한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 30, No. 2, APR. 1997
<연구논문>

Cl_2 플라즈마를 인가한 $CuCl_X$ 성장 및 PEt_3를 이용한 $CuCl_X$의 식각에 대한 연구

박성언, 김기범
서울대학교 재료공학부

A study of $CuCl_X$ growth mechanism and etching with Cl_2 plasma and PEt_3(Tri-ethyl phosphine)

S. E. Park and K. B. Kim
School of Materials Science & Engineering, Seoul National University,
San 56-1 shillim-dong kwanak-ku, 151-742, Seoul, Korea

Abstract

The growth kinetics of $CuCl_X$ layer on Cu was investigated using Cl_2 gas with/without plasma. The etching kinetics of it was also studied, in which PEt_3 gas as well as Cl_2 gas were used. When plasma and DC bias were applied, not only the growth rate of $CuCl_X$ layer but also the surface concentration of Cl in $CuCl_X$ layer drastically increased. The growth mode is divided into three regimes, where the thickness of $CuCl_X$ layer is proportional to t, log t, $t^{1/2}$, respectively, whether plasma is applied or not. These three regimes correspond to the surface reaction controlled regime, the transient regime, and diffusion controlled regime. It is also identified that the etch rate of Cu is drastically increased as the Cl_2 pressure is increased. However, when plasma and DC bias were applied, the etching rate is decreased, and the CuCl-P-C layer is formed. In addition, as the etching time is increased, the surface concentration of Cl is increased and $CuCl_2$ formed partially.

1. 서 론

현재 반도체 소자의 금속배선 재료로 널리 사용되고 있는 Al 합금은 낮은 융점과 전기적 이동(electromigration) 및 응력 이동 (stress-induced migration)에 대한 낮은 저항성 등으로 인하여 금속배선으로서의 신뢰도가 감소하는 문제점이 있다. 따라서 차세대 반도체 소자의 금속배선 재료로 Al 합금을 대체할 새로운 재료에 대한 관심이 고조되어 왔으며, W, Ag, Au, Cu를 포함하는 다양한 재료에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 Cu는 비저항이 1.67$\mu\Omega$-cm로 Al의 비저항 2.65$\mu\Omega$-cm보다 낮기 때문에 신호전달 지연시간이 작으며, 융점이 1084℃로 크기 때문에 전기적 이동과 응력이동에 대한 큰 저항성을 가지는 등의 장점으로 차세대 반도체 소자의 배선재료로서 연구

되고 있다.[1]

그러나 Cu를 금속배선 재료로 사용하기 위해서는 Cu 박막에 형상(pattern)을 형성할 수 있는 기술이 개발 되어야만 한다. Cu의 건식식각은 주로 Cl 계통의 반응 기체를 이용하는데 반응성 이온 식각(RIE : reactive ion etching) 방법[2-3]과 Hosoi[4] 등이 보고한 광화학 방식, 또한 PEt_3(Tri-ethyl-phosphine)등에 의한 화학적 방식[5]등의 보고가 있다. 이 중 반응성 이온식각방법은 Cl_2 플라즈마에 의하여 CuCl층을 형성시켜 열적에너지로 식각하는 것으로 비등방성 식각이 가능하지만 200℃ 이상의 온도가 필요하기 때문에 현재 mask 재료로 사용되고 있는 photoresist를 사용하지 못한다는 단점이 있으며, PEt_3만을 이용한 화학적 식각은 습식식각과 마찬가지로 비등방성 식각이 어려운 단점이 있다. 따라서 비등방성 식각을 위하여 플라즈마나 혹은 빛을 이용한 식각이 연구되어야만 한다. 현재 Cu와 Cl_2의 반응에 대하여는 Sesselmann[6-8] 등이 연구한 바 있지만, 아직까지 Cu와 Cl_2 플라즈마와의 반응에 대한 연구는 보고된 바 없다. 본 연구에서는 먼저 염소 플라즈마를 이용하여 $CuCl_x$의 성장기구를 연구하고, 염소 플라즈마와 아울러 현재까지 CuCl의 식각 gas로 가장 식각속도가 크다고 알려져 있는 PEt_3를 사용하여 식각기구를 연구하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 제안한 구리의 저온 건식식각에 적합하도록 Fig. 1과 같이 식각 장비를 제작하였다. 식각 장비의 상단부에서 Cl_2 플라즈마를 형성하고, 중단부에 그리드 (grid)를 설치하여 그리드에 DC bias를 인가함으로써 Cl_2플라즈마에 의해 형성된 Cl_2^+이온을 기판에 수직하게 입사시킬 수 있도록 식각 장비를 구성하였다.

