

## B와 W의 함량이 무전해 Co 합금 박막의 경도에 미치는 영향 연구

임태호<sup>†</sup> · 김재정<sup>\*†</sup>

송실대학교 화학공학과  
06978 서울특별시 동작구 상도로 369  
\*서울대학교 화학공정신기술연구소  
08826 서울 관악구 관악로 1

(2018년 9월 3일 접수, 2018년 9월 21일 수정본 접수, 2018년 10월 4일 채택)

## Effect of B and W Contents on Hardness of Electroless Co Alloy Thin Films

Taeho Lim<sup>†</sup> and Jae Jeong Kim<sup>\*†</sup>

Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul, 06978, Korea

\*Institute of Chemical Process, Seoul National University, 1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

(Received 3 September 2018; Received in revised form 21 September 2018; accepted 4 October 2018)

### 요 약

본 연구에서는 Co-B, Co-W-B 합금 박막 형성을 위한 무전해 전착법을 고안하고, 이를 통해 형성한 합금 박막의 B와 W의 함량이 박막의 경도에 미치는 영향을 살펴보았다. 무전해 전착을 통해 무정형 상태의 Co 합금 박막을 성공적으로 형성할 수 있었으며, 환원제인 dimethylamine borane과 W의 원료인 sodium tungstate dihydrate의 농도를 조절함으로써 Co 합금 박막 내 혼합되는 B와 W의 함량을 조절하였다. 이를 통해 Co 합금 박막 내 전위(dislocation)의 전파(propagation)를 억제하는 B와 W의 함량이 증가할수록 박막의 경도가 증가함을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 무전해 전착 시 포기(aeration)를 수행하지 않을 경우에 포기를 수행한 경우보다 Co 합금 박막 내 B와 W의 함량을 대폭 증가시킬 수 있었고 최종적으로 Co-W-B 합금 박막의 경도를 8.9 ( $\pm 0.3$ ) GPa까지 향상시켰다.

**Abstract** – In this study, the electroless deposition of Co-B and Co-W-B alloy thin films was developed and the effect of B and W contents on the hardness of the alloy thin films were investigated. An amorphous Co alloy film was successfully formed by electroless deposition and the contents of B and W in the film were controlled by varying the concentrations of dimethylamine borane and sodium tungstate dihydrate, which were used as a reducing agent and W source, respectively. The hardness of the thin films increased as the contents of B and W were increased because B and W act as impurities suppressing the propagation of dislocation in a film. In addition, it was found that the content of B and W in the Co alloy films can be increased significantly when aeration is not performed. Finally, the hardness of Co-W-B alloy thin film was improved up to 8.9 ( $\pm 0.3$ ) GPa.

Key words: Electroless, Cobalt, Hardness, Boron, Tungsten

### 1. 서 론

산업에서는 제품의 내마모성, 내부식성을 향상시키기 위해 다양한 방법을 이용하고 있다. 그 중 가장 간편하고 널리 이용되는 것이 내마모성, 내부식성이 강한 금속을 제품 위에 코팅하는 방법으로, 마찰계수가 작고 경도가 높은 Cr을 재료로 이용하는 경우가 많다[1]. 하지만 유독성 물질인 Cr의 사용은 환경적으로 제약이 많은 실정이

다. 따라서 최근 들어 Cr을 대체할 Ni 합금 계열이 가장 널리 연구되고 있으며, 주로 전해/무전해 전착(electro-/electroless deposition)을 이용하여 그 막을 형성하고 있다[2-4]. 특히 무전해 전착은 외부의 전기적 에너지가 아닌 용액 상의 환원제를 이용하여 금속 이온(ion)을 환원시키는 방법으로, 표면에 촉매만 형성되어 있으면 도체/부도체에 관계없이 어떤 기판에도 전착이 가능하다는 장점이 있다. Ni 무전해 전착으로 Ni-P 또는 Ni-B 등의 2원계 합금이나 W, Mo 등의 난용금속(refractory metals)을 추가로 첨가해 3원계 합금을 형성시키는 등 다양한 종류의 Ni 합금 박막을 형성할 수 있다[3-7]. 이 때 박막을 구성하는 원소인 B, P, W 등은 박막 속에 혼합되어 경도, 결정성 등 박막의 성질을 변형시키는 데에 큰 역할을 하는데, 이와 같은 물질의 함량을 시약의 종류와 농도로 간단히 조절할 수 있다. 예를 들어, P

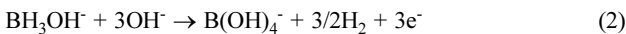
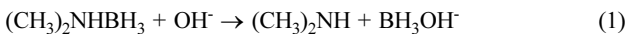
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: taeholim@ssu.ac.kr, jkimm@snu.ac.kr

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.

원소를 포함하고 있는 sodium hypophosphite 계열의 환원제를 사용하면 P가, B 원소를 포함하고 있는 DMAB (dimethylamine borane) 또는 sodium borohydride 계열의 환원제를 사용하면 B가 박막 안에 균일하게 혼합된다[8,9].

