

# 無電解めっきによる微細配線応用に向けた Ru 膜の形成と評価

新宮原 正三<sup>a</sup>, 濱村 尚伸<sup>a</sup>, 清水 智弘<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 関西大学 システム理工学部 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

## Formation and Evaluation of Electroless Plated Ru Film for Fine Interconnect Application

Shoso SHINGUBARA<sup>a</sup>, Takanobu HAMAMURA<sup>a</sup> and Tomohiro SHIMIZU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Engineering Science, Kansai University (3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680)

**Keywords** : Ru, Electroless plating, Interconnection, LSI

### 1. はじめに

ルテニウム(Ru)は、貴金属であり自然酸化膜の成長が抑制されるので、他の金属の腐食や酸化を防ぐための保護膜として使用されている<sup>1)</sup>。アニール処理中に銅(Cu)の凝集がRu基板上では著しく抑制されることが報告されており<sup>2)</sup>、またRu上では酸化亜鉛(ZnO)の結晶配向性および粒径成長などが大幅に改善されることも示されている<sup>3)</sup>。多層強磁性薄膜による磁気記録媒体における巨大磁気抵抗素子(GMR)や熱アシスト磁気記録(HAMR)などでは、Ruを下地に使用した場合に結晶配向性および熱伝導特性が大幅に向上したと報告されている<sup>4),5)</sup>。さらに、Ruは2250℃という高い融点を持ち、熱拡散に対する高い耐性を持っている。これらの理由から、Ruは大規模集積回路(LSI)配線でのCu拡散を抑制するバリア金属として有望視されている<sup>6)~8)</sup>。

また、Ruは近年、10nm以下のライン幅に対応する極微細配線金属の候補としても注目されている<sup>7)~11)</sup>。室温におけるRuの平均自由行程は6.7nmであり、Cuの36nmと比べて短いため、ライン幅の縮小による抵抗増加がCuよりも小さく、20nm以下のライン幅では、Ru配線の実効抵抗はバリア膜を有するCu膜配線よりも小さくなると期待されている<sup>12),13)</sup>。Ru膜の化学気相成長(CVD)および原子層堆積(ALD)による成膜は、2010年代から報告されている<sup>14),15)</sup>。Ru膜は、ビアホールやトレンチ内部でも優れた表面被覆性を示すことが報告されている。ただし、唯一の欠点は、成膜温度が約300℃と比較的高いことである。

この点において、100℃未満の温度で行えるRuの無電解めっきは、信頼性の高い配線形成において非常に有利である。しかし、Ruの無電解めっきに関する研究は少なく、これまでの研究では無電解Ru膜の電気抵抗率について報告がなされていない<sup>16)~18)</sup>。これは、おそらく抵抗率が非常に高かったためと考えられる。これらの研究では、還元剤として次亜リン酸や亜硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_2$ )が使用されていた。そこで我々は、低抵抗のRu膜の実現を目指した研究を開始した。還元剤としてヒドラジン水和物を採用することとしたが、他

の還元剤に比べて金属膜への不純物汚染が少ないことが期待されるからである。

### 2. 実験方法

まず、異なる方法で触媒処理された基板上でのRuの無電解めっきについて検討した。一方は $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上に10nm厚のCVD-Ru膜を形成した基板であり、もう一方は触媒Pdコロイドを吸着させたSi基板である。後者の場合、シリコン(100)基板をピラニア溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$ )で洗浄した後、Melplate Conditioner 1101 (Meltex社)を用いてPd触媒吸着処理を行った。このConditionerにはactivatorやaccelerator処理剤が含まれている。Pdを吸着させた基板およびCVD-Ru基板は、45~65℃のRu無電解めっき浴に浸漬し、Ruの無電解成膜を行った。Ruの金属塩としてRu(III)塩化物n水和物を、還元剤としてヒドラジン水和物を使用した(いずれも富士フイルム和光純薬製)。Ru無電解めっき浴の代表的な組成は、Ru金属源：0.01M  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、還元剤：0.06M ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、錯化剤：0.06M 酒石酸と0.12M 塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )の混合、である。めっき浴のpHはKOHの添加により $12.3 \pm 0.05$ に調整した。

無電解Ru膜の断面および表面観察には、JSM-7500S 走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。Ru膜の抵抗率は、室温で四端子法により測定した。無電解Ru膜の元素組成は、X線光電子分光法(XPS)によりULVAC-PHI X-tool 走査型XPS装置を用い、15kV、26Wで実施した。めっき堆積後の熱処理はフォーミングガス(FG,  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 9 : 1$ )中に行った。アニール処理後の膜の結晶構造変化は、微小角入射X線回折(XRD)測定により解析し、Ru(101)ピークの半値幅(FWHM)からScherrer式<sup>19),20)</sup>を用いて平均結晶粒径を算出した。アニール処理中の結晶粒成長は、JEM2100F 電界放出型透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。TEM用Ru薄膜試料は、Si基板を機械研磨した後、ディンプル加工およびArイオンミリングにより作製した。さらに、熱脱離分光法(TDS)分析により、Ru無電解膜からの不純物分子の脱離挙動を、300Kから1100Kまでのその場熱処理中に観察した。

### 3. 実験結果及び議論

#### 3. 1 Ru の無電解めっき条件

無電解 Ru めっきは、活性化処理された Si 基板を 55～65℃ の Ru 無電解めっき浴に 30 分間浸漬することで行った。めっき浴には、Ru 金属源として  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、還元剤としてヒドラジンを使用した。めっき浴の pH は、KOH の添加により 12.3～11.8 の範囲で  $\pm 0.05$  の精度で調整・維持した。