본 연구에서 사용된 시편은 $CuCl_x$ 성장에 사용된 시편의 경우 [Cu10000Å/Ti500Å/Si], 그리고 식각에 사용된 시편은 [Cu5000Å/Ti500Å/Si]로

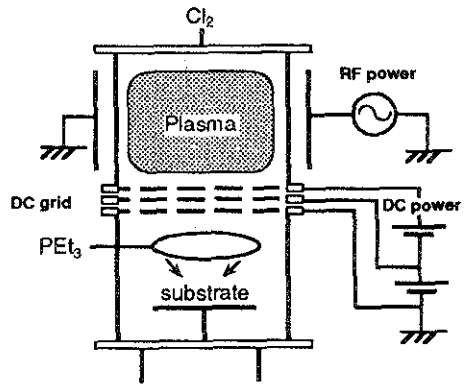

Fig. 1 A schematic diagram of the plasma etc-hing equipment

직류 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering)에 의해 증착되었다. 이와 같이 증착된 시편은 Cl_2 압력(2~10mTorr), DC bias (0~1500V), 노출시간(1~16min.)을 다르게 하면서 RF power =200W의 Cl_2 플라즈마에 노출되었고, 식각을 수행할 경우 이와 동시에 gas shower ring을 통하여 PEt_3가 박막에 분사되도록 하였으며, 기판온도는 기존의 photo-resist를 사용할 수 있는 온도인 150℃로 하였다. 식각시 PEt_3 유량은 30~35sccm 정도로 하였으며 이 때 PEt_3만의 압력은 유량이 35sccm일 경우 약 10mTorr 정도를 나타내었다.

$CuCl_x$ 박막의 표면 형태 분석을 위하여 SEM (scanning electron microscopy) 분석을 하였으며 $CuCl_x$ 박막의 표면 조성은 Cu 표면에 $CuCl_x$ 박막을 형성시킨 후 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

$CuCl_x$의 성장속도의 분석을 위한 $CuCl_x$ 박막의 두께 변화를 α-step profiler로 측정하였다. CuCl의 밀도는 Cu의 밀도에 비해 상대적으로 작아 Cu가 CuCl로 변하면 부피가 증가하게 되므로 Cu/$CuCl_x$ 박막의 두께는 원래의 Cu의 두께보다 증가하게 된다. 따라서 Cl_2 노출 조건에 따라 $CuCl_x$ 박막을 성장시킨 후 Cu/$CuCl_x$ 두께를 측정한 다음에 NH_4OH 식각 용액으로 $CuCl_x$ 박막을 선택적 식각하여 Cu의 두께를 측정함으로써 $CuCl_x$ 박막

의 두께를 측정하였다. 식각속도의 측정은 측정된 CuCl층의 성장속도로부터 식각 후에 남은 CuCl층의 두께를 측정하여 식각된 CuCl층으로부터 식각속도를 계산하였다.

식각후 표면 형상은 광학현미경으로 관찰하였으며, 표면 조성 및 깊이방향의 조성 변화를 관찰하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 및 AES(Auger electron spectroscopy) depth profiling을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 $CuCl_x$ 박막 성장 및 성장기구

Fig. 2에 Cl_2 플라즈마를 형성한 경우와 Cl_2 플라즈마를 형성하지 않은 경우의 $CuCl_x$ 박막 표면의 형태를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. Cl_2플라즈마를 형성하여 $CuCl_x$ 박막을 성장시키면 $CuCl_x$ 박막의 표면 거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Cl_2 플라즈마를 형성한 후 DC bias를 증가시키면 $CuCl_x$ 박막의 표면 거칠기가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 DC grid bias는 이온들에게 방향성을 부여하여 반응이 좀더 기판에 수직한 방향으로 이방성을 갖도록 하나, 본 실험에서는 필름면에서 반응의 균일 정도에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이것은 sputter etch 효과나 또는 이온이 기판에 충돌시 충돌에너지가 증가하여 반응을 활성화시킴으로써 기판 표면에서 고르게 반응이 일어난 것이라 생각할 수 있다. 그러나 본 실험장비의 DC grid bias를 변화시키면 이온의 에너지는 그에 직선적으로 비례하여 증가하게 되지만, 가속된 이온이 평균자유행로 이상의 거리를 이동하면 다른 기체원자 또는 이온과 충돌하게 되므로 실제 기판에 도달하는 에너지는 그렇게 크지 않을 것이라 생각된다. 실제로 그리드로부터 기판까지의 거리는 약 7㎝정도 되는데 비하여 평균 자유 행로는 0.7~2.5㎝정도 되므로 기판에 도달하는 이온이 중성원자들과 약 3~10번의 충돌은 피할 수 없고, 일

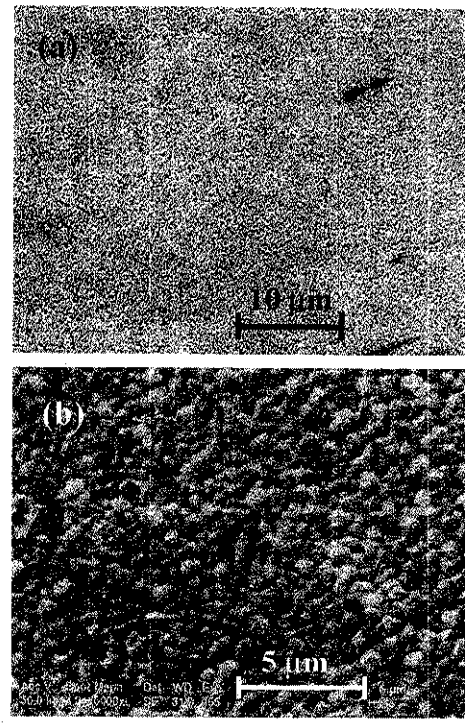

Fig. 2 SEM micrographs showing the surface morphology of CuClx grown at 7 mTorr
(a) without plasma and (b) with Cl_2 plasma

