

글리콜 용매 기반 저온 치환 은도금법으로 형성시킨 동박막 상 극박 두께 Ag 도금층

김지환¹ · 조영학² · 이종현^{1,†}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과, ²서울과학기술대학교 기계시스템디자인공학과

Fabrication of a Ultrathin Ag Film on a Thin Cu Film by Low-Temperature Immersion Plating in an Glycol-Based Solution

Ji Hwan Kim¹, Young Hak Cho² and Jong-Hyun Lee^{1,†}

¹Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

²Department of Mechanical System Design Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(2014년 5월 16일 접수: 2014년 6월 12일 수정: 2014년 6월 27일 게재확정)

초 록: Citric acid 함유 diethylene glycol 용매 기반 용액의 치환 은도금 특성을 분석하기 위하여 Cu 박막 시편을 사용한 상온~50°C 온도 범위에서의 도금을 실시하였다. 사용된 Cu 박막 시편은 스퍼터링된 Cu를 과에칭하여 다수의 핀홀이 형성된 상태로 사용하였다. 도금을 40°C에서 실시한 경우 갈바닉 치환 반응이 주로 발휘되면서 5분간의 도금 후에는 Cu 표면의 핀홀들이 완전히 Ag로 채워지고 Cu 표면도 전면적으로 Ag로 도금된 결과를 관찰할 수 있어 가장 우수한 Ag 도금 특성을 얻을 수 있었다. 이후 도금 시간을 30분까지 증가시키게 되면 용액 내 환원 반응을 통한 입자들의 증착이 진행되면서 Ag 도금부의 요철이 점차 심해지는 현상이 관찰되었다. 전면적이 Ag로 도금된 Cu 시편의 대기 중 고온 내산화 특성을 평가한 결과 Ag가 도금되지 않은 Cu 시편에 비해 약 50°C 정도가 높은 온도에서 산화 거동이 관찰되어 향상된 내산화 특성을 확인할 수 있었다.

Abstract: To investigate the plating properties of a diethylene glycol-based Ag immersion plating solution containing citric acid, silver immersion plating was performed in a range from room temperature to 50°C using sputtered Cu specimens. The used Cu specimens possessed surface structure with large numbers of pinholes which were created with over-acid etching. The Ag immersion plating performed at 40°C exhibited that the pinholes and copper surface were completely filled with Ag just after 5 min mainly due to galvanic displacement reaction, indicating the best plating properties. Subsequently, the surface morphology of Ag-coated Cu became rougher as the plating time increased to 30 min because of the deposition of silver nanoparticles created by chemical reduction in the solution. The specimen that its overall surface was covered with silver indicated the start of oxidation at temperature higher than around 50°C in air as compared with pure Cu, indicating enhanced anti-oxidation properties.

Keywords: immersion Ag, Ag-coated Cu, diethylene glycol, anti-oxidation, galvanic displacement

1. 서 론

치환(immersion) 은(Ag)도금은 장기 방치 시 전기화학적 이동(electrochemical migration) 및 수지상(dendrite) 조직 형성과 표면 변색(tarnish) 등의 문제가 보고되었으나, 타 표면처리 공정 대비 월등한 공정속도와 미세 피치(pitch) 대응 가능성의 장점으로 인해 미래의 표면처리 공정법으로 지속적으로 연구되고 있다.¹⁻⁵⁾ 또한 치환 은도

금층은 치환 주석(Sn)도금층보다 고온 내산성이 우수하여 고온 노출 시에도 솔더링 특성이 크게 떨어지지 않아 장기 신뢰성이 우수한 표면처리로 고려되고 있다.^{6,7)}

더군다나 최근 들어서는 기존의 도전 페이스트용 순수 Ag 필러(filler)를 대체하기 위한 저가격 도전 필러 소재로 Ag 코팅 Cu(Ag-coated Cu) 분말에 대한 관심이 급속도로 증가하고 있는데, 이 분말의 Ag 도금 공정으로 치환 은도금이 크게 주목받고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이에 따라 기존의