Ni (0.638 GPa)보다 상대적으로 경도가 강한 Co (1.043 GPa)도 무전해 전착을 통해서 자성 물질을 형성하거나, Ni과 함께 내마모성을 향상시키는 데에 많은 연구가 이루어지고 있다[10-13]. 최근에는 반도체 배선 공정에서 차세대 배선 재료로도 주목받고 있다[8,9,14-16]. Co 무전해 전착 또한 Ni과 마찬가지로 환원제의 종류에 따라 박막에 B, P 등을 혼합할 수 있으며, 난용금속도 함께 포함시킬 수 있다. 하지만 Co 무전해 전착에 많은 연구가 이루어지고 있음에도 불구하고, 대부분의 연구는 Co 합금 박막의 내부식성에 집중되어 있으며, 무전해 Co 박막 내 혼합되는 물질의 성분 또는 조성에 따른 박막의 물리적 경도에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Co와 함께 상대적으로 경도가 강한 B (49 GPa)과 W (3.430 GPa)을 박막에 혼합시켜 Co-B 또는 Co-W-B 합금 박막의 경도 변화를 살펴보고자 한다. 이를 위하여 DMAB를 환원제로 사용하였으며, 무전해 전착 중 전착되는 표면에서의 DMAB의 산화 반응(식 1, 2)과 Co의 환원반응(식 3)은 다음과 같다[17].



## 2. 실험 방법

Co 무전해 전착에 사용한 기판은 Cu (80 nm, PVD; physical vapor deposition) / Ta (15 nm, PVD) / TaN (10 nm, PVD) 박막 구조의 Si 웨이퍼(wafer)로, 1.5 cm × 1.5 cm 크기로 절단하여 사용하였다. 무전해 전착 전 기판 표면에 존재하는 Cu 산화막은 pH 4.5의 0.02 M citric acid 용액으로 2분간 침지시켜 제거하였다. 이후 1.71 M의 DMAB 용액에 6분간 침지시켜 표면을 활성화한 후 무전해 전착을 진행하였다[15]. Co 무전해 전착 용액은 0.20 M sodium citrate tribasic dihydrate, 0.20 M boric acid, 0.10 M cobalt sulfate heptahydrate, 13 mM DMAB로 구성되었으며, 용액의 pH는 potassium hydroxide를 첨가하여 12.8로 고정하였다. W의 소스(source)로는 sodium tungstate dihydrate를 이용하였다. 무전해 전착 중에는 용액의 변질(decomposition)을 방지하기 위하여 용액에 지속적으로 포기(aeration)를 수행하였으며, 박막의 균일성 향상을 위해 시편을 회전시켜 전착 중 발생하는 수소를 표면에서 제거하였다. 전착 온도는 항온조를 이용하여 70 °C로 유지하였다.

전착 이후 박막의 표면과 단면은 field-emission scanning electron microscope (SEM; JSM-6701F, JEOL)과 transmission electron microscope (TEM; JEM-3000F, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. TEM 분석 시에 시편은 focused ion beam system (FIB; SMI3050SE, SII Nanotechnology)으로 제작하였다. 박막의 결정성과 경도는 각각 X-ray diffractometer (XRD; M18XHF-SRA, MAC Science)와 nanoindenter (MTS XP, MTS Systems)로 관찰하였으며, 경도는 박막 표면에서의 스퀘시 효과(squash effect)와 기판의 영향을 최소화하기 위하여 깊이 100 nm~200 nm 구간에서 측정된 경도를 평균을 내어 사용하였다. 전착된 박막의 구성 요소와 함량은 electron probe X-ray microanalyzer (EPMA; JXA-8900R, JEOL)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

무전해 Co-B계 박막 형성은 B를 함유하고 있는 환원제인 DMAB, sodium borohydride 등을 사용함으로써 가능하다. 박막의 B 함량 또한 사용하는 환원제의 농도에 따라 변화하는데, 일반적으로 저농도에서는 B의 함량이 환원제의 농도에 비례하며 고농도에서는 포화되는 것으로 알려져 있다[18]. Fig. 1(a)에는 환원제인 DMAB의 농도에 따른 Co-B 전착 속도를 나타내었다. DMAB의 농도가 증가할수록 전착 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 DMAB의 농도 증가가 단위시간당 환원되는 Co 이온의 양을 증가시키기 때문이다. Fig. 1(b)는 DMAB 농도에 따른 Co-B 박막의 표면과 단면을 나타낸 SEM 사진으로, 모든 조건에서 전착 속도를 고려하여 약 300 nm 두께의 박막을 형성할 수 있도록 전착 시간을 조절하였다. 같은 두께에서, 박막의 표면에 관찰되는 결정립(grain)의 크기가 DMAB 농도 증가에 따라 다소 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 DMAB의 농도가 높을수록 환원력이 강해져 기판 표면에 핵형성(nucleation) 밀도를 향상시키기 때문으로, 50 mM의 DMAB가 첨가되었을 때에 가장 부드러운 표면을 나타내었다. 하지만 100 mM의 DMAB가 첨가된 경우에는 결정립의 크기가 다소 증가하는데, 이는 고농도의 DMAB에서 용액의 변질로 나타나는 현상으로 판단된다. 용액의 변질은 Co 이온의 환원과 환원제의 산화반응(식 1-3)이 기