단 충돌이 일어나면 운동에너지의 급격한 감소가 일어나므로 DC grid bias증가에 따른 sputter etch 효과 또한 크지 않을 것이라 생각할 수 있다. 따라서 표면 반응 활성화에 의하여 균일한 반응이 일어났다고 생각할 수밖에 없는데, 여기에서 그와 같은 에너지 증가가 어느 정도 표면 반응을 활성화하는지에 대하여는 아직 미지수이다. 다만 이와 같은 결과로부터 우리는 DC grid bias를 인가함으로써 반응을 균일화시킬 수 있는 가능성을 확인하였다. Fig. 4에 7mTorr의 Cl_2압력에서 RF power가 200W, Cl_2 노출 시간이 1분일 때 RBS로 측정한 표면조성을 나타내었다. Plasma를 인가하지 않은 경우 표면조성은 약 0.8을 나타내었고, 이 값은 Sesselmann[6, 7]등의 보고와도 일치한다. 플라즈마를 인가한 경우 표면조성은 DC bias가 0보다 클

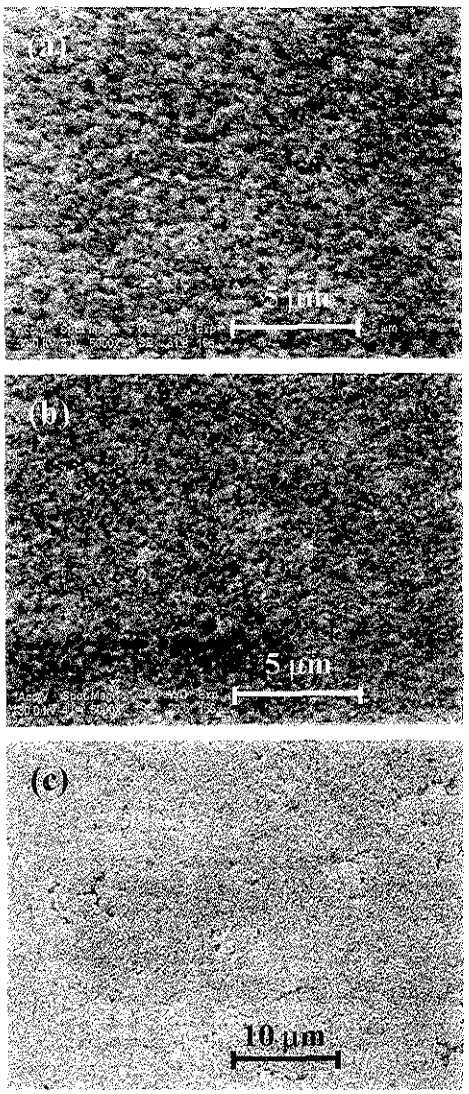

Fig. 3 SEM micrographs showing the surface morphology of $CuCl_x$ grown at 7mTorr and at various DC bias; (a) 100V, (b) 500V and (c) 1200V with Cl_2 plasma

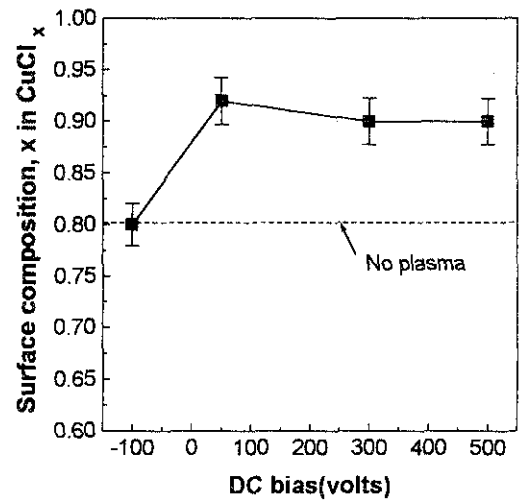

Fig. 4 The surface composition of CuClx layer measured by RBS with DC bias.

경우 $CuCl_x$ 박막 표면의 Cl농도가 약 0.9로 거의 일정하였다. 따라서 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가한 경우에 $CuCl_x$ 박막 표면에서의 Cl 농도가 증가하였다고 볼 수 있는데, 이것은 플라즈마를 형성하지 않은 경우에 비하여 $CuCl_x$ 박막 표면으로 Cl_2^+ 이온 또는 활성화된 Cl 화학종(Cl^*)의 흡착된 양이 증가하여 $CuCl_x$ 박막 표면의 Cl 농도를 증가시켰다고 볼 수 있다. Fig. 5는 $CuCl_x$ 박막의 두께를 Cl_2압력에 따라 나타내었다. RF power를 인가하여 Cl_2 플라즈마를 형성한 경우도 RF power를 인가하지 않은 경우와 마찬가지로 Cl_2 압력의 증가에 따라 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 RF power를 인가하여 Cl_2 플라즈마를 형성하여 박막을 형성한 경우가 RF power를 인가 하지 않은 경우에 비해 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도가 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 Cl_2 플라즈마를 형성하면 플라즈마 내에 Cl_2^+이온 또는 활성화된 Cl^*에 의하여 $CuCl_x$ 박막 표면으로 흡착되는 Cl이 이온화된 상태이거나 활성화된 상태로 흡착되기 때문에 반응의 활성화에너지가 감소하기 때문이라 생각된다. Fig. 6은 Cl_2 플라즈마를 형성한 경우에 각 DC bias에 따른 Cu 박막 표면에 형성되는 $CuCl_x$ 박막의 두께 변화를 Cl_2 노출 시간의 증가에 따라 나타낸 것으로, 형성되는 $CuCl_x$ 박막의 두께는 시간에 따라 t, log t, $t^{1/2}$에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 Sesselmann[6, 7]등의 실험 결과와 일치한다. 즉 Cl_2