[†]Corresponding author
E-mail: pljh@snut.ac.kr

© 2014, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

치환 은도금이 증류수 또는 에탄올 기반으로 진행된 것에 비해,¹⁻⁵⁾ Cu 코어(core) 분말의 제조가 폴리올(polyol) 용매 기반으로 진행될 수도 있음을 고려할 때 폴리올 용매 기반의 치환 은도금 연구도 필요한 상황이 전개되었다. 따라서 본 연구에서는 폴리올 용매 기반의 치환 은도금액을 제조하여 공정 온도를 주요 변수로 설정하면서 치환 은도금의 추이를 관찰하고자 하였다. 또한 가장 효과적인 치환 은도금 시편에 대해서는 순수 Cu 대비 고온 내산화 특성을 비교, 평가하여 향후 이루어질 Ag 도금 Cu 분말의 내산화 특성을 예측하기 위한 사전 연구를 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1. 치환 은도금 공정

치환 은도금을 실시할 Cu 시편은 Si 웨이퍼 위에 50 nm 두께의 Ti와 500 nm 두께의 Cu를 연속 스퍼터링(sputtering)하여 준비하였다. 이후 각 시편은 10 mm×10 mm의 크기로 절단하였다.

치환 은도금 용액은 100 ml의 diethylene glycol(DEG, (HOCH₂CH₂)₂O, 99%, Sigma-Aldrich)에 0.1 g의 silver nitrate(AgNO₃, 99.9%, Kojima Chemicals)와 1 g의 citric acid(HOC(COOH)(CH₂COOH)₂, >99.5%, Sigma-Aldrich)을 완전히 용해시켜 준비하였다. 치환 은도금 전 Cu 시편은 10 vol.% 황산(H₂SO₄, 95%, Samchun Pure Chemical)-90 vol.% 메탄올(99.8%, Duksan Pure Chemicals) 혼합 용액을 사용하여 1분간의 산세 처리를 통해 표면 산화층을 제거한 후, 즉시 증류수로 세척하였다.

치환 은도금에서 도금액의 온도 효과를 관찰하기 위하여 상온~50°C의 온도 범위에서 도금을 실시하였다. 이때 용액의 가열에는 핫플레이트(hot plate)를 사용하였다.

2.2. Ag 도금층의 관찰 및 Ag 도금된 Cu의 내산화 특성 분석

제조된 Ag 도금층의 미세조직은 전계방출(field emission) 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, VEGA3, TESCAN)으로 관찰하였다. 또한 특정 온도에서 형성시킨 도금층은 상온 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, X'pert MPD, Philips) 측정으로 분석하였다.

Ag 도금된 Cu 시편의 내산화성을 평가하기 위하여 50~300°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 in-situ 고온 XRD(D/MAX 2200V/PC, Rigaku Co.) 측정을 실시하였다. 이때 승온속도는 5°C/min이었고, 각 온도에서 5분 유지 후 XRD 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도금 온도 및 시간에 따른 Ag 도금층의 변화

Fig. 1은 황산-메탄올 혼합 용액을 사용한 산세 처리 후에 관찰한 Cu 표면부의 SEM 이미지를 보여준다. 산세

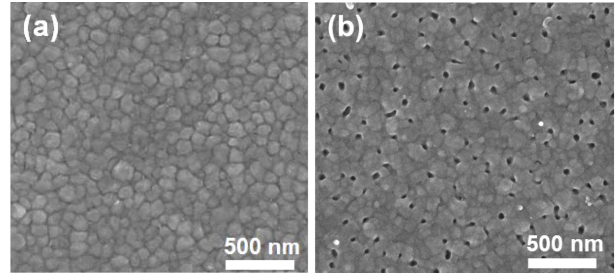


Fig. 1. SEM images of Cu surfaces (a) before and (b) after etching.

처리 전의 Cu 층은 스퍼터링 공정에 의한 전형적인 주상정 조직(columnar structure)을 나타낸 반면에, 산세 처리 후의 Cu 층은 주상정 계면의 결정립계를 중심으로 다수의 핀홀(pinhole)이 형성되었음을 관찰할 수 있다. 즉, 사용한 황산-메탄올 혼합 용액의 높은 산성도에 의한 Cu의 과에칭(over-etching)은 Cu 표면에 많은 핀홀을 형성시킴으로써 Cu 필름층의 표면을 Cu 입자의 소결체 구조로 변화시켰는데, 이러한 상태는 Ag 도금 Cu 분말의 제조를 위한 치환 은도금의 추이 관찰 선행 연구 목적의 시편 상태로 매우 적절하다.

