrated automatically.

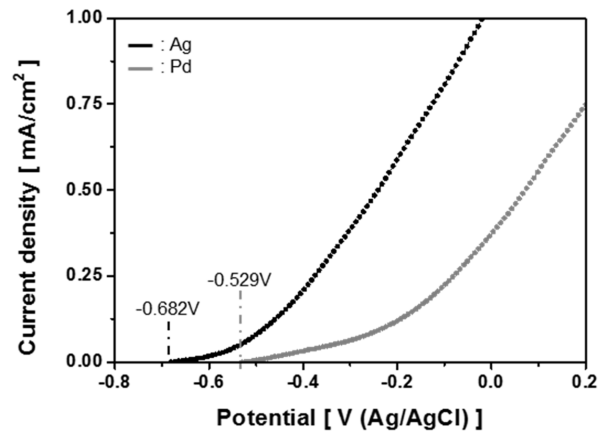


Fig. 6. Polarization curves of formaldehyde (20ml/l, pH 13.5) on silver and palladium metals. The current-potential curves were measured at a scan rate of 50 mV/s with an Autolab PG Stat 30 potentiostat (Eco Chemie).

전해 도금액 내의 환원제를 산화시키는 역할을 하는데, 촉매 재료에 따른 환원제 산화의 정도를 촉매활성도(Catalytic activity)라 하며, 촉매활성도는 분극곡선을 이용하여 비교가 가능하다^[14].

그림 6은 포름알데히드 환원제 (20 ml/l, pH 13.5) 용액을 이용하여 은과 팔라듐 금속에서 진행되는 양극반응에 대한 분극곡선이다. 은 소지상을 사용한 경우 팔라듐 소지상에 비하여 양극반응이 더 낮은 포텐셜에서 시작됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 실험 결과는 팔라듐 촉매 보다 은촉매에서 무전해 도금이 열역학적으로 더 안정적이라는 사실을

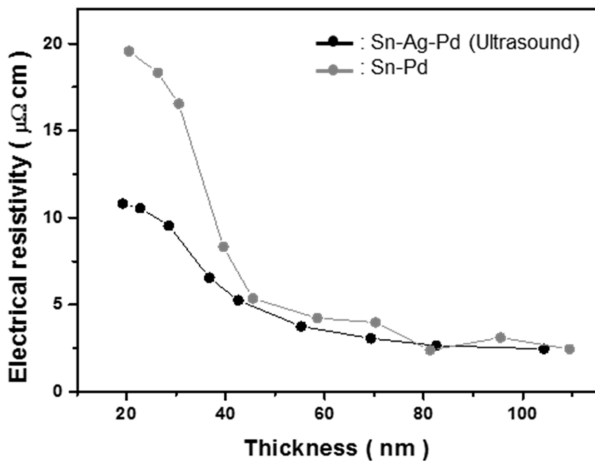


Fig. 7. The comparison of electrical resistivity in accordance with activation processes.

의미한다.^[14] 즉 본 실험에 사용된 무전해 도금 조건에서는 은이 더 높은 촉매활성도를 나타내며, 그 결과 그림 5에서와 같이 초기 도금까지 걸리는 시간을 단축시켰다고 사료된다. 팔라듐에 비하여 은이 포름알데히드 환원제에 대한 높은 촉매활성도를 갖는다는 실험결과는 앞서 보고된 Steinhäuser의 연구 결과와 동일하다^[14].

반도체 미세 배선용 무전해 구리에서 전기적 특성은 매우 중요한 특성 중 하나이다. 활성화 공정 개선에 따른 구리 피막의 전기적 비저항 변화를 확인하기 위하여, 기존 주석-팔라듐 공정 및 초음파 적용 주석-은-팔라듐 공정으로 활성화 된 웨이퍼 시편 위에 형성된 구리 피막의 비저항을 측정하였다. 구리배선 후 추가적인 산화막 형성 공정이 350~450°C에서 진행되는 것을 고려하여, 무전해 구리 도금 후 400°C에서 30분간 열처리한 다음 비저항을 측정하였다. 그림 7은 두께에 따른 무전해 구리피막의 비저항 측정 결과이다. 여기서 알 수 있듯이, 공통적으로 무전해 구리 피막의 두께가 증가함에 따라 비저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 도금 초기에는 초음파적용 주석-은-팔라듐 3 단계 활성화 공정 시편이 기존 공정 시편에 비하여 매우 낮은 비저항 값을 나타내었다. 이후 두께가 증가함에 따라 약 45 nm 이후 부터는 비슷한 값의 비저항을 확인할 수 있다. 초음파 적용 주석-은-팔라듐 공정으로 활성화 처리된 시편은 기존 공정 적용 시편에 비하여 미세한 촉매입자가 균일하게 높은 밀도로 분포되어 있다. 따라서, 무전해 구리 도금 시 핵생성이 동시 다발적으로 진행되어 도금 초기에도 균일한 연속 구리 피막을 형성할 수 있다. 이에 비하여 기존 주석-팔라듐 공정 적용 시편의 경우 촉매 입자 사이의 거리가 크기 때문에 일정 두

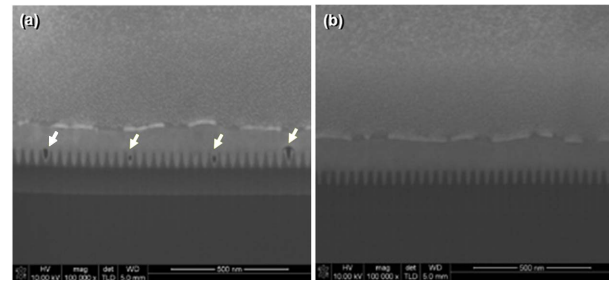


Fig. 8. Cross-sectional SEM images of 20x nm trench after electroless Cu plating: (a) with conventional Sn-Pd activation, (b) ultrasound assisted Sn-Ag-Pd activation processes.

