

습식식각된 구리 표면의 결합상태에 대한 정량적 분석 연구

강 민 구 · 박 형 호

연세대학교 세라믹공학과

Quantitative Analysis of Bonding States in Surface Wet-etched Copper with Chemical Solution

Min-Gu Kang and Hyung-Ho Park

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

초 록 열증착기(thermal evaporator)로 증착시킨 Cu를 상온에서 3.5M CuCl₂+0.5M HCl+0.5M KCl 용액을 사용하여 습식식각하고 2일간 대기중 노출시킨 후 X-선 광전자 분광기를 이용하여 표면의 결합상태를 관찰하였다. 그 결과 습식식각된 Cu 표면에서는 C, O, Cl 및 Cu가 존재함을 알 수 있었다. 표면원소에 대한 오제이 전자 스펙트라(Auger electron spectra)와 광전자 스펙트라(photoelectron spectra)의 정량적인 비교를 통하여 표면의 모든 결합상태를 확인할 수 있었고 그 상대적인 양까지도 얻어낼 수 있었다. 식각된 Cu의 표면에는 Cu-Cu, 2Cu-O, Cu-Cl, Cu-2(OH), 및 Cu-2Cl의 결합상태가 존재함을 알 수 있었고, Cu_{1MM} Auger line spectrum의 관찰을 통하여 계산된 각 결합의 정량적인 비교를 검증할 수 있었다. 따라서 chemical shift가 거의 관찰되지 않아 결합상태 분리가 불가능한 식각된 구리표면의 정량적 결합상태는 각 결합상태의 상대적 비교를 통하여 얻어질 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract Thermally evaporated copper was chemically etched with 3.5M CuCl₂+0.5M HCl+0.5M KCl solution at room temperature. X-ray photoelectron spectroscopy was used to characterize the surface chemical bonding states after exposing the etched sample to air for 2 days. The result shows that the surface of chemically etched copper is composed of carbon, oxygen, chlorine, and copper. Through the quantitative comparison and bonding states analysis of the photoelectron spectra and Auger electron spectra, the qualitative and quantitative bonding states of Cu could be characterized as Cu-Cu, Cu-Cl, 2Cu-O, Cu-2(OH), and Cu-2Cl bonds. The bonding states of Cu which could not be easily distinguished due to their small chemical shift in photoelectron spectra, were separated quantitatively through the qualitative and quantitative comparison of related bonding states in observed elements.

1. 서 론

현재 고집적 반도체 소자(very large scale integrated circuit) 제조 공정에 있어서 금속 배선막 형성 재료로는 Al 기저(base) 합금이 주로 사용되고 있다. 그러나 차세대 초고집적 소자(ultra large scale integrated circuit) 금속 배선막 재료로서의 Al 기저 합금은 deep sub-micron 단위소자 형성시 Al 금속의 높은 비저항치로 인해 금속배선에서의 RC time delay 문제를 심화시킬 잠재적 요인을 안고 있다¹⁾. 또한 Al 금속 자체의 낮은 EM(electromigra-

tion) 저항 특성으로 인해 차세대 초고집적 회로의 신뢰성에 심각한 문제를 야기시킬 것으로 예상된다. 따라서 이를 대체할 수 있는 재료(Cu, Ag, Au)의 개발에 관한 연구 필요성이 대두되었다^{1~2)}.

공정 기술적 측면에서 요구되는 금속 배선막의 중요한 요구 조건인 step coverage, etc-hability, EM resistivity 등을 고려시 Al 배선막을 대체할 수 있는 잠재력이 가장 높은 재료로 Cu 배선막이 현재까지 가장 부각되고 있다³⁾. Cu는 낮은 비저항치를 가질 뿐만 아니라 EM 저항성이 Al 기저 합금에 비해 우