Fig. 2는 상온 도금 조건에서 도금 시간에 따른 Ag 도금층의 형성 추이를 보여주는 SEM 이미지이다. 치환 은도금을 상온에서 실시한 경우 3분간의 도금 공정 후부터 부분적 영역에서 핀홀들이 메워졌으며, 도금 시간이 증가함에 따라 핀홀들이 점차 사라지는 거동을 보였으나, 30분의 도금 시간 후에도 핀홀들의 완전한 제거는 관찰되지 않았다. 그러나 핀홀들이 점차 사라지는 거동은 Ag가 도금되고 있음을 보여주는 간접적인 증거이다. 한편 이와 동시에 10분의 도금 시간에서부터는 시편 표면에서 미세한 분말 형상의 조직이 관찰되었는데, 이 조직은 도

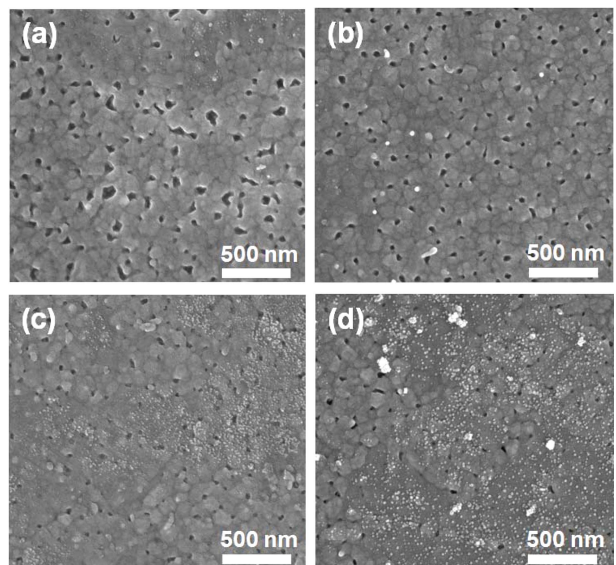


Fig. 2. SEM images of Ag plated Cu surfaces prepared with different plating times at room temperature: (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 30 min.

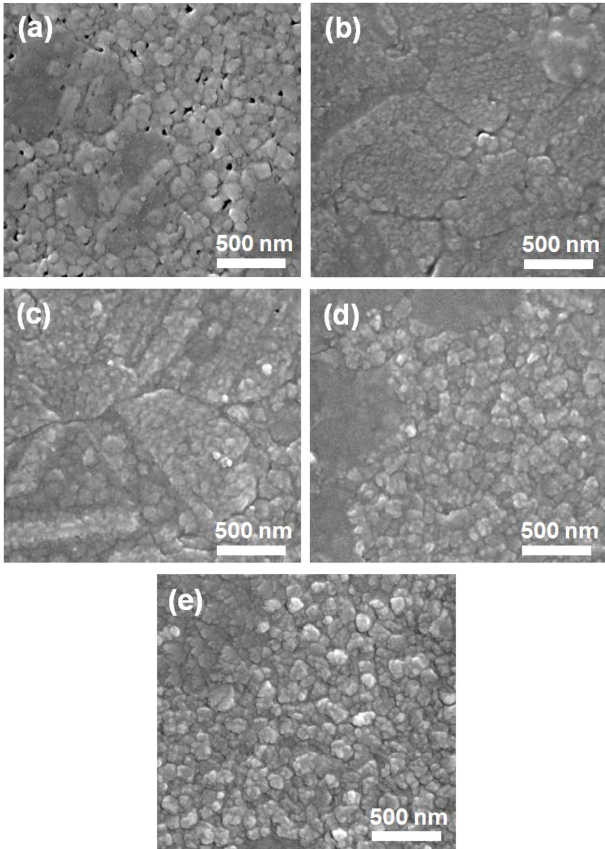


Fig. 3. SEM images of Ag plated Cu surfaces prepared with different plating times at 40°C: (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min, and (e) 30 min.