図 1 (a) は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に CVD で成膜した Ru 膜の断面 SEM 画像を示している。約 10 nm の厚さで、連続的かつ滑らかな多結晶 Ru 膜が形成されている。図 1 (b) は、CVD-Ru 膜上に無電解めっきした Ru 膜の断面 SEM 画像である。成膜温度は 60℃、めっき時間は 120 分で、膜厚は 130 nm である。Ru 表面には 5～10 nm 程度の突起が見られ、やや粗くなっている。Ru めっき膜の下部には CVD-Ru 膜があって依然として識別可能であり、Ru の無電解めっきは CVD-Ru 膜の上部で進行したと考えられる。図 1 (c) は、Pd コロイドが吸着した  $\text{SiO}_2$  基板の表面 SEM 画像です。Pd コロイドのサイズは 3～10 nm の範囲で分布しており、密度は約 3000 個/ $\mu\text{m}^2$  だった。

図 1 (d) は、Pd で触媒処理された  $\text{SiO}_2$  基板上に無電解めっきした Ru 膜の断面 SEM 画像である。Ru 膜は約 100 nm の様々な結晶粒から構成されており、連続膜にはなっていない。Ru の成膜速度は約 0.7 nm/分、CVD-Ru 上での成膜速度よりも低い値だった。Ru の島密度は、吸着した Pd ナノ粒子の密度よりもかなり低く、無電解 Ru 成膜において活性な触媒

となった Pd 粒子はごく一部であることが示唆される<sup>21)～23)</sup>。

図 2 は、Pd 触媒吸着処理を行った Si 上、及び CVD-Ru 上に無電解めっきされた Ru 膜の AFM 画像を示している。Ru 膜の厚さは、Pd 触媒上で 330 nm、CVD-Ru 上で 270 nm である。めっき前の基板表面の粗さは、CVD-Ru と Pd 触媒の間でほぼ同じである。一方、Pd 触媒付き Si 上の Ru めっき膜の表面粗さ (Ra) は 34 nm (図 2 (c)) であり、CVD-Ru 上の Ru めっき膜の Ra 値 5.4 nm (図 2 (d)) よりもはるかに大きい値であった。これは、Pd 触媒上での Ru の核生成密度が CVD-Ru よりも低いいため、Ru 膜の粗さが大きくなったと考えられる。一方、CVD-Ru 上では Ru 核生成サイトの密度が高いため、平坦で滑らかな Ru 膜が形成されたと思われる<sup>24)～30)</sup>。

Pd 触媒上に成膜された Ru 膜の電気抵抗率は  $870 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であり、CVD-Ru 上に成膜された Ru 膜の  $160 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  と比べて約 5.5 倍高い値だった。この理由としては、表面からの電子散乱がより顕著であること、さらに Pd 触媒上の Ru 無電解めっき膜には多くのボイド(空隙)が含まれていることが挙げられる<sup>31),32)</sup>。したがって、表面粗さが小さい CVD-Ru 極薄膜は、Ru 無電解めっきの成膜に適した触媒であるといえる。図 3 は、Ru 無電解成膜速度の温度依存性を示している。成膜速度  $R$  は温度の上昇とともに増加し、Arrhenius 式

$$R = A \exp(-E_a/kT)$$

で表される。ここで、 $A$  は定数、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。活性化エネルギー  $E_a$  は 0.21 eV であり、これはヒドラジンによる Ru イオンの還元反応に由来すると考