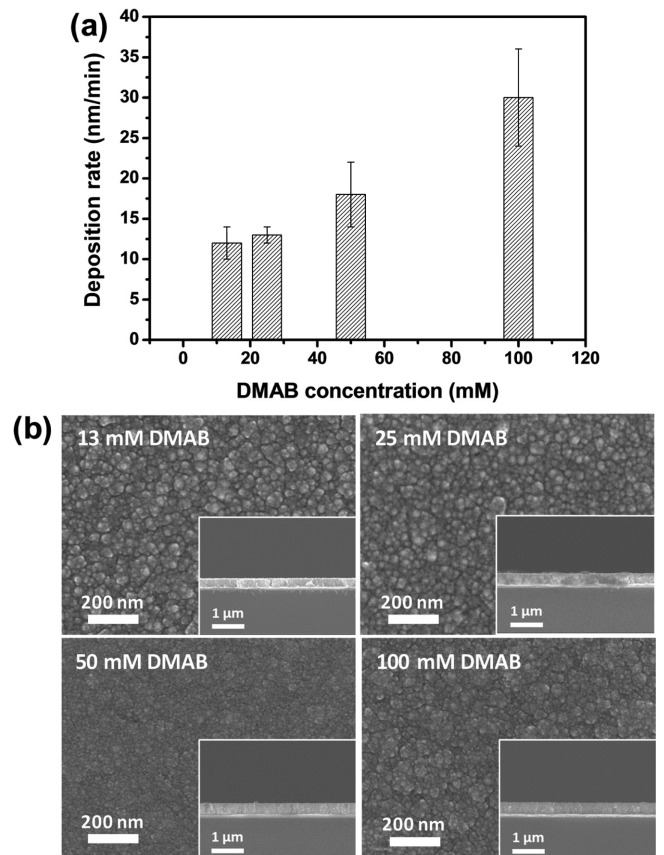


Fig. 1. (a) Electroless deposition rate and (b) surface morphologies of 300-nm-thick Co-B alloy films according to the concentration of DMAB. Insets in Fig. 1(b) are cross-sectional SEM images of 300-nm-thick Co-B alloy films. The deposition times were 25 min, 23 min, 17 min, and 10 min for 13 mM, 25 mM, 50 mM, and 100 mM DMAB, respectively.

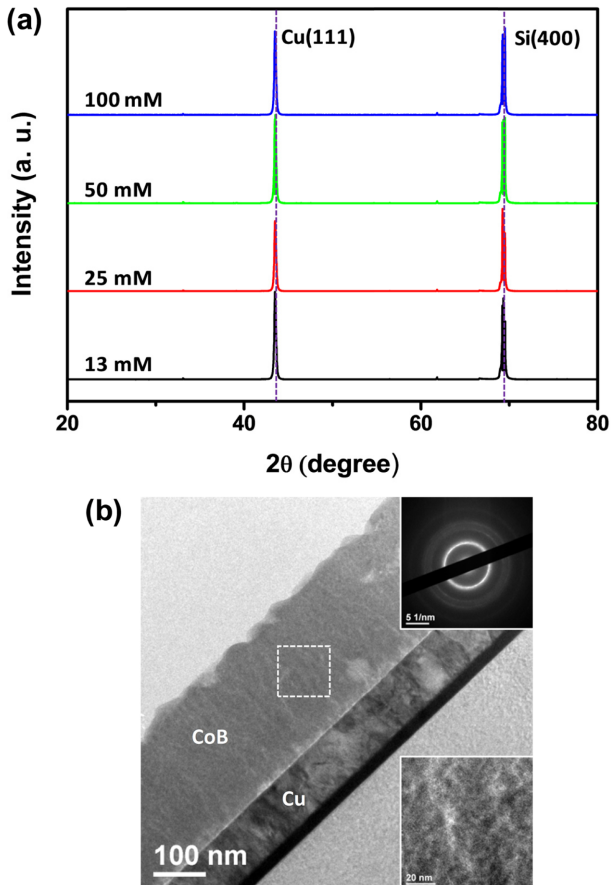


Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns of the Co-B alloy films deposited at different concentration of DMAB and (b) cross-sectional TEM image of the Co-B alloy film deposited at 13 mM DMAB. Insets in Fig. 2(b) are SAED pattern and magnified image of the dashed box.