금 시간이 증가함에 따라 점차 조대한 분말 형상으로 전이되는 거동이 관찰되었다. 상온 도금 조건에서는 약 8분의 도금 시점에서부터 시각적으로 Ag 도금층의 색상을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 40°C 도금 조건에서 도금 시간에 따른 Ag 도금층의 형성 추이를 보여주는 SEM 이미지이다. 치환 은도금을 40°C에서 실시한 경우는 3분간의 도금 후부터 부분적 영역에서 핀홀들이 채워지는 결과가 관찰되었으며, 5분간의 도금 후에는 Cu 표면의 핀홀들이 완전히 Ag로 채워지고 Cu 표면도 Ag로 확연하게 도금된 결과를 관찰할 수 있었다. 즉, Ag 도금을 5분간 실시한 시편의 표면 조직은 산세 처리된 초기 Cu 표면과는 완전히 다른 것으로 관찰되어 Ag 도금이 효과적으로 진행되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 통해 상온 도금 조건에 비해 40°C 도금 조건에서 Ag의 도금 속도가 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 그 결과 40°C 도금 조건에서는 약 1분의 도금 시점에서부터 시각적으로 Ag 도금층의 색상을 확인할 수 있었다. 이후 Ag 도금층의 미세조직은 도금 시간이 증가함에 따라 점차 요철이 심한 결정립 형태로 전이됨을 관찰할 수 있었는데, 이는 도금 시간의 증가에 따라 Ag 도금의 반응기구가 변화됨을 의미한다.

Fig. 4는 50°C 도금 조건에서 도금 시간에 따른 Ag 도

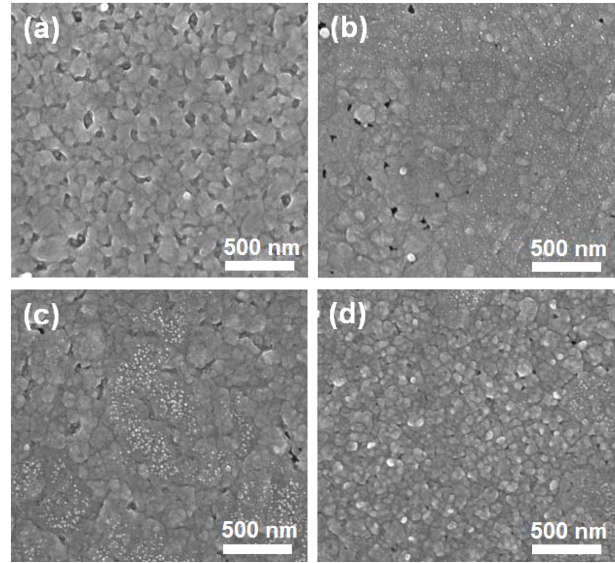


Fig. 4. SEM images of Ag plated Cu surfaces prepared with different plating times at 50°C: (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 20 min, and (d) 30 min.

금층의 형성 추이를 보여주는 SEM 이미지이다. 3분간 도금한 시편의 경우 앞서 상온 및 40°C에서 도금한 시편에 비해 핀홀이 전체적으로 메워진 결과가 관찰되었으나, 핀홀 자국이 국부적으로 관찰되어 핀홀이 완전히 채워진 결과는 관찰되지 않았다. 그러나 도금 시간을 5분으로 늘릴 경우 거의 대부분의 핀홀들이 Ag로 채워지고 대부분의 Cu 표면도 Ag로 도금된 결과를 관찰할 수 있었다. 또한 5분의 도금 시편에서는 시편 표면에서 미세한 분말 형태의 조직이 관찰되었으며, 이 조직은 이후 도금 시간이 증가함에 따라 점차 조대한 분말 형상으로 전이되는 결과가 관찰되었다. 20분간 도금한 시편의 경우 도금층의 미세조직상 변화가 눈에 띄게 관찰되지는 않았으나, 핀홀의 개수는 더욱 감소된 결과를 관찰할 수 있었다. 그러나 30분간 도금한 시편에서는 완전히 다른 미세조직의 도금층이 관찰되고 핀홀도 거의 존재하지 않아 이 시간동안 Ag 도금층의 두께가 눈에 띄게 증가했음을 간접적으로 관찰할 수 있었다. 결과적으로 50°C 도금 조건에서는 약 5분의 도금 시점에서부터 시각적으로 Ag 도금층의 색상을 확인할 수 있었다. 그러나 50°C 도금 시편의 경우는 40°C 도금 시편에 비해 핀홀 채움 특성은 떨어지는 것으로 분석되었다.