수하여 두께가 현재보다 더 얇게 배선되더라도 소자의 동작속도를 낮추지 않고, 신뢰성도 유지할 수 있으므로 차세대 초고집적 소자에 있어서 Al 합금을 대체할 것으로 예상되어진다. 하지만, Cu 박막을 차세대 초고집적 회로의 금속 배선재료로 실제 적용하는데 있어 박막의 증착, 기판으로의 확산 방지, 배선막 형성을 위한 식각 등의 문제점이 있다⁴⁾. 특히 식각에 있어 주로 사용되는 chlorine계 물질로의 식각후 다음 두가지 문제점을 나타낸다^{5~6)}. 첫째, 식각후 발생하는 식각 부산물(etch product)은 낮은 증기압으로 인해 표면에 많은 양으로 잔류하게 된다. CuCl의 증기압(132 torr, at 960 °C)은 AlCl₃의 증기압(100 torr, at 150 °C)에 비해 월등히 낮아 Cu가 식각시 발생하는 식각 부산물의 탈착이 어려움을 쉽게 예상할 수 있다. Cu와의 반응으로 발생한 CuCl_x (0 < x < 2)는 낮은 증기압으로 인해 많은 양이 표면에 존재함으로써 Cu의 비저항치를 높이는 역할을 하게 된다. 둘째, 식각후 발생하는 CuCl_x는 표면 부식문제를 일으키게 된다. 식각후 표면에 잔류하는 CuCl_x는 대기중의 수분과 결합하여 HCl을 형성, 기판이나 다른 소자부위에 손상을 미치게 된다. 하지만 식각후 Cu의 다양한 표면 결합상태는 X-선 광전자 분광기(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)로의 분석시, peak의 화학적 천이(chemical shift)의 관찰을 통하여 모든 결합이 확인되어지지 않는다. 이는 결합상태에 기인한 광전자의 결합에너지가 유사하기 때문이다. 특히 Cl계 식각물질로 식각후 대기중에 노출된 Cu는 대기중의 산소, 탄소, 수분(H₂O)과의 반응으로 다양한 결합상태가 존재하게 되어 각 결합상태의 존재 확인 및 결합의 상대적인 양의 고찰이 용이하지 않다.

본 연구에서는 chlorine계 물질을 사용하여 Cu를 식각한후 표면에 존재하는 원소의 조성 과 결합상태를 연구하고 다양한 기준 시료(reference sample)를 통하여 잔류하는 CuCl_x에서 Cu의 산화상태 및 여러 결합상태를 X-선 광전자 분광기를 사용하여 정량적으로 살펴봄으로, chlorine계 물질을 사용한 식각후 대기중 노출된 Cu의 표면 상태를 정성, 정량적으로 분석하고자 하였다.

2. 실험

먼저 Si 기판위에 Cu를 열증착기(KVT-415)를 사용하여 두께 약 2000 Å로 증착하였으며, 증착시 압력은 5×10^{-5} torr, 전류는 0.52 A이었다. 상온에서 3.5M CuCl₂+0.5M HCl+0.5M KCl 용액에 제작된 시료를 2분 동안 담근 후 탈이온수(DIW: de-ionized water)로 세척 공정을 수행하였다. 그리고, 대기중에 2일동안 노출시킴으로써 대기중의 산소, 탄소 및 수분과의 반응을 유도하여 다양한 표면결합상태를 가지는 Cu 표면을 얻었다. 식각 전후 및 식각후 장시간 노출된 시료의 표면조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R, X-선 광전자 분광기로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg K α (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며 시료의 표면 원소 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy 100 eV로, 관찰된 원소의 조성 및 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 pass energy 20 eV로 수행하였으며 시료 표면과 검출기(detector)가 이루는 이륙각(take-off angle)은 90°로 하였다. 식각전, 후 표면상태에서 관찰되는 원소들의 화학적 결합상태 해석을 위한 narrow scan spectrum의 curve fitting은 Gaussian을 사용한 least square fitting technique으로 행하여졌다. 그리고 식각후의 표면을 4 kV 에너지의 argon ion etching gun을 사용하여 약하게 깎아낸 후, 표면의 상태를 관찰함으로써 잔류조성의 결합상태 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

증착된 Cu 표면을 chlorine계 물질로 습식 식각하고 DIW로 세정한후, 대기중에 2일간 노출시킴으로써 대기중의 산소, 탄소, 수분(H₂O)과의 반응으로 다양한 결합상태를 가지는 Cu 표면상태를 유도하였다. 이러한 장시간의 대기중 노출은 Cu를 사용한 금속 박막공정(metallization process)후 부동층(passivation layer) 형성공정에 웨이퍼가 투입되기까지의 가능한 최대 공정 지연 시간(process delay time)에 따른 대기중 노출을 고려한 것이다. 노출후 Cu 표면의 존재원소 검출을 위한 XPS wide scan survey 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Cu

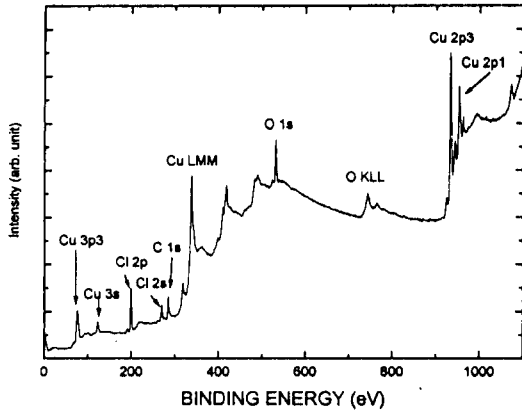


Fig. 1. Wide scan survey of surface etched Cu with 3.5M $\text{CuCl}_2 + 0.5\text{M HCl} + 0.5\text{M KCl}$ solution after exposure to air for 2 days.