께 이상을 확보하여야 연속피막이 형성되며, 따라서 연속적인 피막 형성 전까지는 높은 비저항을 나타낸다고 판단된다.

활성화 공정 개선에 따른 내부충진 상태 변화를 확인하기 위하여, 기존 주석-팔라듐 활성화 공정과 초음파적용 주석-은-팔라듐 활성화 공정을 이용하여 25 nm급 트렌치 웨이퍼를 촉매화 한 후 무전해 구리도금으로 내부충진을 진행하였다. 내부충진 상태를 확인하기 위하여 도금 후 집속이온을 이용하여 단면을 밀링한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다. 집속이온과 주사전자현미경을 이용한 분석은 극히 미세한 영역만을 분석할 수 있으므로, 실험적 오차를 줄이기 위하여 다양한 시편에서 200개 이상의 트렌치를 관찰하여, 무결점 트렌치(Void-free trench)의 분율로 통계화 하였다. 그림8은 주석-팔라듐 및 초음파적용 주석-은-팔라듐 활성화 처리된 공정을 통하여 촉매화된 시편의 내부충진 후 대표적인 단면 이미지이다. 기존 주석-팔라듐 공정으로 활성화 처리된 경우 부분적으로 트렌치 내부에 결함이 형성 되었으며(화살표로 표시), 약 78%의 충전 성공률을 나타내었다. 이와 반면, 초음파 적용 주석-은-팔라듐 공정을 통해 촉매처리된 경우 대부분의 트렌치에서 결함 없는 충진을 보였으며, 95% 이상의 높은 충전 성공률을 보였다. 본 실험이 트렌치 제작에서부터 활성화를 포함한 전처리, 그리고 무전해 구리도금 공정까지 Ex-situ로 진행되어 있음을 고려하면, 공정 중 트렌치 내부오염의 위험이 있다. 따라서, 무전해도금을 통한 트렌치 내부충진을 정확히 이해하기 위해서는 In-situ 일괄습식공정에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

4. 결 론

20 nm 급 반도체 초미세 배선 형성을 목적으로 무전해 구리 도금을 위한 초음파 적용 주석-은-팔

라둑 3단계 활성화 공정에 대하여 연구하였다. 개발된 공정을 이용한 경우, 약 4.5nm 크기의 미세한 촉매입자가 4127.5/mm²의 높은 밀도로 시편 전체에 걸쳐 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 높은 촉매활성도(Catalytic activity)를 갖는 은의 흡착으로 인하여, 무전해 도금 시 발생하는 잠복기(incubation period)가 감소되었음을 QCM과 분극곡선 측정 결과를 바탕으로 확인하였다. 촉매의 미세화 및 고밀도화로 인하여, 도금 초기에도 균일한 피막을 형성함으로써 기존 활성화 공정 결과에 비하여 낮은 비저항을 나타내었다. 이와 더불어, 20 nm 급 트랜치를 무전해 구리 공정을 이용하여 결함없이 충전할 수 있음을 보였다.

References

1. T. Osaka, M. Yoshino, Y. Nonaka, J. Sasano, I. Matsuda, Y. Shacham-Diamand, *J. Electrochimica Acta*, 51 (2005) 916.
2. Y. Lantsov, R. Palmans, K. Maex, *Microelectronic Engineering*, 50(1-4) (2000) 441.
3. Z. Wang, R. Obata, H. Sakaue, T. Takahagi, S. Shingubara, *Electrochimica Acta*, 51(12) (2006) 2442.
4. J. J. Kim, S. K. Cho, O. J. Kwon, *Korean Chem. Eng. Res.*, 47(2) (2009) 141.
5. J. J. Kim, S. K. Kim, Y. S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol*, B21(1) (2003) 33.
6. S. P. Chong, Y. C. Ee, Z. Chen, S.B. Law, *Surf. Coat. Tech.*, 198(1-3) (2005) 287.
7. K. J. Park, H. C. Koo, M. J. Kim, O. J. Kwon and J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 158(9) (2011) D541.
8. T. H. Lim, H. C. Koo, K. J. Park, M. J. Kim, S. K. Kim, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 159(3) (2011) D142.
9. A. Zhua, Y. Shacham-Diamand, M. Teoa, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 4056
10. S. Y. Chang, C. J. Hsu, R. H. Fang, S. J. Linz, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C603
11. http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013TableSummaries/2013ORTC_SummaryTable.pdf
12. L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* 13 (1958) 1.
13. F. Touyeras, J. Y. Hihn, S. Delalande, R. Viennet, M. L. Doche, *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003) 363
14. E. Steinhäuser, *Circuit World* 36 (2010) 4