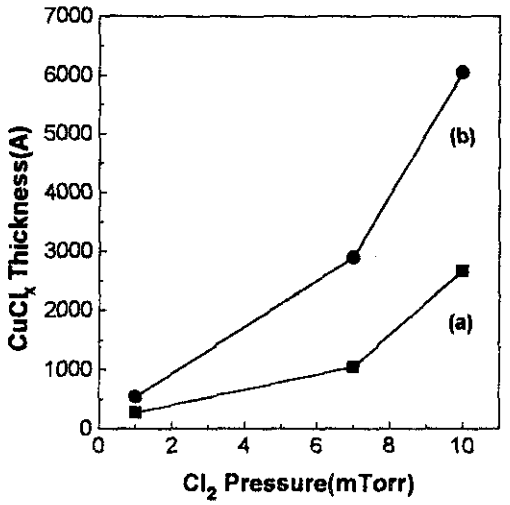

Fig. 5 The growth rate of $CuCl_x$ layer with the various Cl_2 pressure; (a) without plasma and (b) with plasma of 1 min. exposure

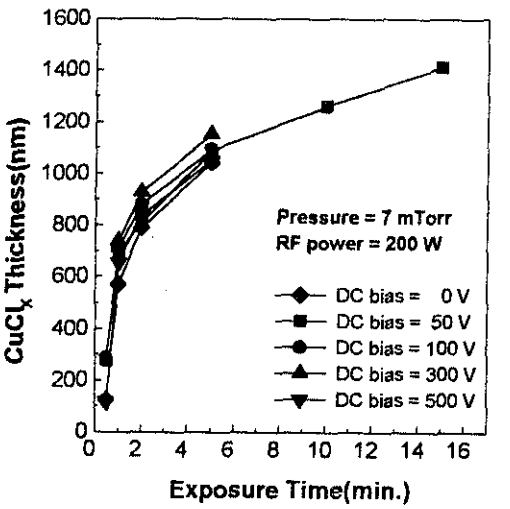

Fig. 6 The change of thickness of $CuCl_x$ layer as the time increase at 7mTorr

플라즈마 및 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가한 경우에는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Cl_2 노출 시간이 작을 때에는 Cl_2 노출 시간의 증가에 따라 $CuCl_x$ 박막의 두께가 선형적으로 증가하고, Cl_2 노출 시간이 클 경우에는 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 Cl_2 노출 시간의 증가에 따라 $CuCl_x$ 박막의 성장이 t, log t, $t^{1/2}$에 비례하는 경향은 Cl_2 플라즈마를 형성하지 않은 경우와 플라즈마를 형성한 경우 모두에서 나타났다. Cl_2 노출 시간이 작은 범위에서 $CuCl_x$ 박막의 성장이 노출 시간 t에 비례하는 것으로부터 $CuCl_x$ 박막의 성장 기구는 $CuCl_x$ 박막 표면에서의 표면 반응 또는 Cu와 $CuCl_x$ 박막의 계면에서의 계면 반응이 속도 결정 단계임을 알 수 있다. 그러나 Cl_2 플라즈마 및 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가하여도 Cu와 $CuCl_x$ 박막의 계면에서의 계면 반응 속도에는 거의 영향을 주지 않을 것이므로, Cl_2 플라즈마 및 Cl_2 플라즈마와 DC bias의 인가로 인하여 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도가 상당히 증가하는 것으로부터 표면반응 이 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도를 지배하는 반응기구임을 알 수 있다. 반면 Cl_2 노출 시간이 큰 범위에서는 점차 Cu의 $CuCl_x$ 박막 표면으로의 확산 거리가 증가하여 Cu의 확산이 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도를 지배하는 반응기구로 이동하게 되어 $CuCl_x$ 박막의 성장이 $t^{1/2}$에 비례하게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과들로부터 $CuCl_x$ 박막의 초기 성장 기구를 Fig. 7과 같이 유추할 수 있다. 즉 $CuCl_x$ 박막의 초기 성장은 CuCl 층을 통한 Cl이나 Cu의 확산이 속도결정단계일 가능성과 Cu/$CuCl_x$ 계면에서의 계면 반응이 속도결정단계일 가능성 및 $CuCl_x$ 층을 통해 확산한 Cu가 표면에서 염소와의 표면반응이 속도결정단계일 가능성이 있을 수 있다. 이 때 CuCl 층에서 Cu 또는 Cl의 확산은 플라즈마의 영향을 별로 받지 않는다고 생각할 수 있고 반응속도도 초기에는 시간에 비례하므로 일단 확산은 초기 성장에 속도결정단계가 아니라고 생각할 수 있다. 또한 일반적으로 금속－할로겐 화합물이나 금속의 산화물에서 sub-lattice를 이루는 원소가 할로겐 또는 산소 원자이고 확산속도는 금속에 비하여 수 order가 느리다고 생각되어지고 있으므로 CuCl 층에서도 Cu가 Cl보다 빠르게 확산한다고 생각할 수 있으며, Sesselmann[7]등도 CuCl 층에서의 Cu확