기 치환 은도금 공정에서 생성된 도금층이 Ag 인지를 확인하기 위하여 각 온도별로 제조된 도금 시편들을 XRD 분석하였다. Fig. 5는 상기 각 온도별로 30분간 치환 도금한 시편의 XRD 측정 결과를 나타낸다. 그 결과 40~50°C의 온도 조건에서는 순수 Ag 상이 도금되었음을 확인할 수 있었는데, 40°C의 시편에서 측정된 Ag 주피크(main peak)의 세기(intensity)가 50°C 시편에서 측정된 Ag 주피크의 세기보다 확연히 큰 것으로 관찰되어 본 치환 은도금 공정에서는 40°C의 공정 조건이 50°C의 공정 조

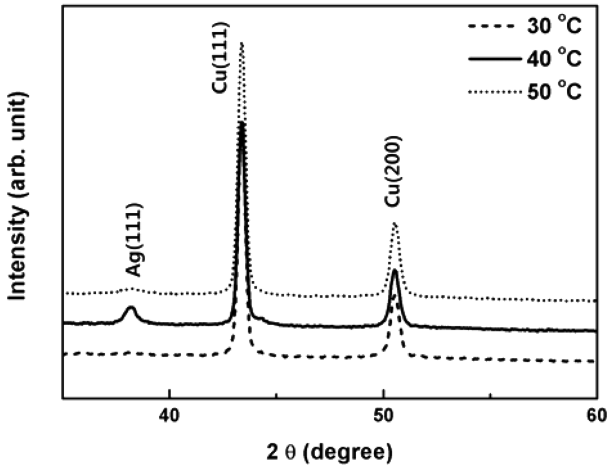


Fig. 5. XRD results of Cu specimens with immersion-plated Ag at different temperatures.

건보다 우수한 공정 특성을 나타냄을 다시 한번 확인할 수 있었다. 또한 상온 공정 온도 시편의 경우 Ag 주피크가 거의 관찰되지 않아 Fig. 2(d)에서 관찰되는 도금층의 두께는 수~수십 nm 수준으로 매우 얇은 상황임을 알 수 있었다.

이상의 관찰로부터 citric acid를 함유한 DEG 용매 기반 치환 온도금의 과정을 모식도로 나타내면 Fig. 6과 같다. 원래의 Cu 시편(1 단계)을 산세처리 하면 표면 요철 및 핀홀이 발달된 Cu 시편(2 단계)이 제조되고, 이후 Ag 도금은 Cu 표면의 국부적 영역에서 시작(3 단계)되어 결국 Cu의 전체 표면을 덮게 된다(4 단계). 따라서 Fig. 6의 3과 4 단계는 치환 온도금의 초기 반응 단계에 해당되며, 이때의 주요 반응 기구는 Cu와 Ag의 전기화학적 산화-환원 포텐셜(redox potential) 차이에 기인한 갈바닉 치환(galvanic displacement) 반응이 될 것이다. 3 단계와 같은 국부적 Ag 도금 상태를 균일한 도금 상태로 효과적으로 전환시키기 위해서는 추가적으로 도금액에 적절한 착화

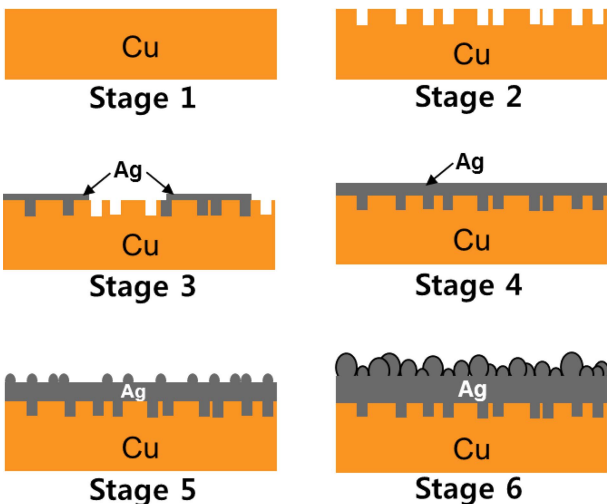


Fig. 6. Schematic images indicating stages of Ag immersion plating.