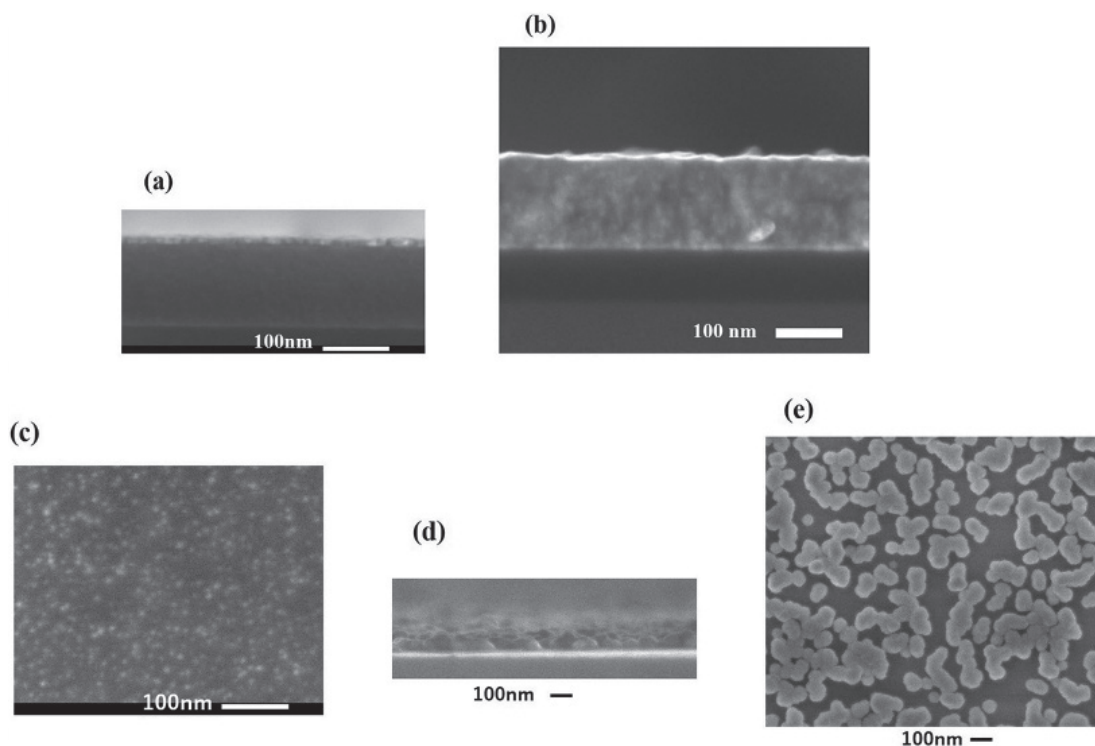


図 1 (a)  $\text{SiO}_2$  上に化学気相成長(CVD)した Ru 膜の断面走査型電子顕微鏡(SEM)画像、  
(b) CVD-Ru 上に無電解めっき堆積した Ru 膜の断面 SEM 画像、  
(c)  $\text{SiO}_2$  基板上に吸着した Pd 触媒ナノ粒子の平面 SEM 画像、  
(d) Pd 触媒ナノ粒子上に無電解めっきした Ru 膜の断面 SEM 画像、  
(e) Pd 触媒ナノ粒子上に無電解めっき形成した Ru 膜の平面 SEM 画像

えられる。また、さまざまな pH 値における Ru の成膜速度についても検討した。pH 12.8 では成膜速度は 14 nm/分、pH 12.3 では 9.8 nm/分、pH 11.8 では 0 nm/分だった。実際、pH が 12.0 未満では Ru の成膜は起きなかった。pH が 12.3 から 12.8 に増加するにつれて成膜速度は増加した。アルカリ性浴中では、還元剤  $\text{N}_2\text{H}_4$  の酸化が、 $\text{OH}^-$  濃度が高いほどより促進されるため、高 pH 条件下で成膜速度が大きくなった<sup>33)</sup>。

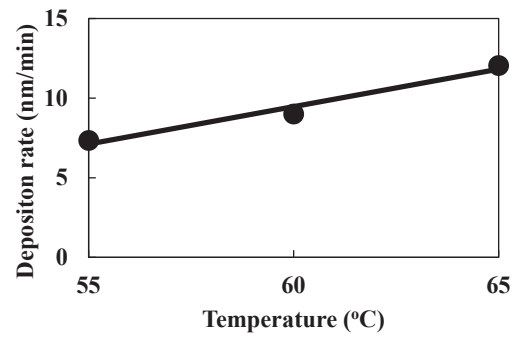


図3 無電解めっき Ru の堆積速度の温度依存性

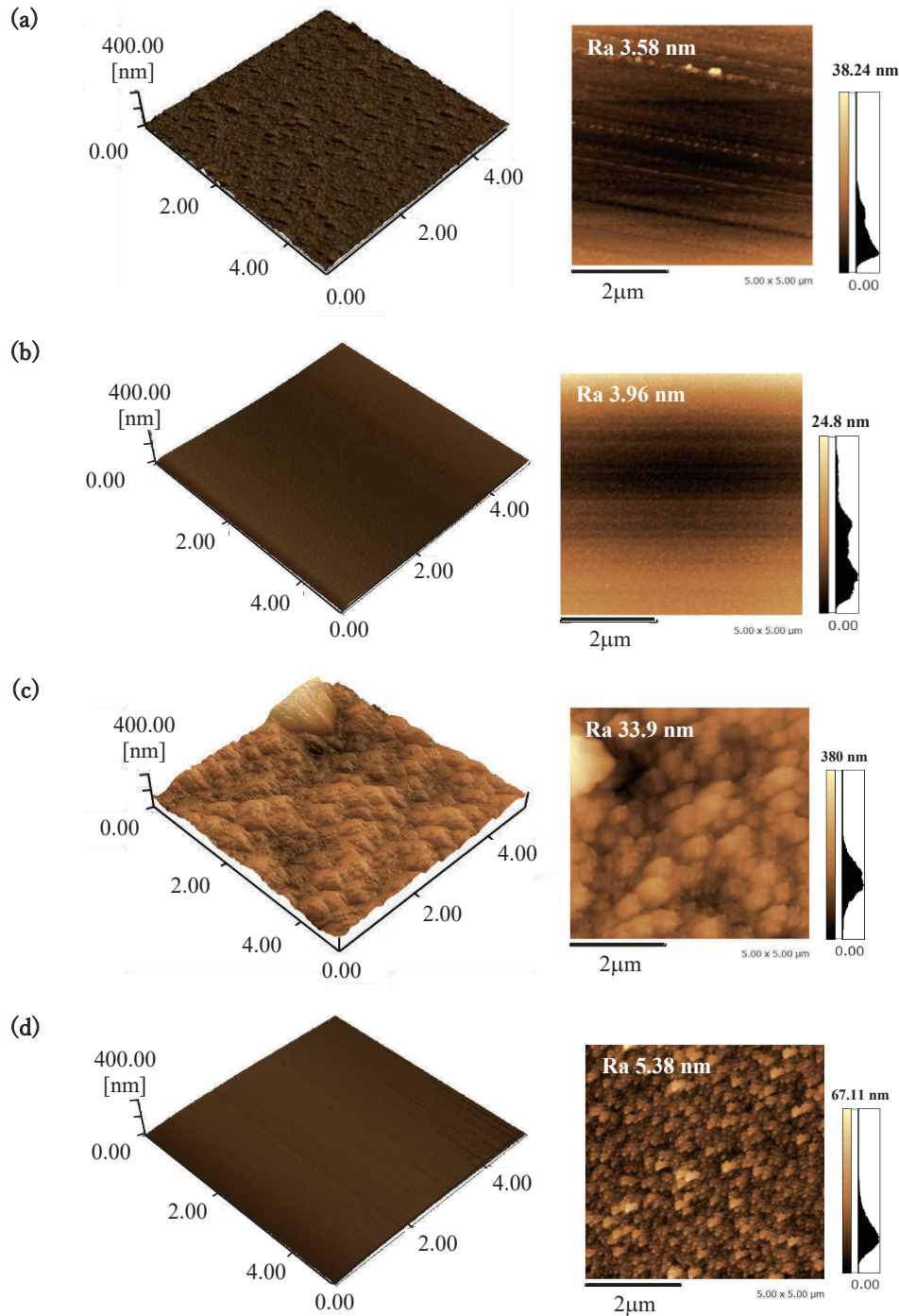


図2 無電解めっき Ru 膜の AFM 画像

(a) Pd 触媒処理後の基板表面、(b) CVD-Ru 膜の表面、(c) Pd 触媒上に形成した無電解めっき Ru 膜、(d) CVD-Ru 上に形成した無電解めっき Ru 膜、右側はそれぞれの位相画像