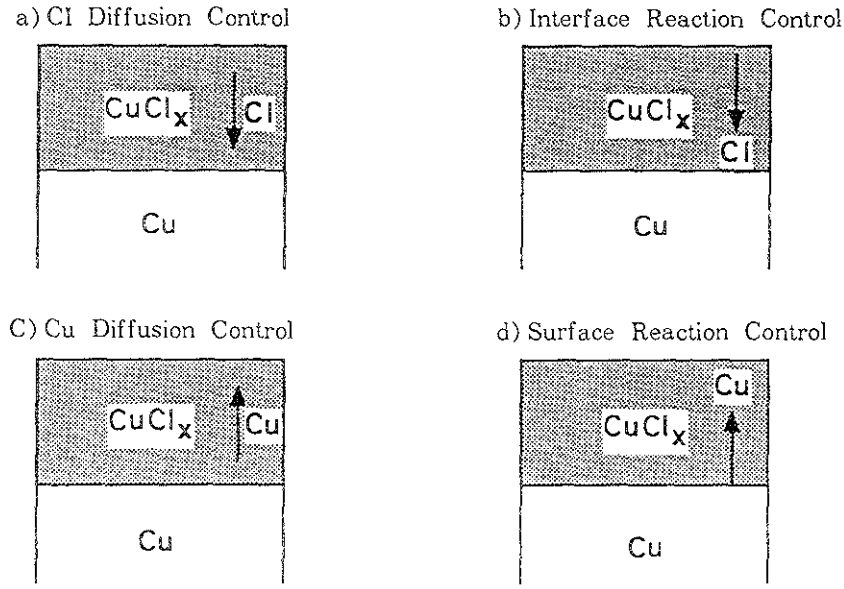

Fig. 7 A schematic diagram showing the possible $CuCl_x$ layer growth mechanisms.
(a) Cl diffusion through $CuCl_x$ layer controls the growth rate
(b) *Interface reaction between Cu/$CuCl_x$ controls the growth rate*
(c) Cu diffusion through $CuCl_x$ layer controls the growth rate
(d) Surface reaction controls the growth rate

산에 대하여 언급하였다. 본 실험에서 사용한 DC grid bias가 1000V이하의 낮은 값을 가지므로 implantation효과는 거의 없다. 이와 같은 자료로부터 Cu가 $CuCl_x$ 박막을 확산하여 $CuCl_x$ 박막 표면에서 흡착된 Cl과 반응함으로써 $CuCl_x$ 박막이 성장한다고 생각할 수 있다. 이 때 $CuCl_x$ 박막의 성장은 앞서 보았듯이 Cl_2 노출 시간의 증가에 따라 t, log t, $t^{1/2}$에 비례한다. 즉 Cl_2 노출 시간이 작을 때는 표면 반응이 $CuCl_x$ 박막의 성장을 지배하는 성장기구이고, Cl_2 노출 시간이 클 때에는 Cu의 확산이 $CuCl_x$ 박막의 성장을 지배하는 성장기구이다. 또한 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 $CuCl_x$ 박막의 성장이 t에 비례하는 구간에서 일정한 Cl_2 압력에서 Cl_2 플라즈마를 형성하면 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도가 Cl_2 플라즈마를 형성하지 않은 경우에 비해 크게 증가하는 것으로부터, $CuCl_x$ 박막의 초기 성장기구는 $CuCl_x$ 박막과 Cu박막 계면에서의 계면 반응이 아니라 $CuCl_x$ 박막 표면에서의 표면 반응임을 알 수 있다. 즉 Cu 박막과 $CuCl_x$ 박막 계면에서의 반응 속도는 Cl_2 플라즈마의 존재 유무에 거의 영향을 받지 않을 것이므로 Fig. 7(b)와 같은 계면 반응이 $CuCl_x$ 박막의 성장기구일 수는 없다. 또한 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가한 경우 성장속도가 $t^{1/2}$에 비례하는 구간에서 확산 계수를 구하여 보면 대략 $\sim 10^{-11}$㎠/s정도의 수치를 나타내었는데, Sesselmann[7]등이 구한 확산 계수와 거의 비슷한 수치를 나타낸 것으로 보아 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가하여도 Cu의 확산 속도는 거의 증가하지 않는 것으로 생각된다. 따라서 플라즈마에 의한 성장속도의 증가를 설명하려면 성장초기에 Fig. 7(d)와 같은 성장기구를 보이는 것으로 생각된다. 이 때 플라즈마나 DC bias로 인하여 성

장 속도가 증가하는 것은 표면에 활성화된 Cl 화학종의 흡착이 증가하여 표면에서 Cu와 Cl의 반응에 필요한 활성화에너지 장벽이 낮아진 것이라 생각할 수 있다. 온도에 따른 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도의 변화로부터 기울기를 구하여 보면 약 0.18 ~0.19eV의 낮은 활성화 에너지값을 보이는데 이것은 표면 반응의 활성화 에너지라고 볼 수 있다.