3p, Cu 3s, Cu 1_{LMM} , Cu 2p3, Cu 2p1의 peak은 각각 76, 123, 338.4, 932.8, 952.8 eV의 결합 에너지에서 나타났으며, 199.2, 270.4, 1072 eV에서 나타난 peak은 각각 Cl 2p, Cl 2s, Cl 1_{LMM} 의 결합을 나타내는 peak이었다. 공기중의 오

염물질에 의해 생성된 O와 C의 peak은 각각 531.2 eV, 284.8 eV에서 나타났다. C 1s의 peak 위치가 284.8 eV에 나타남으로써 sample charging에 의한 peak 위치의 변화가 일어나지 않았다는 것을 알 수 있었고 이는 Cu의 높은 전도성으로 광전자 방출에 의한 표면에서의 전자 손실 효과가 없기 때문이다. 따라서 위의 wide scan survey analysis를 통해서 표면에는 C, O, Cl, 및 Cu가 존재함을 알 수 있다. 이렇게 검출되는 원소의 화학적 결합상태를 관찰하기 위하여 각각 원소의 특정 광전자 peak(Cu 2p3, C 1s, O 1s, 및 Cl 2p)에 대해 narrow scan analysis를 수행하고 각 결합상태에 대해 peak fitting을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Peak fitting시 각각의 결합을 나타내는 peak의 반치폭(FWHM: full width at half maximum)은 기준시료(reference sample)에서 얻어지는 값을 이용하였다. 먼저 표면에 존재하는 원소의 상대적인 양을 구하기 위하여 C 1s, O 1s, Cl 2p, Cu 2p3의 base line을 설정하고 다음 적분 영역을 정한

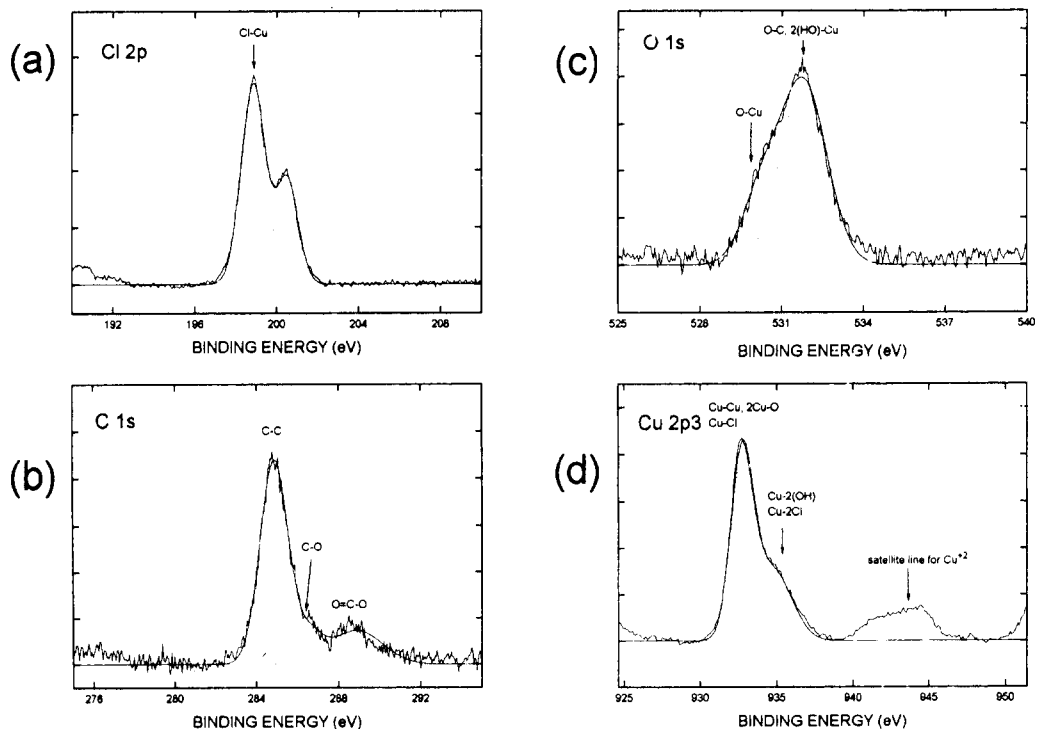


Fig. 2. Deconvolution of narrow scan spectra of surface etched Cu with 3.5M $\text{CuCl}_2 + 0.5\text{M HCl} + 0.5\text{M KCl}$ solution, a) Cl 2p (b) C 1s, (c) O 1s, and (d) Cu 2p3 peak.