### 3. 2 Ru めっき膜特性の評価

無電解 Ru 膜の結晶構造を微小角入射を用いた XRD 測定 (X'Pert<sup>3</sup> MRD, Malvern Panalytical) によって評価した。測定対象は、無電解めっき成膜直後の試料と、異なる温度で熱処理された試料である。Ru 膜の熱処理は雰囲気は、真空 (圧力  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa) およびフォーミングガス ( $N_2:H_2=9:1$ , 60 Pa) で実施された。図 4 には、さまざまな温度で熱処理された無電解 Ru 膜の XRD-2 $\theta$  スキャン結果を示している。成膜直後の Ru 膜は、六方最密構造 (hcp) の Ru (100) および Ru (101) に対応するやや広がったピークを示しており、Ru 膜が多結晶であることを示唆している。アニール温度が 200 °C から 600 °C に上昇するにつれて、これらの回折ピークの強度が増加し、ピーク幅が狭くなったことから、Ru の結晶粒成長が起こったことがわかる。真空アニール (VA) とフォーミングガスアニール (FGA) を比較すると、FGA 処理された Ru 膜の Ru (101) および (100) ピーク強度は、VA 処理された膜よりもはるかに大きくなっている。600 °C で真空アニールした場合には  $RuO_2$  (101) ピークが現れたが、フォーミングガス ( $N_2$ -10% $H_2$ ) アニール

ルでは観察されなかった。これは、 $1.0 \times 10^{-4}$  Pa の真空アニール中に Ru がわずかに酸化されたためであり、FGA では Ru の酸化が抑制されたためと思われる<sup>34),35)</sup>。

Ru 膜の平均結晶粒径を、Ru (101) ピークの強度と半値幅 FWHM を用いて、Scherrer の式<sup>36)</sup>により算出した。Scherrer 式は以下の通りである。

$$\tau = K\lambda\beta\cos\theta$$

ここで、 $\tau$  は平均結晶粒径、 $K$  は形状因子 (1 程度)、 $\lambda$  は X 線波長、 $\beta$  は FWHM (ラジアン)、 $\theta$  はブラッグ回折角である。

図 5 にアニール温度に対する平均結晶粒径の変化を示した。成膜直後の Ru 膜の粒径は 5.0 nm であり、400 °C で VA 処理後は 16 nm、FGA 処理後は 23 nm に成長した。FGA では Ru 酸化物の成長が抑制されるため、Ru の結晶粒成長が促進された。FGA 中では、 $H_2$  の存在により、Ru 酸化物の還元が促進される<sup>37)</sup>。

図 6 には、100 nm 厚の Ru 無電解膜を 200 °C、400 °C、600 °C で 30 分間 VA または FGA 処理した後の電気抵抗率を示している。成膜直後の Ru 膜の抵抗率は  $160 \mu\Omega \cdot cm$  であった。FGA 処理された Ru 膜では、VA 処理された膜と比較して抵抗率が大きく低下した。200 °C での FGA 処理では抵抗率が 55% 低下したが、VA 処理では変化があまりなかった。アニール温度のさらなる上昇により、どちらの処熱理でも抵抗率の低下が見られた。最も低い抵抗率は、600 °C で FGA

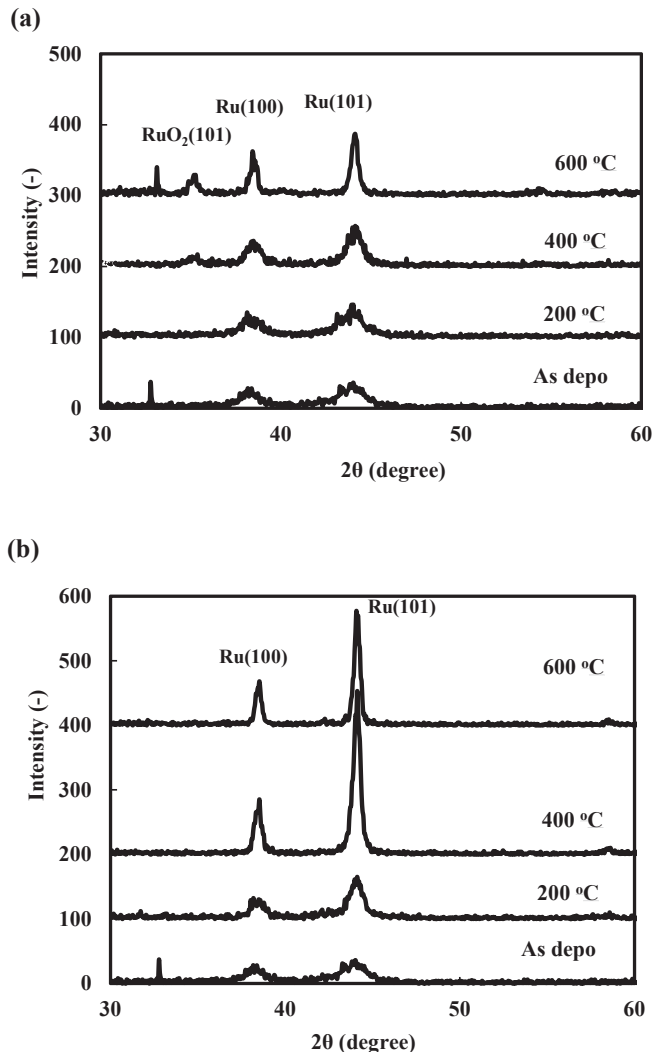


図 4 成膜直後の膜、および 200 °C、400 °C、600 °C で 30 分間熱処理した膜の XRD プロファイル  
(a) 真空 ( $1.0 \times 10^{-3}$  Pa) でアニール処理された Ru 膜、  
(b) フォーミングガス中でアニール処理された膜の XRD プロファイル