판과 용액 간의 계면에서만 일어나지 않고 용액 내에서 전체적으로 일어나는 현상으로, 용액 내 반응물의 농도를 급격히 떨어뜨리고 많은 Co 입자들을 형성시켜 전착되는 박막의 균일성을 저하시킨다[19].

형성된 Co-B 박막의 결정성을 확인하기 위하여 XRD와 TEM 분석을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 일반적으로 무전해 전착을 통해 형성된 Co-B 박막은 무정형(amorphous) 상태인 것으로 알려져 있다[14]. 본 실험에서도 모든 시편에서 기관의 Cu, Si의 회절 피크(diffraction peak) 이외에 다른 피크는 관찰할 수 없었다(Fig. 2(a)). Fig. 2(b)는 Co-B 박막의 단면을 TEM으로 관찰한 사진으로, XRD 결과에 동일하게 어떠한 결정성도 확인할 수 없었다. 이는 특별한 회절 방향이 없이 원형 고리 형태를 띠고 있는 SAED(selected area electron diffraction) 패턴에서도 확인이 가능하다.

Fig. 3(a)는 DMAB 농도에 따른 Co-B 박막 내 B의 함량을 EPMA를 이용해 측정된 결과이다. DMAB 농도가 50 mM까지 증가할수록 B의 함량이 약 8.9 at%에서 13.4 at%로 증가하였다. 100 mM DMAB에서는 다소 B의 함량이 줄어들었는데, 이는 고농도의 DMAB에 의해 용액이 변질되면서 나타나는 현상으로 추측된다. 하지만 전체적으로 DMAB의 농도가 증가함에 따라 박막 내 B 함량이 증가하며, 고농도의 DMAB에서는 어느 정도 포화상태가 됨을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 DMAB 농도에 따라 형성된 Co-B

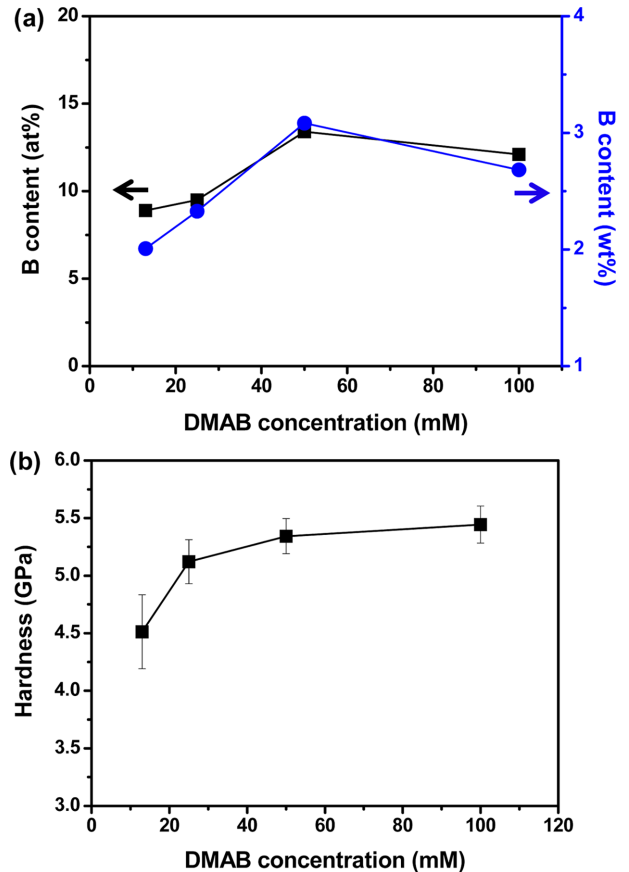


Fig. 3. (a) B content and (b) Co-B alloy film hardness according to the concentration of DMAB.

박막의 경도 변화를 나타낸 것이다. Co-B 박막 내에 B의 함량이 증가할수록 경도가 점차 증가하였으며 최대 약 5.4 ( $\pm 0.2$ ) GPa의 경도를 나타냈다. 이는 Co 경도의 약 5배 수준이다. 박막의 경도는 전위선(dislocation line)의 이동성(mobility)이 낮을수록 높아지는데, 박막 내 결정립계(grain boundary)가 많이 형성되어 있거나 불순물이 포함되어 격자에 변형(lattice strain)을 야기한 경우 전위선의 이동성이 저하된다[20,21]. 무정형의 Co-B 박막에서는 결정립계의 영향보다는 Co 내 불순물로 첨가된 B이 Co 격자에 변형을 야기하여 전위의 전파(propagation)를 방해하기 때문에 경도가 향상된 것으로 판단된다. 하지만 DMAB의 농도가 100 mM인 경우의 Co-B 박막에서는 B의 함량이 다소 감소하였지만, 박막의 경도는 증가하였다. 이는 nanoindenter로 경도 측정 시 오차에 의한 것으로 추정된다[22,23]. 경도 측정 시, indenter의 크기, 표면 거칠기, 그리고 indenter의 크기에 따라 오차가 발생할 수 있는데, 이를 최소화하기 위하여 본 연구에서는 박막의 깊이 100 nm~200 nm 구간에서 측정된 경도를 이용하였다. 하지만 DMAB의 농도가 50 mM, 100 mM 경우에는 Co-B 박막 내 B 함량이 각각 13.4 at%, 12.1 at% 정도로 거의 포화상태에 가깝기 때문에, B의 함량에 대한 효과보다 경도 측정의 오차가 다소 더 크게 나타난 것으로 사료된다.