후 적분된 절대값(면적)을 구하고 각 면적에 원자 감도 인자(ASF: atomic sensitivity factor)를 나누어주어 각 원소마다의 광전자 방출효과의 차이를 보정해주었다. Fig. 3는 식각 후 바로 XPS로 분석한 Cu의 결합상태를 나타내고 있다. Cu의 +2가로의 하전으로 935 eV의 Cu 2p₃ peak 위치 및 satellite line, 그리고 O 1s peak에서의 O-Cu의 결합상태가 존재하지 않음으로부터 Cu는 CuCl₂ 화합물 형태에서의 Cu-2Cl의 결합상태만이 존재함을 알 수 있었다. 이 상태는 장시간 공기 노출후 Cu와 Cl결합이 분해, Cu가 대기중 산소 및 수분과 결합하여 Fig. 2(d)와 같은 복잡한 결합상태로 변화하게 되는 것이다. Fig. 3과 같은 단순한 결합상태에서는 각 결합상태의 양적인 비교가 쉽게 이루어질 수 있으며 그 결과로부터 각 원소의 원자감도 인자의 값을 계산해 낼 수 있다. 이런 기준자료로부터 구해진 원자감도 인자를 이용하여 공기 노출후 표면에 존재하는 원소의 상대적인 양을 구하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

먼저 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 Cl은 Cu와의 결합에 의한 198.8 eV에서만 peak이 관찰되었다. Cl 2p peak의 Cl 2p₃와 Cl 2p₁은 각각 198.8 eV, 200.5 eV에서 나타났고 두 peak은 1.46 eV로 분리되어진다. 각각의 peak에 대하여 한 개의 Gaussian 함수로 2:1의 면적비를 가지도록 curve fitting이 잘 만족하였다. 2p₃와 2p₁ 광전자 peak은 전자에너지 계도의 분포 확률이 2:1로 일반적인 XPS 분석시 각각의 세기강도 비가 2:1로 나타나게 되며 본 연구에서의 Cl 2p도 위 관계를 잘 만족시킴을 알 수 있었다. Fig. 2(b) C 1s에서 C-C결합은 284.85 eV에서 발견되었고, C-C결합을 포함하여 세 개 이상의 결합상태가 있는 것으로 관찰되었다. 탄소의 경우 탄소보다 전기음성도가 큰 것은 산소와 염소이지만 Cl 2p peak에서 Cl-C간의 결합이 관찰되지 않으므로 C 1s에서 보여지는 높은 결합에너지에서의 결합상태는 탄소와 산소와의 결합임을 알 수 있다. 286.59 eV에서의 결합상태는 탄소 주위에 한 개의 산소가 결합되어 있는 상태이고 288.88 eV에서의 결합 상태는 C-O에 비해 높은 결합에너지를 나타내는 peak이므로 C=O, C-2O 및 O=C-O의 결합상태를 생

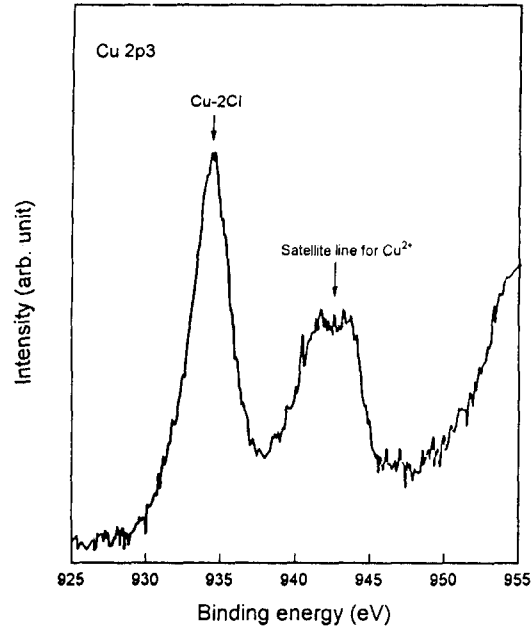


Fig. 3. Narrow scan spectrum of wet-etched Cu before air exposure.

Table 1. Surface composition(%) of wet-etched Cu with 3.5M CuCl₂ + 0.5M HCl + 0.5M KCl solution after exposure to air for 2 days (Atomic sensitivity factors : Cu 2p₃=3.50, Cl 2p=0.77, O 1s=0.71, C 1s=0.29).