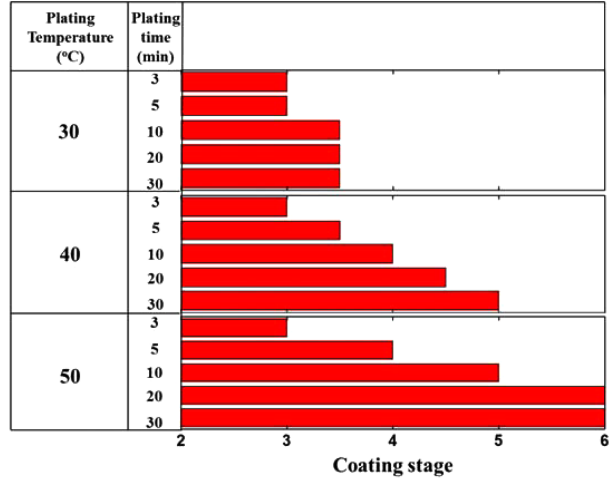


Fig. 7. Stages of Ag plating prepared as a function of time at different temperatures.

제(complexing agent)의 첨가가 요구된다. 이 경우 착화제는 금속 이온의 방출속도를 제어하여 균일한 도금이 일어날 수 있는 환경을 조성하는 역할을 한다.¹¹⁾ 이후 Ag 도금된 Cu 표면은 주변 용액으로부터 Ag를 공급받아 미세조직적으로 표면 요철을 향상시키는 방향으로 도금층이 성장하는 현상(5 단계)이 관찰되었는데, 이때 Ag의 공급은 갈바닉 치환 반응이 아닌 열에너지 공급에 의한 용액 내 Ag 이온들의 환원 반응(이하 chemical reduction으로 명명 예정)에 기인한 것으로 예측할 수 있다. 단지 Ag 이온들의 환원에 의한 Ag 클러스터(cluster) 또는 핵(nucleus)의 생성은 에너지 장벽이 상대적으로 낮은 불균일 생성으로 진행될 것으로 예상되어 도금 시간 증가에 따른 Ag 도금층에서의 표면 요철 증가 추이를 예측할 수 있었다. 즉, 원자들의 확산 거동이 충분치 않은 상온~50 °C의 온도 조건에서 불균일 핵생성 효과가 지속될수록 Ag 도금층의 요철은 더욱 증가(6 단계)될 것으로 예측된다.

이상의 관찰로부터 각 온도별로 시간에 따른 도금 단계의 정도를 그래프로 표현하면 Fig. 7과 같다. 상온 도금 시편의 경우 3분간의 도금 후부터 Fig. 6 기준으로 3단계의 도금이 진행되나, 이후 도금 시간의 증가에도 불구하고 그 변화가 미진하여 30분까지의 도금 시간에도 4단계 수준까지의 진화가 관찰되었다. 요컨대 상온 도금 조건에서는 원활한 전면적 Ag 도금을 관찰할 수 없었다. 그러나 도금 온도를 40°C로 증가시킬 경우 3분간의 도금에서부터 3단계의 도금이 진행되었고, 이후 도금 시간의 증가에 따라 Ag 도금이 빠르게 진행되면서 5분 도금 시는 4 단계, 10분 도금 시는 5 단계, 20분 도금 시는 6단계의 도금 수준으로 Ag 도금층이 진화되는 거동을 관찰할 수 있었다. 마지막으로 도금 온도를 50°C로 증가시킬 경우도 3분간의 도금에서부터 3단계 수준의 도금이 진행된 후, 도금 시간이 증가함에 따라 Ag 도금이 계속 진행되는 거동이 관찰되었다. 단지 Ag 도금층의 진화 속도가

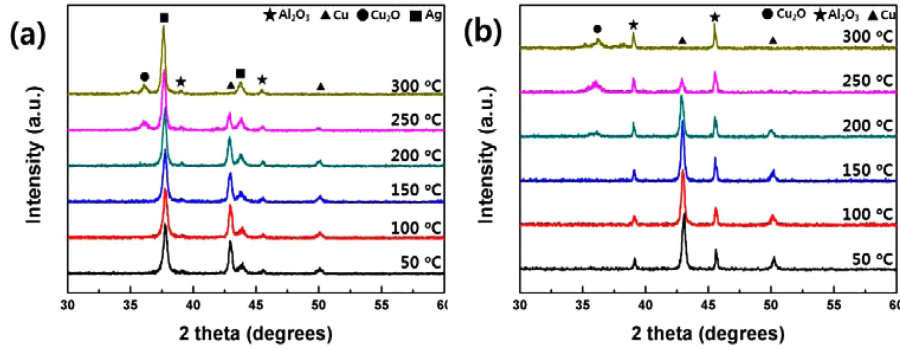


Fig. 8. In situ XRD results measured under heat-treatment from 50°C to 300°C: (a) Cu film plated with Ag at 40°C for 30 min and (b) sputtered Cu film.