다음은 13 mM의 DMAB가 첨가된 용액에서 W 함량의 영향을 관찰하였다. W의 소스로는 sodium tungstate dihydrate를 사용하였으며, 농도에 따른 전착 속도의 변화와 Co 무전해 전착을 통해 얻은 300 nm 두께의 Co-W-B 박막의 표면과 단면 SEM 사진을 Fig. 4에

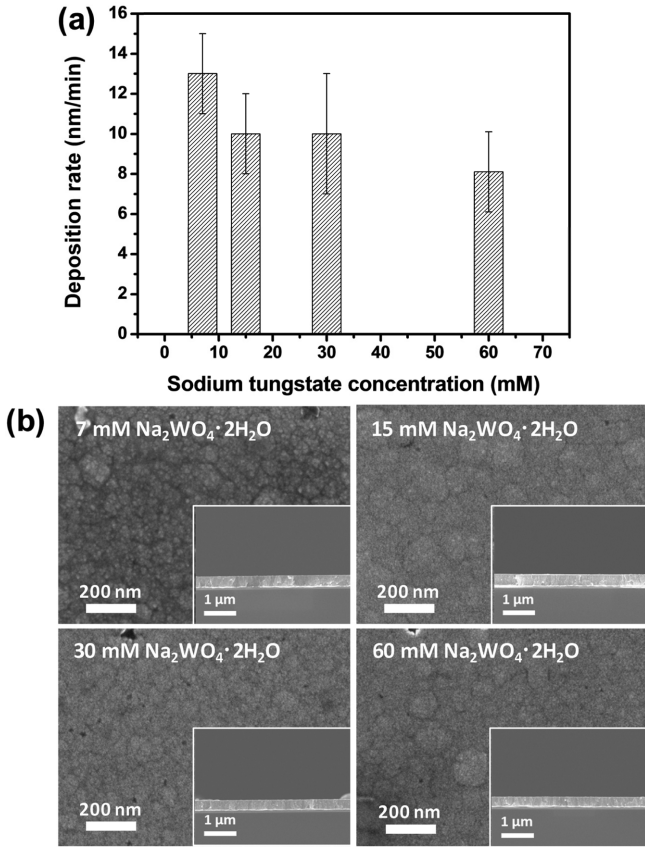


Fig. 4. (a) Electroless deposition rate and (b) surface morphologies of 300-nm-thick Co-W-B alloy films according to the concentration of sodium tungstate dihydrate. Insets in Fig. 4(b) are cross-sectional SEM images of 300-nm-thick Co-W-B alloy films. The concentration of DMAB was 13 mM. The deposition times were 23 min, 30 min, 30 min, and 37 min for 7 mM, 15 mM, 30 mM, and 60 mM  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

도시하였다. W 소스의 농도가 전착된 박막의 표면 변화에는 큰 영향을 주지는 않았으나, 농도가 증가할수록 전착 속도가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Co 무전해 전착 용액에 sodium tungstate dihydrate의 첨가가 용액의 pH에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 미루어 볼 때, 이러한 전착 속도의 감소는 DMAB의 산화 반응에 촉매로 작용하지 않는 W 산화물 계열(예:  $\text{WO}_3$ )이 Co-W-B 박막 속에 혼합되거나 tungstate 이온이 표면에 흡착하여 DMAB의 산화 반응을 억제시키는 것에 기인한 것으로 보인다.

Fig. 5(a)는 sodium tungstate dihydrate 농도에 따른 W과 B의 함량 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 W 소스의 농도가 증가하면 W의 함량도 어느정도 증가하는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서는 W 소스의 농도가 증가할수록 박막 내 W 함량도 같이 감소하는 것으로 나타났다. Sodium tungstate dihydrate의 농도가 일정 수준 이상이 되면 박막 내 W 함량이 다소 감소할 수 있다는 연구 발표에 근거하면, 본 실험 조건에서 sodium tungstate dihydrate의 농도가 임계점 이상으로 첨가되었을 가능성이 있다[24]. 그리고 sodium tungstate dihydrate의 농도가 증가할수록 B의 함량도 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 DMAB의 산화에 촉매적 활성이 없는 W 산화물 계열의 물질이 박막 내에 혼합되거나 흡착됨으로써 DMAB의 산화를 억제하고 이에 따라 B의 함량이 줄어드는 것으로 추측하고