	C	O	Cl	Cu
조성비(%)	25	27	17	31

각할 수 있다. C=O, C-2O는 287.8 eV에서 나타나고 O=C-O의 결합상태는 289 eV에서 나타나게 된다⁷⁾. 따라서 본 실험에서의 288.88 eV에서의 결합상태는 O=C-O의 결합상태임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(c)에서 O 1s의 narrow scan의 결과, peak은 두 개의 결합상태로 분리되어진다. Core electron의 핵과의 결합에너지는 주위에 결합되어 있는 원소와의 전기음성도 차이에 의해 주로 변화되어진다. 주위에 큰 전기음성도를 가지는 원소와의 결합시 상대적으로 높은 결합에너지를 나타내게 되고 주위에 낮은 전기음성도의 원소와의 결합시 낮은 결합에너

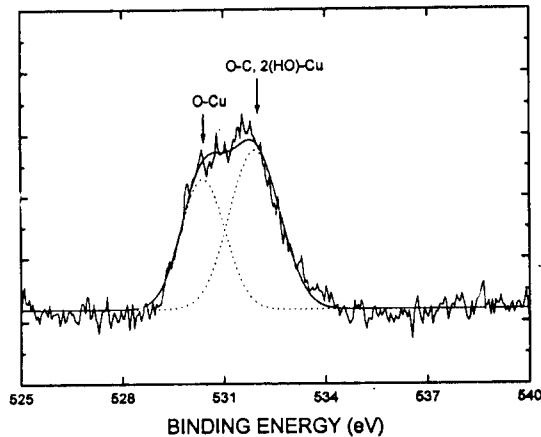


Fig. 4. Narrow scan spectrum of O 1s after argon ion etching in XPS chamber.

지를 나타내게 된다. 그리고, 일반적으로 Cu의 대기중 노출시 수분(H₂O)과의 반응에 의해 Cu-2(OH) [Cu(OH)₂ 화합물] 결합을, 산소와의 반응으로 2Cu-O [Cu₂O 화합물] 결합을 용이하게 형성한다⁸⁻⁹. O-2Cu, 2(OH)-Cu 결합에 의한 산소의 광전자 결합에너지는 각각 530.2, 531.7 eV이다¹⁰. 산소를 제외한 표면에 잔류하는 원소의 전기음성도, peak 위치 및 Cu의 자연산화막 형성 원리를 고려해 볼 때 530.24 eV의 광전자 peak은 Cu와의 결합상태(O-2Cu)이고 531.82 eV에서의 peak은 O-C 및 2(OH)-Cu가 중첩되어 존재하는 것임을 알 수 있다. 이는 Fig. 4에 나타난 XPS 챔버내에서 argon ion을 사용한 극표면 1~2 monolayer etching 후 산소 결합상태의 변화로부터도 확인되어진다. 즉 습식식각후 시료의 공기중 노출로 Cu 표면에는 산소, 탄소 및 수분의 오염물질로 인하여, O-2Cu, 2(OH)-Cu 및 O-C 결합이 생성되게 되며 O-C 결합은 최상부에 존재하게 된다. Argon ion으로의 표면식각은 최상부의 결합을 제거하고 또한 OH 결합의 분해를 유발, 수소의 선별식각(preferential sputtering) 효과를 수반함으로써 잔류산소의 결합에 있어 탄소 및 수소가 포함된 결합상태가 감소하고 상대적으로 Cu와의 결합상태는 증가하는 것으로 관찰된다. 따라서 531.82 eV에서의 결합상태는 O-C, 2(OH)-Cu임을 확인할 수 있었다.

Cu의 결합상태를 나타내는 Fig. 2(d)를 보

면 두 개의 peak으로 분리됨을 알 수 있다. Cu는 +1가로의 하전상태와 Cu 금속상태(0가)에 있어 core electron의 결합에너지가 거의 영향을 받지 않기 때문에 +1로의 하전에 의한 peak의 위치는 Cu 금속상태와 일치한다. 따라서 932.75 eV에서의 결합상태는 Cu 금속상태, 2Cu-O [Cu₂O 화합물] 및 Cu-Cl [CuCl 화합물]의 결합상태에 해당된다. 935 eV의 결합에너지의 peak은 Cu의 +2가로의 하전상태로 2.25 eV의 chemical shift로 볼 때 Cu주위의 두 개의 Cl이 결합되어 있는 상태(Cu-2Cl)와 Cu-2(OH)상태에 해당한다. Cu의 산소와의 반응으로 인하여 Cu-O [CuO 화합물] 상태를 생각할 수 있으나 산소와 반응으로 인한 Cu 산화물의 형태는 대부분 Cu₂O의 상태로 존재하며¹¹ 또한 Cu-O 결합에 의한 peak position은 932.75 eV와 935 eV의 중간인 933.7 eV에 위치하게 되는데¹⁰ Fig. 2(d)의 peak 상태는 932.75 eV와 953 eV의 두가지 결합상태로의 peak 분리가 이루어짐으로 CuO의 산화물은 존재하지 않음을 알 수 있다. Cu와 대기중 수분에 의한 OH의 결합시 나타나는 peak의 위치는 식각전 Cu의 상태를 관찰(Fig. 5), 확인할 수 있다. 즉 934.6 eV의 위치에 Cu와 대기중의 수분과의 결합상태를 나타내는 peak이 관찰되고 따라서 식각후 Cu와 Cl의 결합상태(Cu-2Cl, Fig. 3 참조)의 peak과 Cu와 OH와의 결합상태를 나타내는 peak의 위치가 거의 일치하여 나타난다. 따라서 935 eV의 결합상태는 Cu-2(OH)와 Cu-2Cl의 결합상태가 혼재해 있는 것이다. 표면에서 실질적인 Cu와 Cl의 결합은 평균 조성으로 CuCl_x (0 < x < 2)의 상태를 예견할 수 있으나 XPS 분석을 통하여 관찰되어지는 Cu-Cl의 정성적인 결합상태는 Cu-Cl과 Cu-2Cl의 두 가지 상태로 peak을 분리, 취급할 수 있음으로부터 Cu와 Cl과의 결합상태를 Cu-Cl과 Cu-2Cl의 두 가지로 분리하여 정량적인 처리를 함으로써 CuCl_x에서의 Cl농도를 구하고자 하였다.