3. 2 $CuCl_x$ 식각

Farkas[5]등은 구리를 Cl_2와 PEt_3에 노출시켰을 경우 420K에서 약 1000nm/min. 의 식각속도를 나타내었고, 반응물을 분석한 결과 $CuCl(PEt_3)_2$로 밝혀졌다고 보고하였다. 이 $CuCl(PEt_3)_2$은 350K에서 증기압이 500mTorr로 매우 높은 편이기 때문에 그와 같은 큰 식각속도를 보인 것으로 생각된다. Fig. 8에 PEt_3유량을 35sccm으로 고정시키고 Cl_2의 유량에 따른 식각속도의 변화를 나타내었다. 이 때 식각은 전술한 바와 같이 사실상 CuCl이 식각되는 것이지만 Cu의 식각속도로 계산하여 나타내었다. Cl_2 플라즈마를 형성시키지 않은 경우와 형성시킨 경우 모두 Cl_2의 유량이 증가함에 따라 식각속도는 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한

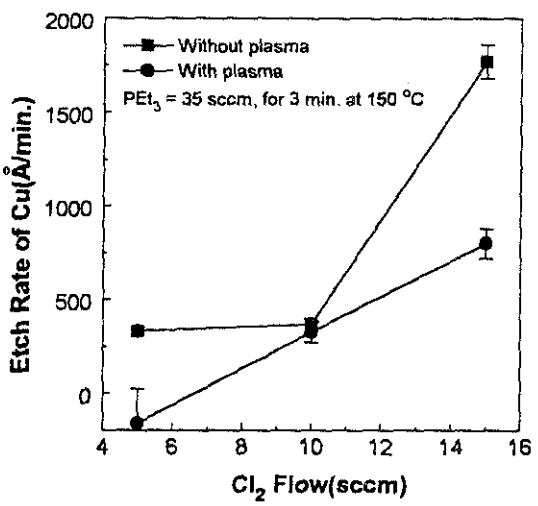

Fig. 8 The change of the etch rate of Cu as a function of Cl_2 pressure; PEt_3 flow is 35sccm for 3min. at 150℃

플라즈마를 형성시키지 않은 경우가 형성시킨 경우에 비하여 식각속도가 높은 것을 알 수 있다. 그림에서 플라즈마를 형성시키지 않은 경우 최대 식각속도는 약 1770Å/min.을 나타내었다. 이 값은 Farkas[5]등이 보고한 10000Å/min. 보다 작은 값이지만 3분 안에 시편이 거의 식각되어 Ti층이 노출된 것으로 보아 실제 정확한 식각속도는 이보다 더 클 것으로 생각된다. 그러나 플라즈마를 인가한 경우 식각속도는 매우 낮아졌는데 이것은 플라즈마를 인가함으로써 식각반응보다는 $CuCl_x$의 성장반응이 빨라지고 있다고 생각할 수 있다. 이전 실험에서 $CuCl_x$의 성장은 플라즈마를 인가한 경우 플라즈마를 인가하지 않은 경우보다 크게 증가하는 것을 관찰하였다. Fig. 9에 식각후 시편형상을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 플라즈마를 형성시키지 않은 경우 식각속도는 크지만 시편의 식각후 morphology는 매우 불균일하여 완전히 식각된 부분이 있는가 하면 거의 식각반응이 일어나지 않은 부분도 있었으나, 플라즈마에 노출된 시편은 비교적 균일한 모습을 보임을 알 수 있다. 기판에 도달하는 이온의 에너지의 영향을 알아보기 위하여 DC bias를 변화시키면서 식각하였을 경우 Fig. 10와 같이 DC bias가 증가하면서 식각속도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 박막 표면에 제공되는 Cl_2^-이온에 의한 전체 에너지는 Cl_2^+이온의 유속과 Cl_2^-이온 에너지의 곱에 의해 결정되어지는데, 이것은 결국 반응에 중요한 인자가 이온의 양과 속도라는 것을 의미한다.[9] 이 때 DC bias를 증가시키면 $CuCl_x$ 박막 표면에 도달되는 Cl_2^-이온의 속도가 증가하여 Cl_2^-이온 에너지가 증가할 것이라 생각된다. 따라서 앞서 $CuCl_x$ 성장에서도 관찰되었듯이 DC bias를 인가하면 DC bias를 인가하지 않은 경우에 비해 DC bias의 증가에 따라 $CuCl_x$ 박막 표면에 공급되는 전체 에너지가 증가하여 $CuCl_x$ 박막의 성장 속도 및 식각속도가 증가할 것으로 생각된다. 이 때 어떤 반응이 더욱 활성화 되는가에 따라 식각속도가 증가할 수도 있고 감소할 수도 있는데 이 경우 식각속도가 감소하는 것은 Fig. 8에서 플라즈마를 인가한 경우 식각속도가 감

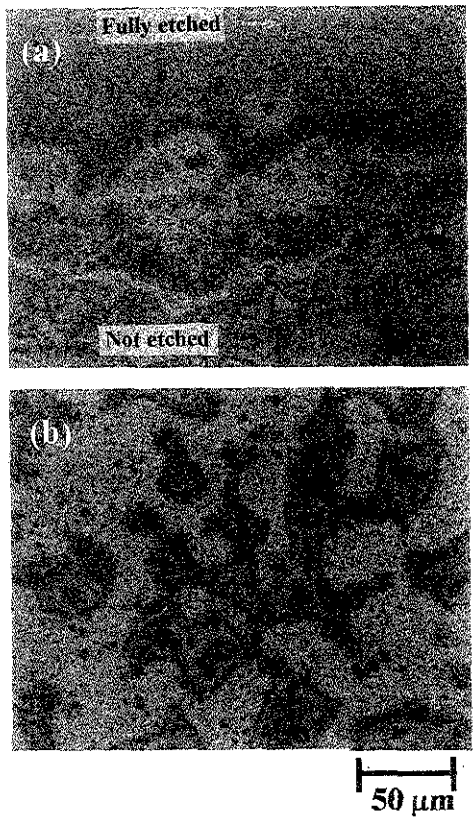

Fig. 9 The plan view micrographs of $CuCl_x$ surface etched with PEt_3; (a) without plasma and (b) with plasma observed with optical microscope