40°C에 비해서는 크게 감소되어 10분 도금 시는 4 단계, 30분 도금 시는 5 단계의 도금 수준으로만 Ag 도금이 진화되는 거동이 관찰되었다. 갈바닉 치환 반응과 chemical reduction은 모두 온도 증가에 의해 그 반응 속도가 증가하는 것이 일반적이다.¹²⁻¹³⁾ 그러나 본 실험에서는 40°C의 공정 온도에서 도금 속도가 정점을 찍은 후 50°C의 공정 온도에서는 오히려 도금 속도가 감소하는 경향이 관찰되었는데, 이는 제조 도금 용액의 온도 안정성과 연관된 현상 때문으로 분석되었다. 즉, 본 citric acid가 함유된 DEG 용매 기반 Ag 도금액이 50°C 수준으로 가열될 경우 원래의 투명 용액이 불투명한 주황색을 걸쳐 더욱 불투명한 회색 용액으로 지속적으로 변화되었는데, 이는 가열 중 Ag 이온들의 환원 반응이 눈에 띄게 그리고 지속적으로 진행되면서 균일 핵생성에 의한 용액 내 Ag 나노입자의 생성 현상이 일어나기 때문으로 분석되었다. 이러한 Ag 입자의 생성 반응은 용액 내에서 실질적으로 Ag 도금에 참여할 수 있는 Ag 이온의 숫자를 급격히 감소시키기 때문에 Ag 도금층의 진화 속도를 감소시키는 원인으로 작용하게 될 것이다. Fig. 2와 Fig. 4 등에서 관찰된 시편 표면의 미세한 분말 형상 조직 역시 의도하지 않은 균일 핵생성 환원 반응에 의한 Ag 나노입자의 생성 결과로 판단된다. 이와 같은 부반응을 억제시키기 위해서는 도금 용액 내로의 적절한 안정화제(stabilizer)의 첨가가 요구된다.¹⁴⁾

3.2. Ag 도금된 Cu 층의 내산화 특성

Fig. 8(a)는 40°C의 공정 온도에서 30분간 Ag 도금한 Cu 시편의 대기 중 온도별 내산화 특성을 보여주는 XRD 결과이다. 내산화 특성의 비교를 위해 Ag를 도금하지 않은 순수 Cu 시편의 온도별 내산화 특성(Fig. 8b)도 동시에 제시하였다. Fig. 8에서 Cu₂O 상의 생성 추이를 면밀히 관찰해 보면, Ag가 도금한 Cu 시편의 경우 250°C에서 확인한 Cu₂O 상의 생성을 확인할 수 있어 대기 조건에서는 200~250°C의 온도 범위에서 급격한 Cu의 산화반응이 일어나는 것이 포착되었다. 반면 Ag가 도금되지 않은 순수 Cu의 경우는 200°C부터 확인한 Cu₂O 상의 생성을 확인할 수 있어 150~200°C의 온도 범위에서 확인한 Cu의 산

화반응이 일어나는 것이 포착되었다. 따라서 Ag를 도금한 Cu 시편의 경우 순수 Cu의 경우보다 약 50°C가 높은 내산화 특성을 나타내는 것으로 분석되었다. Fig. 8에서 관찰되는 Al₂O₃ 상은 시편 홀더(holder) 성분이 검출된 것으로 샘플에서 관찰되는 상들의 상대적인 세기(intensity)에 의해 상대적으로 그 세기가 크게 변하는 결과가 관찰되었다.