Fig. 2(d)에서도 나타난 바와 같이 Cu를 chlorine계 물질로 식각시 표면에는 Cu와 식각물질의 반응으로 Cu는 다양한 결합상태(Cu-Cu, Cu-Cl, Cu-2Cl)를 가지게 되고 공기 중 노출후 대기중 산소, 수분과의 반응으로 더욱 복잡한 결합상태가 된다. XPS로 결합상태 분

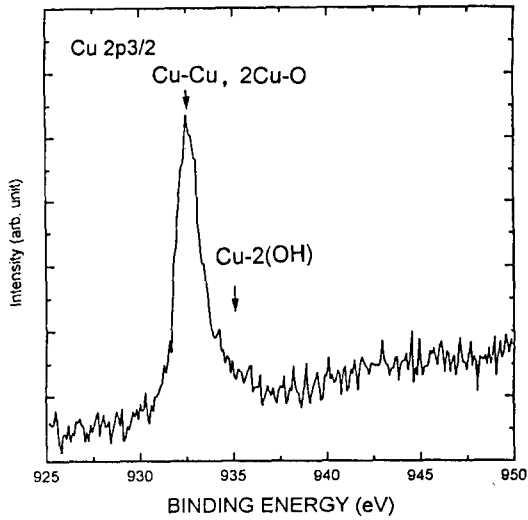


Fig. 5. Narrow scan spectrum of surface contaminated Cu in air.

석시 Cu-Cu, 2Cu-O, 및 Cu-Cl의 결합상태 peak은 각각의 결합에 따른 peak 위치가 거의 일치하고 또 Cu-2(OH)의 결합과 Cu-2Cl의 결합도 마찬가지로 유사한 결합에너지에 peak이 위치하게 되어 curve fitting에 의한 peak 분리가 용이하지 않게 된다. 따라서 식각후 잔류 물질과 Cu와의 결합상태 및 공기 노출후 오염물질과의 결합상태 분리를 위하여 각 결합의 정성, 정량적인 관계로부터 각 결합에 참여하는 Cu의 양을 구하고자 하였다.

Fig. 6은 결합상태의 분리를 위한 정량적 계산과정을 나타내어 주고 있다. 괄호안의 수치는 절대량에 해당되고, 블럭(□)은 하나의 peak으로 관찰되어지는 상태이다. 블럭내의 점선으로 구분된 결합상태는 하나의 peak내에 존재하는 결합상태를 의미한다. C 1s에서의 C-O와 O=C-O의 결합양, Cl 2p에서의 Cl-Cu의 결합양, Cu 2p3에서의 Cu-2(OH) 결합양은 각각 O 1s에서의 O-C 결합양, Cu 2p3에서의 Cu-Cl과 Cu-2Cl의 결합양, O 1s에서의 2(HO)-Cu의 결합양과 각각 대응되므로 Fig. 6의 ①부터 ⑧까지의 연산과정을 통하여 각 결합의 상대적 양의 계산이 이루어질 수 있다. Fig. 6의 계산으로 유도된 Cu의 결합상태의 정량적 분리 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과로부터 표면에 존재하는 Cu와 Cl의 평균 조성비를 계산해 보면 $CuCl_x$ ($x=0.$

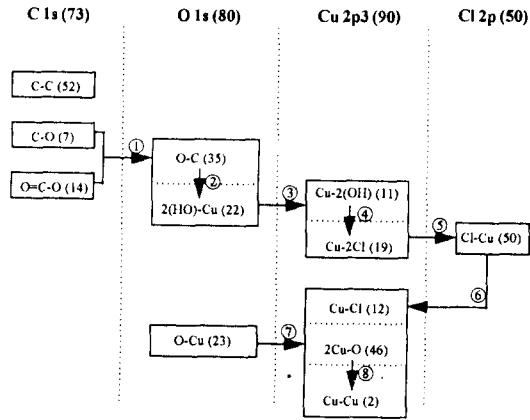


Fig. 6. Diagram of quantitative calculation for bonding states. Blocks represent the single peak, and dotted lines in block represent the separated bonding states from qualitative and quantitative bonding relationship. ①~⑧ correspond to the sequence of calculation. Parentheses represent the absolute quantity of bonds.