소하는 것과 마찬가지로 기판에 도달하는 에너지가 커질수록 식각반응을 활성화시키기보다는 식각을 억제하는 반응을 일으키는 것으로 생각되었다. 이와 같은 플라즈마 및 DC bias인가에 따른 식각속도 감소의 이유를 규명하기 위하여 식각한 시편을 XPS와 AES로 분석하였고, Fig. 11에는 식각한 박막 및 Cu의 XPS 측정 결과를 나타내었다. Fig. 11(b)의 식각된 박막의 XPS 결과를 Fig. 11(a)의 Cu 박막과 비교하여 보면 Cu의 $2p_{3/2}$ peak의 모양이 Cl_2 플라즈마 및 PEt_3에 노출시킨 박막의 경우 비대칭적인 모양을 보이며 약간의 satellite peak도 나타나는 것을 볼 수 있다. Cu의 $2p_{3/2}$

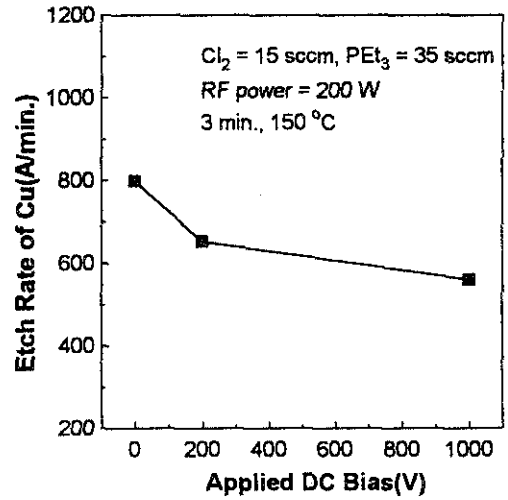

Fig. 10 The change of the etch rate of Cu as a function of DC bias; PEt_3 flow=35sccm, Cl_2 flow =15sccm, RF power=200W, for 3min. at 150℃

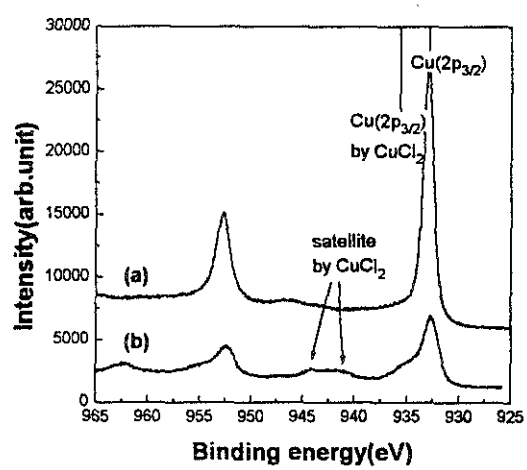

Fig. 11 The change of XPS spectra of (a) Cu sample and (b) sample exposed to Cl_2 plasma and PEt_3 for 3min.

peak은 CuCl이 될 경우는 거의 변하지 않으나, $CuCl_2$가 형성되는 경우 2.7eV정도 높은 에너지 쪽으로 이동하며 satellite peak도 나타나는데, peak이 비대칭적이 되는 것과 약간의 satellite peak가 나타나는 것으로 보아 부분적으로 $CuCl_2$ 형성이

일어난다고 생각할 수 있다. 또한 박막의 표면에서 P는 검출되지 않았다. 이것으로 보아 일단 Cl_2 플라즈마와 PEt_3의 반응 부산물은 박막 표면에는 거의 없다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 12에는 식각한 Cu 박막의 깊이 방향으로의 AES 분석 결과를 나타내었다. Fig. 12(a)에는 Cl_2=15sccm, RF power=200W 조건에서 3분간 노출하여 CuCl층을 형성 시킨 결과로서 표면층을 제외하고는 탄소의 양은 매우 작은 것으로 나타났고 Cl_2의 양은 상대적으로 Cu보다는 작은 값으로 나타났다. 그러나 박막을 PEt_3와 같이 3분간 노출한 Fig. 12(b)와 10분간 노출한 Fig. 12(c) 모두 탄소와 P의 peak이 검출되었다. 또한 탄소와 P의 양이 Cu 층과 CuCl 층 사이에서 증가하는 것으로 보아 CuCl-P-C로 이루어진 층이 존재하는 것으로 생각되었다. 이 때의 $CuCl_x$층의 성장은 CuCl-P-C layer를 통해 확산한 구리가 Cl_2와 반응하여 성장하는 것으로 생각된다. 또한 그림에서 Fig. 12(b)의 3분간 플라즈마에 노출한 경우 표면의 Cl_2 농도는 구리보다 작으나, Fig. 12(c)의 10분간 노출한 시편의 경우 거의 구리와 같거나 오히려 구리보다 더 커지는 것을 볼 수 있고, 이것은 식각이 진행되면서 부분적으로 $CuCl_2$ 형성이 이루어지는 것으로 생각되었다. 이와 같은 부분적인 $CuCl_2$ 형성은 Fig. 11의 XPS 결과로도 확인할 수 있었다. 이 경우 시간이 지나서 CuCl 층의 성장기구가 CuCl 층이 두꺼워지면서 Cu의 확산이 전체 반응속도를 지배하는 Cu의 diffusion controlled regime이 되어 $CuCl_2$ formation이 일어났다고 생각할 수 있다. 따라서 식각속도를 더 높이기 위해서는 이같은 contaminant layer 및 $CuCl_2$ layer의 형성을 억제시키는 것이 중요한 인자로 작용할 것으로 보인다. 플라즈마와 PEt_3의 반응을 억제하기 위하여 먼저 Cl_2 플라즈마를 이용하여 $CuCl_x$를 형성시킨 후 PEt_3를 가하여 식각한 경우 PEt_3의 유량에 따른 식각속도의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 PEt_3의 유량이 증가함에 따라 식각속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있고, 이 때 최대 식각속도는 약 2000 Å/min. 정도로 관찰되었다.