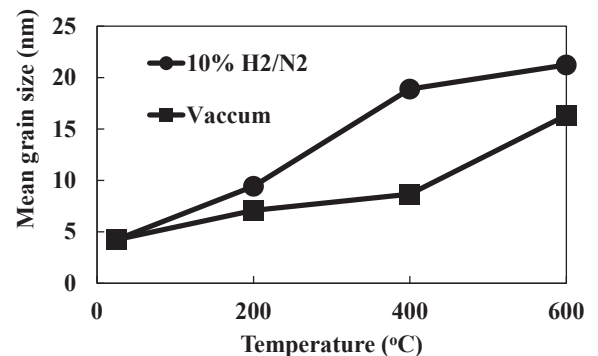


図 5 Ru (101) ピークの FWHM から推定された、真空アニール (VA) および FGA での、Ru 膜の平均結晶粒径の温度依存性

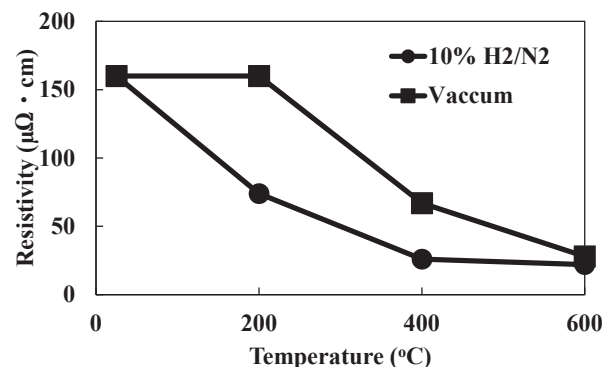


図 6 Ru 膜の電気抵抗率の温度依存性、熱処理雰囲気は VA または FGA ( $N_2$ -10% $H_2$ )

処理した場合の  $22 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  であった。抵抗率の減少は、アニールによる結晶粒成長により、粒界での電子散乱が減少することに起因すると思われる<sup>13),38)</sup>。FGA-Ru 膜では、VA-Ru 膜よりも抵抗率の減少傾向が顕著であった。VA-Ru 試料では、Ru 酸化物の存在により結晶粒成長が抑制されている可能性がある。

### 3. 3 TEM 観察

図 7 に無電解めっきされた Ru 膜の TEM 画像を示す。観察された試料は、成膜直後のもの(図 7 (a))と、400 °C で 30 分間 FGA 処理されたもの(図 7 (b))である。Ru 膜は多結晶であり、熱処理による結晶粒成長が確認された。成膜直後の膜の平均粒径は 5.0 nm であり、FGA 処理後の膜では 30 nm に成長していた。TEM によって見積もった平均粒径は、

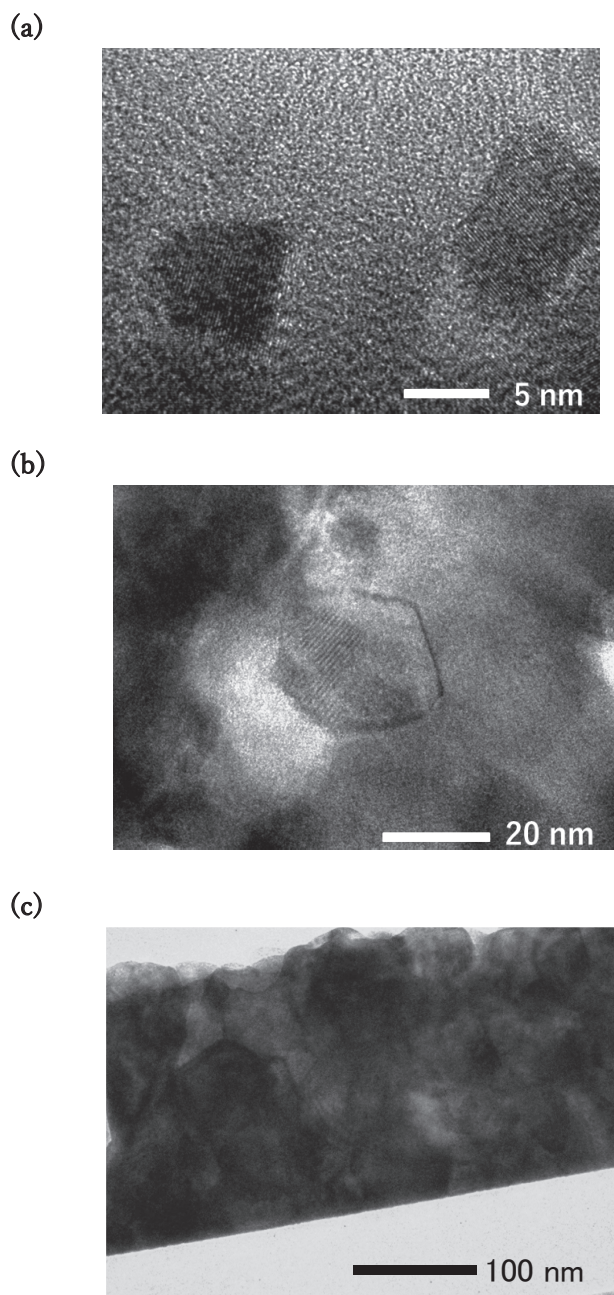


図 7 無電解 Ru 膜の平面 TEM 画像  
(a) 成膜直後, (b) 400 °C で 30 分間 FGA 処理後,  
(c) 400 °C で 30 分間 FGA 処理後の Ru 膜の断面 TEM 画像