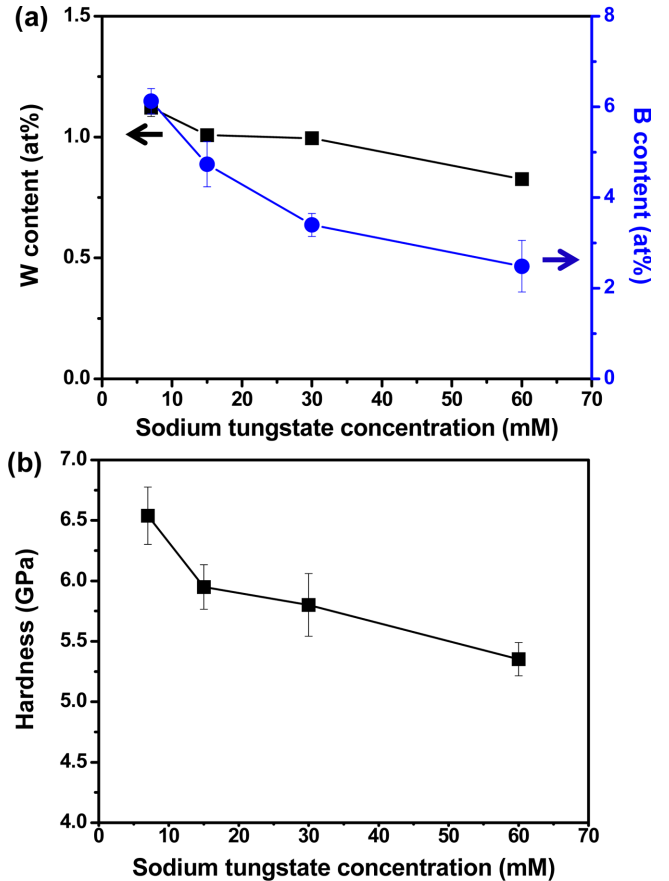


Fig. 5. Changes in (a) B and W contents and (b) Co-W-B alloy film hardness according to the concentration of sodium tungstate dihydrate. The concentration of DMAB was 13 mM.

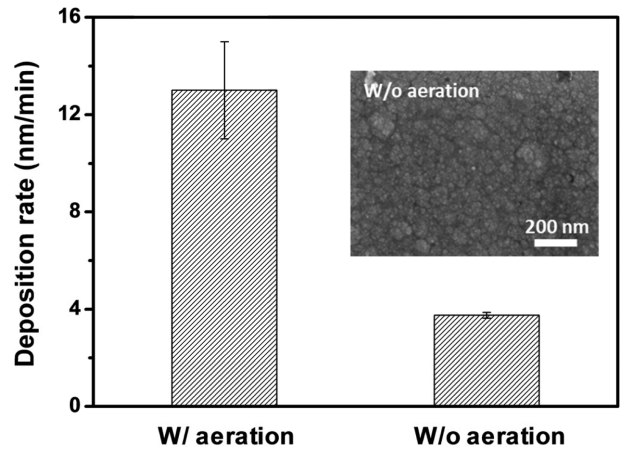


Fig. 6. Change in electroless deposition rate with and without aeration. Inset is the surface SEM image of the Co-W-B alloy film deposited at 13 mM DMAB and 7 mM sodium tungstate dihydrate.

있다. Fig. 5(b)는 W 소스 농도에 따른 Co-W-B 3원계 박막의 경도 변화를 나타낸 것으로 W이 첨가되지 않은 Co-B 박막에 비해 전반적으로 높은 경도를 나타내었다. Co-W-B 박막은 W 소스의 농도가 7 mM일 때 가장 높은 경도(6.5 (±0.2) GPa)를 나타내었으며, 이후 그 농도가 증가함에 따라 박막 내 W과 B 함량의 감소와 함께 경도

도 지속적으로 감소하였다.

무전해 전착 중 용액의 변질을 방지하기 위한 포기의 영향도 알아보았다. 포기를 통해 용액 내 용존 산소의 농도를 높게 유지시킬 수 있으며, 이들 용존 산소는 용액 내에서 부분적으로 환원된 금속 이온을 다시 산화시켜 용액의 변질을 지연하는 역할을 한다[25]. Fig. 6는 포기에 따른 전착 속도의 변화를 나타낸 것으로 포기를 수행한 경우의 전착 속도가 그렇지 않은 경우보다 높았다. 포기를 하지 않으면 상대적으로 용액의 변질이 빨리 진행되고, 이로 인한 반응물의 소모가 전착 속도를 저하시키는 원인이 될 수 있다. Fig. 6에 삽입된 SEM 사진에서와 같이 포기에 따른 Co-W-B 박막의 표면 변화는 거의 나타나지 않았다.