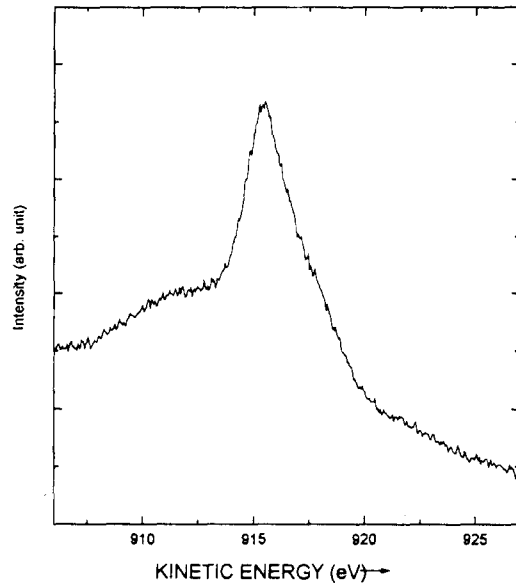


Fig. 7. Cu_{1MM} Auger spectrum of surface etched Cu with 3.5M CuCl₂ + 0.5M HCl + 0.5M KCl solution.

56)이고 평균산화수는 1.33임을 알 수 있다.

Fig. 7은 습식식각후 공기 노출된 Cu의 Cu_{1MM} Auger line을 나타낸 것이다. CuCl_x의 결합에서 Cu의 평균통계 산화수(averaged statistical oxidation state)에 따라 Cu_{1MM} Auger line shape의 변화가 수반되는 것으로부터 Cu의 산화상태를 관찰하고자 하였다¹¹⁾. Fig. 8에

Table 2. The Quantitative Result of Several Cu Bonding States.

	Cu ⁰	Cu ⁺¹ (CuCl)	Cu ⁺¹ (Cu ₂ O)	Cu ⁺² (CuCl ₂)	Cu ⁺² (Cu(OH) ₂)	계
절대량	2	12	46	19	11	90
상대적인 비율 (%)	2	13	51	22	12	100

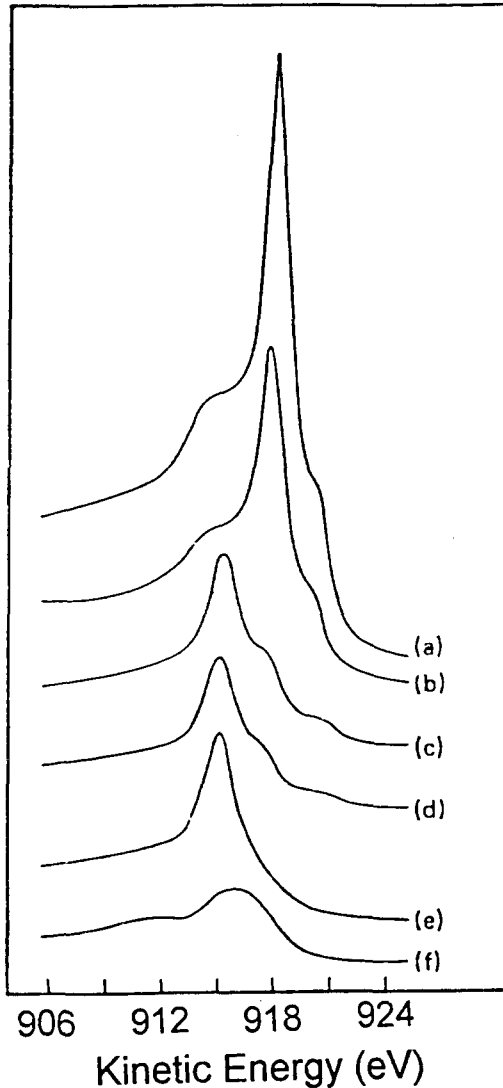


Fig. 8. Cu_{LMM} Auger spectra of CuCl_x. The values of x in CuCl_x are (a) zero, (b) 0.67, (c) 0.75, (d) 0.87, (e) 1.0, and (f) 1.8, respectively. [from W.Sesselmann and T.J. Chuang, Surface Science, 176, 32 (1986)]

CuCl_x에서 x값이 따른 Cu_{LMM} Auger line의 변화를 나타내었다. 본 실험에서 관찰된 Cu_{LMM} peak이 911 eV 근처에서 완만한 peak이, 915.