XRD データから Scherrer 式を用いて推定された値とはほぼ一致している。図 7 (c) は、60 °C で 30 分間無電解めっき堆積した後、400 °C で FGA 処理を行った CVD-Ru 上の無電解 Ru 膜の断面 TEM 像である。この膜は、直径 10~40 nm の結晶粒が積層された構造をしており、FGA 処理中に結晶粒が合体して成長したことが示唆された。

### 3. 4 熱脱離スペクトル(TDS)

図 8 に示すように、CVD-Ru (厚さ 10 nm) および CVD-Ru 膜上に無電解成膜された Ru (厚さ 80 nm) の熱脱離スペクトル (TDS) の測定を行った<sup>39)</sup>。CVD-Ru 膜のみの場合、44 ( $\text{CO}_2^+$ ), 28 ( $\text{CO}^+$ ), 12 ( $\text{C}^+$ ) などの炭素酸化物が観測され、これらの炭素関連分子の脱離は約 460 K 付近で鋭いピークを示し、さらに 600 K 付近で広く大きなピークを示した(図 8 (a))。CVD-Ru の前駆体には、 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Ru}$  やビスエチルシクロペンタジエニル・ルテニウム ( $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ) などの炭素化合物が含まれており、アニール中に分解され、水酸化物との反応によって酸化され、炭素酸化物種に変化することが報告されている<sup>14),15)</sup>。同様に、無電解めっきされた NiP 膜から  $\text{C}_2\text{H}_2$  や  $\text{C}_2\text{H}_4$  の酸化によって生成された  $\text{CO}_2$  の脱離も報告されている (Koiwa らによる)<sup>40)</sup>。無電解 Ru 膜では、質量/電荷比が 44 ( $\text{CO}_2^+$ ), 28 ( $\text{CO}^+$  または  $\text{N}_2^+$ ), 16 ( $\text{O}_2^+$ ), 12 ( $\text{C}^+$ ) のイオン電流ピークが約 500 K 付近で観測され、これらのイオン電流は温度が 1100 K まで上昇するにつれて徐々に減少した。この挙動は CVD-Ru の場合とは大きく異なっている。特に、500 K 以上での温度上昇に伴うイオン電流の減少率は、質量/電荷比 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) が最も大きく、16 ( $\text{O}_2^+$ ) や 12 ( $\text{C}^+$ ) よりも顕著だった。28 ( $\text{CO}^+$  または  $\text{N}_2^+$ ) の場合、500~700 K の間でわずかに減少した後、再び増加し、800 K 付近で弱いピークを示した。温度上昇に対するイオン電流の緩やかな減少傾向は、多結晶 Ru 構造の結晶粒成長挙動に起因すると考えられる。温度上昇に伴い結晶粒が成長し、不純物分子や原子が粒界や表面に偏析し、そこで脱離が起りやすくなる。500 K 付近での 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) および 28 ( $\text{CO}^+$ ) ピークの存在は、酒石酸由来の炭素が成膜直後の Ru 膜の高い電気抵抗率の原因であることを示唆している。図 4 の XRD 測定からもわかるように、温度上昇に伴い結晶粒成長が起こり、アニールによって抵抗率が大幅に低下した。 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  などの不純物ガスの脱離は、電子の不純物原子や分子による散乱の大幅な抑制をもたらすので、抵抗率低下の主因と考えられる。さらに、多結晶 Ru の結晶粒成長によって粒界での電子散乱も抑制され、抵抗率の低下がいつそう促進されたと考えられる。