하지만 포기를 수행하지 않은 경우에 Co-W-B의 조성은 크게 달라졌다. Fig. 7(a)에서 확인할 수 있듯이, 동일한 sodium tungstate 농도(7 mM)에서 포기를 하지 않은 경우에 박막 내에 2.5배 이상의 W, 그리고 4배 이상의 B가 혼합되었다. 이러한 W과 B의 함량 증가는 Co-W-B 박막의 경도를 8.9 ( $\pm 0.3$ ) GPa까지 약 1.4배 증가시켰다(Fig. 7(b)). 포기가 B와 W 함량에 미치는 정확한 원인에 대해서는 아직 밝혀진 바가 없다. 포기 시에 높은 수준으로 유지되는 용존 산소의 농도가 주 원인일 것으로 추측하나, Co-W-B 박막 내 O의 함량은 포기 시 6.8 at%, 포기하지 않을 시 7.0 at%로 큰 차이를 보이지는 않았다.

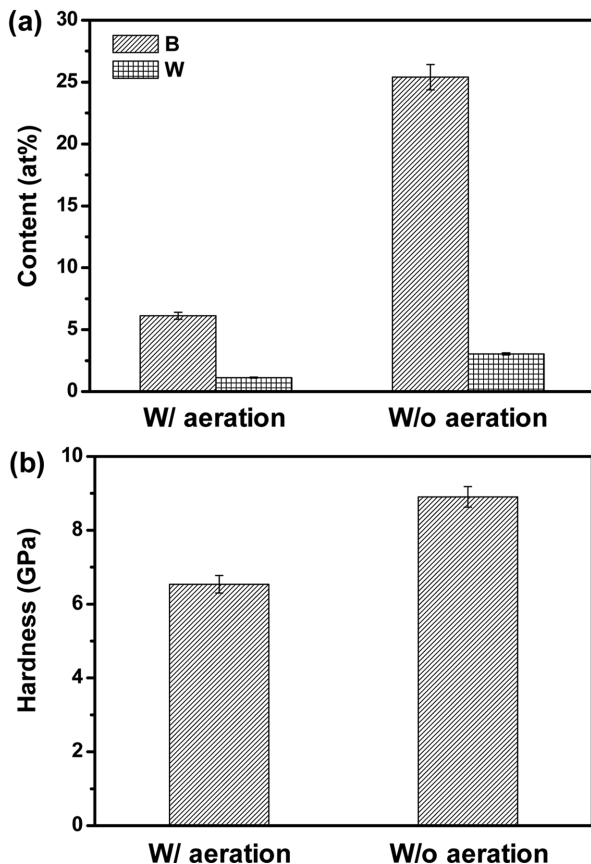


Fig. 7. Changes in (a) B and W contents and (b) Co-W-B alloy film hardness according to aeration status. The concentrations of DMAB and sodium tungstate dihydrate were 13 mM and 7 mM, respectively.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Co-B, Co-W-B 계열의 박막을 무전해 전착을 통해서 형성시키기 위하여 전착 용액과 방법을 고안하였으며, 박막 내 존재하는 B와 W의 함량이 박막의 경도에 미치는 영향을 확인하였다. Co-B 박막은 무정형 형태로 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, DMAB의 농도가 증가함에 따라 박막 내 B의 함량은 증가하였고, 경도 또한 그와 비슷하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Co-B 박막에 W를 첨가한 경우(Co-W-B), Co-B 박막에 비해 경도가 증가한 것을 확인하였고 W의 소스인 sodium tungstate dihydrate 농도가 증가함에 따라 B와 W의 함량이 감소하였다. 뿐만 아니라, 포기를 수행하지 않은 경우에 더 높은 B와 W 함량을 가진 Co-W-B를 형성할 수 있었다.

#### 감 사

이 성과는 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2017R1C1B1002573).

#### References

- Martinez-Hernández, A., Meas, Y., Pérez-Bueno, J. J., Ortiz-Frade, L. A., Flores-Segura, J. C., Méndez-Albores, A. and Trejo, G., "Electrodeposition of Co-B Hard Coatings: Characterization and Tribological Properties," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, 1863-1873(2017).
- Pillai, A. M., Rajendra, A. and Sharma, A. K., "Electrodeposited Nickel-phosphorus (Ni-P) Alloy Coating: An In-depth Study of Its Preparation, Properties, and Structural Transitions," *J. Coat. Technol. Res.*, **9**(6), 785-797(2012).
- Winowlin Jappes, J. T., Ramamoorthy, and B., Kesavan Nair, P., "A Study on the Influence of Process Parameters on Efficiency and Crystallinity of Electroless Ni-P Deposits," *J. Mater. Process. Technol.*, **169**, 308-313(2005).
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K., "Electroless Ni-B Coatings: Preparation and Evaluation of Hardness and Wear Resistance," *Surf. Coat. Technol.*, **190**, 115-121(2005).
- Bangwei, Z., Wangyu, Hu., Qinglong, Z. and Xuanyuan, Qu., "Properties of Electroless Ni-W-P Amorphous Alloys," *Mater. Charact.*, **37**, 119-122(1996).
- Jin, Z.-Y., Li, P.-P., Zheng, B.-Z. and Xiao, D., "The Structure and Properties of Electroless Ni-Mo-Cr-P Coatings on Copper Alloy," *Mater. Corros.*, **64**(4), 341-346(2013).
- Park, H. J., Oh, E. K., Kim, S.-G. and Yeu, T., "Electroless Nickel Plating on Alumina Powders," *Korean Chem. Eng. Res.*, **32**(3), 358-366(1994).
- Nakano, H., Itabashi, T. and Akahoshi, H., "Electroless Deposited Cobalt-tungsten-boron Capping Barrier Metal on Damascene Copper Interconnection," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(3), C163-C166(2005).
- Lim, T., Koo, H.-C., Kim, K. H., Park, K. J., Kim, M. J., Kwon, O. J. and Kim, J. J., "Room-temperature Electroless Deposition of CoB Film and Its Application as in situ Capping During Buffing Process," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**(9), D95-D98(2011).
- Goel, V., Anderson, P., Hall, J., Robinson, F. and Bohm, S., "Electro-