5 eV에서 큰 peak이 관찰됨으로 부터 x=1.0 [(e) line]과 x=1.8 [(f) line] Auger line의 중간형태와 유사함을 알 수 있다. 이는 표면 원소의 각 결합상태를 상호 정량적으로 계산한 표면 Cu의 평균 산화수가 1.33으로서 (e)와 (f) line의 중간에 해당되는 값과 잘 일치하고 있음을 나타내어 주는 것이다. Cu_{LMM} Auger line의 검증을 통하여 결합상태의 양적인 계산인, CuCl_x 결합에서의 x=0.56은 정확한 값을 확인할 수 있었고 본 연구에서의 결합상태의 상호 정량적 비교가 성공적으로 수행되었음을 알 수 있다.

지금까지 연구를 통해 얻어진 C, O, Cl 및 Cu의 결합상태의 정량적인 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 고집적 소자에서 유망 되어지는 배선박막 재료인 Cu를 chlorine계 화합물로 식각한 후 관찰되어지는 표면 잔류물질을 XPS를 사용, 연구함으로써 표면에 잔류하는 물질의 결합상태와 그 양을 계산하였다. 표면에서의 결합상태는 C-C, C-O, O=C-O, Cu-Cu, Cu-Cl, 2Cu-O, Cu-2(OH) 그리고 Cu-2Cl이었다. Cu-Cl, Cu-Cu 및 2Cu-O의 결합에 의한 core electron과 핵과의 결합에너지는 비슷하여 XPS 분석시 분리된 peak으로 구분되어질 수 없고 Cu-2Cl, Cu-2(OH)의 결합을 나타내는 peak도 분리할 수 없으나 각각의 결합들의 상대적인 양의 정량적 비교를 통해 구분되어질 수 있었으며, 구해진 결과로부터 표면에서의 Cu와 Cl의 평균 조성비 (CuCl_x)를 계산해 낼 수 있었다. 또 이것은 Cu_{LMM} Auger line을 통해 확인되어 졌다. 따라서 Cu의 chlorine계 물질로의 식각시 생성되어지는 표면 잔류물질의 거동상태는 XPS의 core electron spectra와 Auger electron spectra 분석을 통하여 결합상태의 정성적 및 정량적

Table 3. Decomposition of the C 1s, O 1s, Cl 2p3, and Cu 2p3 Core Level Distributions.

	total absolute count	composition (%)	peak attribution	peak binding energy(eV)	absolute count	% of area	FWHM (eV)
C 1s	73	25	C-C	284.85	52	69	1.39
			C-O	286.59	7	11	1.24
			O=C-O	288.88	14	20	2.50
O 1s	80	27	O-2Cu	530.26	23	28	1.44
			O-C	531.86	35	44	1.51
			2(HO)-Cu	"	22	28	
Cu 2p3	90	31	Cu	932.75	2	2	1.55
			Cu-Cl	"	12	13	
			2Cu-O	"	46	51	
			Cu-2(OH)	934.98	11	12	2.14
			Cu-2Cl	"	19	22	
Cl 2p3	50	17	Cl-Cu	198.85	50	100	1.16

인 고찰이 이루어질 수 있다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1995~1996년도 연세대학교 학술연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 시료제작에 도움을 주신 연세대학교 세라믹공학과 김석, 윤정렬님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S.P.Muraka and R.J.Gutmann, Thin Solid Film, 236, 257(1993).
2. Jian Li, Tom E.Seidel and Jim W.Mayer, MRS Bulletin, August(1994).
3. J.M.E.Harper, E.G.Colgan, et al., MRS Bulletin, August(1994).
4. Shrman, J.of Electrochem.Soc., 137, 1892 (1990).
5. J.Farkas, K.M.Chi, et al., J.Appl.Phys., 73, 1445(1993).
6. B.J.Howard and C.Steinbruchel, Appl. Phys. Lett, 59, 914(1991).
7. D.Briggs and M.P.Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., pp469, John Wiley & Sons Ltd., UK,(1990).
8. Barr, T.L., J.Vac.Sci, Technol., 14, 650 (1977).
9. Barr, T.L. and Hackenberg, J.J., Appl. Surface Sci., 10, 523(1982).
10. Jill Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1st ed., pp.231, 232, Perkin-Elmer Corporation, United States of America, (1992).
11. W.Sesselmann and T.J.Chuang, Surface Science, 176, 32(1986).