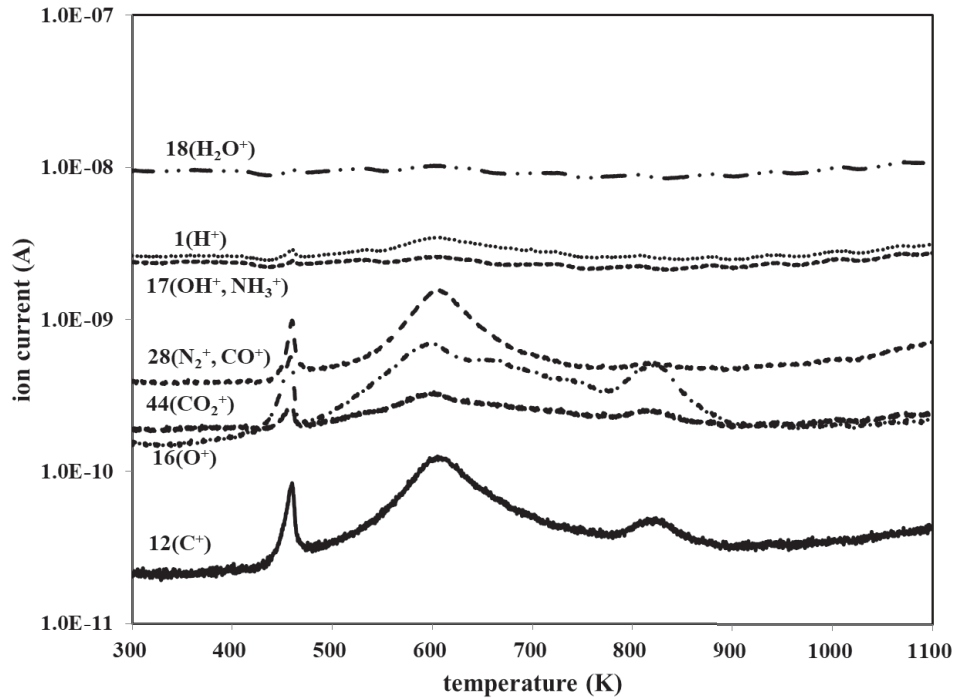
## 4. まとめ

本研究では還元剤としてヒドラジン水和物を用いた Ru の無電解めっきの検討を行った<sup>41)</sup>。Pd コロイドを吸着させた Si 基板、および極薄 CVD-Ru 膜を成膜した  $\text{SiO}_2$  基板の両方に、連続的かつ多結晶性の無電解 Ru 膜を形成することができた。無電解 Ru 膜は、600 °C でフォーミングガス ( $\text{N}_2:\text{H}_2=9:1$ ) 雰囲気中で熱処理を行うことで、顕著な結晶粒成長を示した。成膜直後の Ru 膜の平均粒径は約 5 nm であり、600 °C で 30 分間熱処理後には 23 nm に成長した。それ同時に、Ru 膜の電気抵抗率は  $160 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  から  $22 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  へと減少した。高

真空チャンバーを用いた熱脱離分析により、無電解 Ru 膜には  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{H}_2$  などの不純物が含まれていることが確認された。これらの不純物分子の脱離は、450～500 K 付近で明確なピークを示した。これらの不純物は、錯化剤(酒石酸、塩化アンモニウム)および還元剤( $\text{N}_2\text{H}_2$ )が Ru 膜中に取り込まれたことに起因すると考えられ、熱処理中に

これらの分子が脱離することで、Ru 多結晶膜の結晶粒成長が促進されたと考えられる。無電解 Ru 膜の抵抗率をさらに低減するためには、熱処理中により容易に脱離する成分を持つ錯化剤を用いた Ru 無電解めっき法が有効であると考えられる。

(a)



(b)

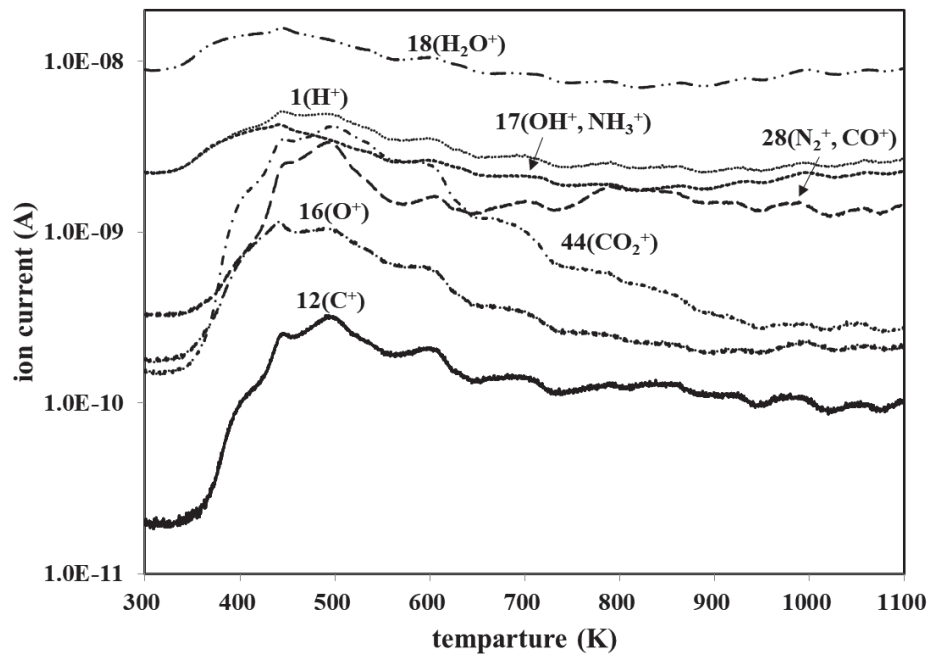


図8 CVD-Ru 膜(厚さ 10 nm) (a)および CVD-Ru 上に無電解めっきされた Ru 膜(100 nm) (b)の熱脱離スペクトル(TDS),  $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ ,  $1(\text{H}^+)$ ,  $17(\text{OH}^+, \text{NH}_3^+)$ ,  $28(\text{N}_2^+, \text{CO}^+)$ ,  $16(\text{O}^+)$ ,  $44(\text{CO}_2^+)$ ,  $12(\text{C}^+)$  のイオン電流強度の温度依存性を絶対温度の関数として示す。



## 謝 辞

本研究の初期段階において多大な貢献をいただいた、本研究卒業生の森田康生氏(スクリーンセミコンダクター)に深く感謝いたします。また、TDS測定で多大な協力をいただいた兵庫県立大学八重真治教授、福室直樹准教授に深く感謝いたします。また、TEM観察で支援していただいた大阪大学高電圧TEM研究センターにも深く感謝申し上げます。

(Received September 2, 2025)