- less Co-P Carbon Nanotube Composite Coating to Enhance Magnetic Properties of Grain-oriented Electrical Steel; *J. Magn. Magn. Mater.*, **407**, 42-45(2016).
11. Younan, M. M., Aly, I. H. M. and Nageeb, M. T., "Effect of Heat Treatment on Electroless Ternary Nickel-cobalt-phosphorus Alloy; *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 439-446(2002).
  12. Wang, S.-L., "Electroless Deposition of Ni-Co-B Alloy Films and Influence of Heat Treatment on the Structure and the Magnetic Performances of the Film; *Thin Solid Films*, **515**, 8419-8423(2007).
  13. Samsonov, G. V., Handbook of the physicochemical properties of the elements, 2nd ed., Plenum Publishing Corporation, New York, NY(1968).
  14. Einati, H., Bogush, V., Sverdlov, Y., Rosenberg, Y. and Shacham-Diamand, Y., "The Effect of Tungsten and Boron on the Cu Barrier and Oxidation Properties of Thin Electroless Cobalt-tungsten-boron Films; *Microelectron. Eng.*, **82**, 623-628(2005).
  15. Ofek Almog, R., Sverdlov, Y., Goldfarb, I. and Shacham-Diamand, Y., "CoWBP Capping Barrier Layer for sub 90 nm Cu Interconnects; *Microelectron. Eng.*, **84**, 2450-2454(2007).
  16. Kim, T. H., Yun, H. J. and Kim, C.-K., "Electroless Plating of Co-alloy Thin Films Using Alkali-free Chemicals; *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 633-637(2007).
  17. Homma, T., Tamaki, A., Nakai, H. and Osaka, T., "Molecular Orbital Study on the Reaction Process of Dimethylamine Borane as a Reductant for Electroless Deposition; *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 131-136(2003).
  18. Saito, T., Sato, E., Matsuoka, M. and Iwakura, C., "Electroless Deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B Alloys Using Dimethylamineborane as a Reducing Agent; *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 559-563(1998).
  19. Hu, B., Sun, R., Yu, G., Liu, L., Xie, Z., He, X. and Zhang, X., "Effect of Bath pH and Stabilizer on Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloys; *Surf. Coat. Technol.*, **228**, 84-91(2013).
  20. Meyers, M. A., Mishra, A. and Benson, D. J., "Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials; *Prog. Mater. Sci.*, **51**(4), 427-556(2006).
  21. Vaz, F., Ferreira, J., Ribeiro, E., Rebouta, L., Lanceros-Méndez, S., Mendes, J. A., Alves, E., Goudeau, Ph., Rivière, J. P., Ribeiro, F., Moutinho, I., Pischow, K. and de Rijk, J., "Influence of Nitrogen Content on the Structural, Mechanical and Electrical Properties of TiN Thin Films; *Surf. Coat. Technol.*, **191**, 317-323(2005).
  22. Jiang, W.-G., Su, J.-J. and Feng, X.-Q., "Effect of Surface Roughness on Nanoindentation Test of Thin Films; *Eng. Fract. Mech.*, **75**, 4965-4972(2008).
  23. Walter, C., Antretter, T., Daniel, R. and Mitterer, C., "Finite Element Simulation of the Effect of Surface Roughness on Nanoindentation of Thin Films with Spherical Indenters; *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1103-1107(2007).
  24. Sverdlov, Y., Bogush, V., Einati, H. and Shacham-Diamand, Y., "Electrochemical Study of the Electroless Deposition of Co(W, B) Alloys; *J. Electrochem. Soc.*, **152**(9), C631-C638(2005).
  25. Hanna, F., Hamid, A. and Abdel Aal, A., "Controlling Factors Affecting the Stability and Rate of Electroless Copper Plating; *Mater. Lett.*, **58**, 104-109(2003).