4. 결 론

다수의 핀홀이 형성된 Cu 박막 시편을 사용하여 citric acid 함유 DEG 용매 기반 치환 은도금을 상온에서 50°C의 온도 범위에서 실시하였다. 치환 은도금을 40°C에서 실시한 경우 초기에 갈바닉 치환 반응이 주로 진행되면서 약 5분간의 도금 후에는 Cu 표면의 핀홀들이 완전히 Ag로 채워지고 Cu 표면도 전면적으로 Ag로 도금된 결과가 관찰되었는데, 이는 본 실험에서 가장 우수한 Ag 도금 특성을 나타내었다. 이후 도금 시간을 30분까지 증가시키게 되면 환원 반응을 통한 불균일 핵생성으로 Ag 입자들의 도금층에 증착되는 거동이 관찰되었는데, 이는 Ag 도금층의 요철을 점차 심화시키는 원인으로 분석되었다. 반면 치환 은도금을 상온에서 실시한 경우에는 30분의 도금 시간 후에도 핀홀들의 완전한 제거가 관찰되지 않았고, 50°C 도금 조건에서는 Ag 이온들의 용액 내 균일 핵생성으로 도금에 참여할 수 있는 Ag 이온들의 양이 감소하면서 도금 반응이 감소하는 결과가 관찰되었다. 40°C 도금 조건의 우수한 도금 특성은 XRD를 통한 간접적인 분석을 통해서도 확인되었다. 전면적이 Ag로 도금된 Cu 시편의 대기 중 고온 내산화성을 평가한 결과 Ag가 도금되지 않은 Cu 시편에 비해 약 50°C 정도가 높은 온도에서 산화가 시작되는 것으로 관찰되어 향상된 내산화 특성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원

으로 수행되었습니다.

References

1. V. Kudryk, D. A. Corrigan and W. W. Liang, *Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing*, AIME, New York (1987).
2. E. Korczynski, "Interconnect", *Solid State Technol.*, 41(3), 49 (1998).
3. S. Hirsch and C. Rosenstein, "Immersion Plating", *Met. Finish.*, 94(1A), 409 (1996).
4. S. Shimizu and K. Ohkubo, "Immersion Silver Plating", *Surf. Technol.*, 53(1), 34 (2002).
5. Z. Wei, D. Tang and T. O'Keefe, "Nano-Structured Silver Coating on Copper Prepared in an Ethanol-Based Solution", *China Particuology*, 3(5), 271 (2005).
6. M. Arra, D. Shangguan, D. Xie, J. Sundelin, T. Lepisto and E. Ristolainen, "Study of Immersion Silver and Tin PCB Surfaces in Lead-Free Solder Applications", *J. Electron Mater.*, 33(9), 977 (2004).
7. J. -H. Lee, N. Kang and K. Lee, "Effects of Nano-Sized Diamond on Wettability and Interfacial Reaction for Immersion Sn Plating", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(3), 59 (2010).
8. H. Jiang, K. S. Moon, C. P. Wong, "Synthesis of Ag-Cu Alloy Nanoparticles for Lead-Free Interconnect Materials", *Proc. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, Irvine, 173, IEEE, (2005).
9. A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat, D. Zitoun, "Ag Dewetting in Cu@Ag Monodisperse Core-Shell Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 117(6), 2093 (2013).
10. M. Grouchko, A. Kamyshny and S. Magdassi, "Formation of Air-Stable Copper-Silver Core-Shell Nanoparticles for Inkjet Printing", *J. Mater. Chem.*, 19(19), 3057 (2009).
11. I. Baskaran, T. S. N. Narayanan and A. Stephen, "Effect of Accelerators and Stabilizers on the Formation and Characteristics of Electroless Ni-P Deposits", *Mater. Chem. Phys.*, 99(1), 117 (2006).
12. D. A. Brevnov, T. S. Olson, G. P. Lopez and P. Atanassov, "Electroless Deposition of Silver by Galvanic Displacement on Aluminum Alloyed with Copper", *J. Phys. Chem. B*, 108(45), 17531 (2004).
13. C. Xu, G. Wu, Z. Liu, D. Wu, T. T. Meek and Q. Han, "Preparation of Copper Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Electroless Plating Method", *Mater. Res. Bull.*, 39(10), 1499 (2004).
14. L. N. Schoenberg, "The Use of Organic Additives to Stabilize and Enhance the Deposition Rate of Electroless Copper Plating", *J. Electrochem. Soc.*, 119(11), 1491 (1972).