## 文 献

- 1) C-C. Yang, F. R. McFeely, P-C. Wang, K. Chanda, and D. C. Edelstein ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, (5), D33 (2010).
- 2) P. R. Gadkari, A. P. Warren, R. M. Todi, R. V. Petrova, K. R. Coffey ; *J. Vacuum. Sci. Technol. A*, **23**, 1152 (2005).
- 3) W. T. Lim, C. H. Lee ; *Thin Solid Films*, **353**, 12 (1999).
- 4) L. Wu, F. E. Talke ; *Microsyst. Technol.*, **17**, 1109 (2011).
- 5) Y. Huai, J. Zhang, G. W. Anderson, P. Rana, S. Funada, C-Y. Hung, M. Zhao, S. Tran ; *J. Appl. Phys.*, **85**, 5528 (1999).
- 6) T. N. Arunagiri, Y. Zhang, O. Chyan, M. El-Bouanani, M. J. Kim, C. Y. Wu, L. C. Chen ; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 083104 (2005).
- 7) O. Chyan, T. N. Arunagiri, T. Ponnuswamy ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C347 (2003).
- 8) B. H. Choi, Y. H. Lim, J. H. Lee, B. K. Kim, H-N. Lee, H. K. Lee ; *Microelectronic Engineering*, **87**, 1391 (2010).
- 9) C-K. Hu, J. Kelly, H. Huang, K. Motoyama, H. Shobha, Y. Ostrovski, J. H-C. Chen, R. Patlolla, B. Peethala, P. Adusumilli, T. Spooner, R. Quon, L. M. Gignac, C. Breslin, G. Lian, M. Ali, J. Benedict, X. S. Lin, S. Smith, V. Kamineni, X. Zhang, F. Mont, S. Siddiqui, F. Baumann ; Proc. of 2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS), 4F1.1-1.6 (2018).
- 10) S. H. Hsieh, W. J. Chen, C. M. Chien ; *Nanomaterials*, **5**, (4), 1840 (2015).
- 11) C-K. Hu ; Proc. 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference, p.1 (2017).
- 12) J. M. Purswani, D. Gall ; *Thin Solid Films*, **516**, 465 (2007).
- 13) D. Gall ; *J. Appl. Phys.*, **119**, 085101 (2016).
- 14) S-H. Kim, H. T. Kim, S-S. Yim, D-J. Lee, K-S. Kim, H-M. Kim, K-B. Kim, H. Sohn ; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, H589 (2008).
- 15) S-H. Choi, T. Cheon, S-H. Kim, D-H. Kang, G-S. Park, S. Kim ; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D351 (2011).
- 16) Y. S. Chan, M. L. Chou ; *J. Appl. Phys.*, **69**, 7848 (1991).
- 17) J-Y. Chen, S-L. Huang, P-W. Wu, P. Lin ; *Thin Solid Films*, **529**, 426 (2011).
- 18) J-Y. Chen, Y. C. Hsieh, L-Y. Wang, P-W. Wu ; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D463 (2011).
- 19) P. Scherrer ; *Göttinger Nach- richten Math. Phys.*, **2**, 98 (1918).
- 20) K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei, J. Chen ; *Cryst. Res. Technol.*, **53**, (2), 1700157 (2018).
- 21) X. M. Yang, Z. W. Zhong, E. M. Diallo, Z. H. Wang, W. S. Yue ; *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **26**, 25, (2014).
- 22) I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, (10), 2323 (1985).
- 23) X. Wei, D. K. Roper ; *J. Electrochem. Soc.*, **161**, (5), D235 (2014).
- 24) J. J. Kim, S-K. Kim ; *Appl. Surf. Sci.*, **183**, (3-4), 311 (2001).
- 25) W. K. Han, G. H. Hwang, S. J. Hong, S. S. Kim, C. S. Yoon, N. J. Kwak, J. S. Yeon, S. G. Kang ; *Microelectron. Eng.*, **86** (3), 374 (2009).
- 26) K. H. Kim, T. Lim, K. J. Park, H. C. Koo, M. J. Kim, J. J. Kim ; *Electrochim. Acta.*, **151**, 249 (2015).
- 27) H. T. Ng, S. F. Y. Li, L. Chan, F. C. Loh, K. L. Tan ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, (9), 3301 (1998).
- 28) S. P. Chong, Y. C. Ee, Z. Chen, S. B. Law ; *Surf. Coat. Technol.*, **198**, (1-3), 287 (2005).
- 29) N. Kulyk, S. Cherevko, C-H. Chung ; *Electrochimica Acta.*, **59**, 179 (2012).
- 30) H. D. Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, G. C. Wang ; *Thin Solid Films*, **384**, (1), 151 (2001).
- 31) K. Fuchs ; *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **34**, (1), 100 (1938).
- 32) E. H. Sondheimer ; *Adv. Phys.*, **50**, (6), 499 (2001).
- 33) S. S. Djokić ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, (7), 2358 (1997).
- 34) M. Hayes, M. A. Jenkins, J. Woodruff, D. F. Moser, C. L. Dezelah, J. F. Conley Jr. ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **39**, (5), 052402 (2021).
- 35) J. Kelly, V. Kamineni, X. Lin, A. Pacquette, M. Hopstaken, Y. Liang, H. Amanapu, B. Peethala, L. Jiang, H. Shobha, M. Raymond, B. Haran ; *J. Electrochem. Soc.*, **166**, (1), D3100 (2018).
- 36) I. Zhitomirsky, L. Gal-Or ; *Mater. Lett.*, **31**, (1-2), 155 (1997).
- 37) S. Y. Li, J. A. Rodriguez, J. Hrbek, H. H. Huang, G. Q. Xu ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1692 (1997).
- 38) K. Barmak, A. Gungor, C. Cabral Jr., J. M. E. Harper ; *J. Appl. Phys.*, **94**, (3), 1605 (2003).
- 39) N. Fukumuro, Y. Fukai, H. Sugimoto, Y. Ishii, H. Saitoh, S. Yae ; *J. Alloys and Compounds*, **825**, 153830 (2020).
- 40) I. Koiwa, K. Deguchi, Y. Haijima, N. Hirashita, K. Maejima ; *Surf. Eng.*, **28**, (9), 674 (2012).
- 41) R. Saida, T. Shimizu, T. Ito, S. Shingubara ; *J. Electronic Materials*, **52**, 6690 (2023).