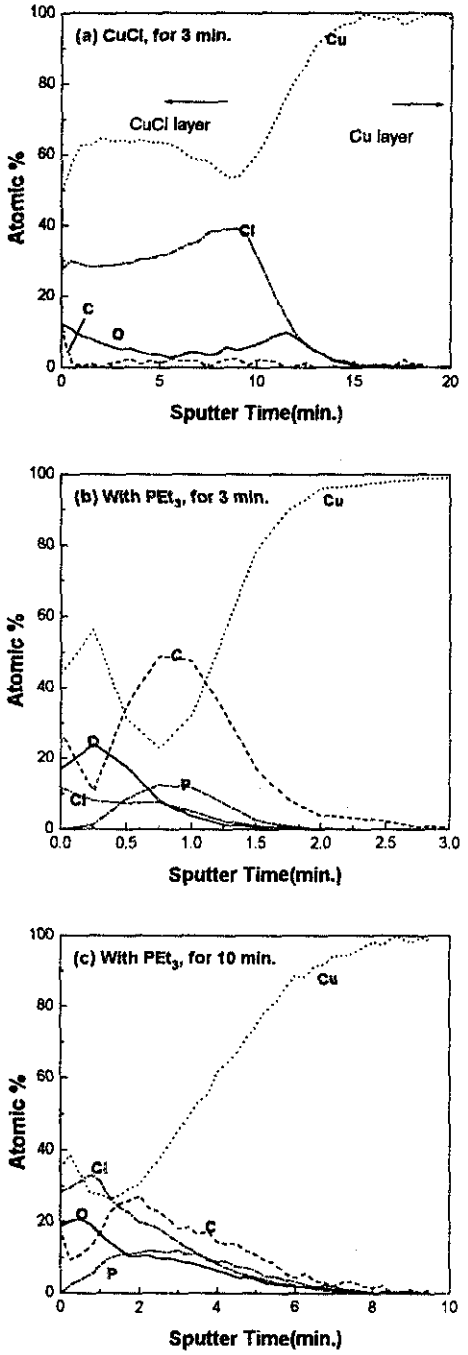

Fig. 12 The change of AES spectra of Cu samples; (a) sample exposed to Cl_2 plasma for 3min., (b) sample exposed to Cl_2 plasma and PEt_3 for 3min., and (c) sample exposed to Cl_2 plasma and PEt_3 for 10 min.

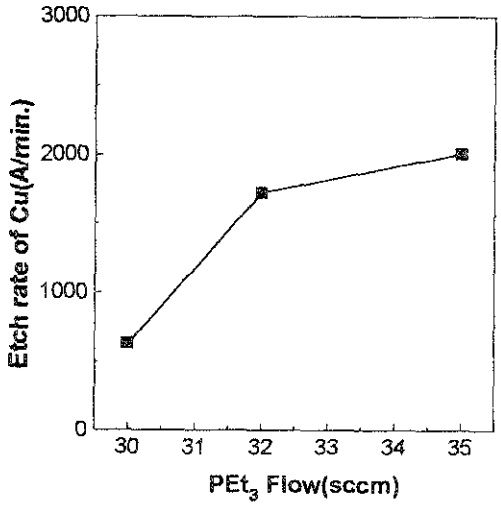

Fig. 13 The etch rate of Cu with the various PEt_3 pressure for 3min. at 150℃; 1min. exposure after $CuCl_x$ formation with Cl_2 plasma

4. 결 론

이상과 같은 실험으로부터 다음과 같이 결론지을 수 있었다.

1) $CuCl_x$ 박막 성장시 Cl_2플라즈마를 가하면 표면 거칠기가 증가하지만, DC bias를 증가하면 $CuCl_x$ 박막의 표면 거칠기가 감소한다.

2) Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가하면 Cl_2 플라즈마를 인가하지 않은 경우보다 $CuCl_x$ 박막의 성장속도가 크게 증가하는데 이것은 활성화된 Cl 화학종의 흡착이 증가하여 Cu와 Cl의 표면반응의 활성화에너지 장벽이 낮아짐에 기인한 것이라 생각된다.

3) $CuCl_x$ 박막의 성장은 Cl_2의 노출 시간의 증가에 따라 t, log t, $t^{1/2}$에 비례하며, Cl_2 압력이 7mTorr일 때 Cl_2 플라즈마와 DC bias를 인가한 경우 약 7000Å 정도의 두꺼운 $CuCl_x$ 박막이 형성될 때까지 $CuCl_x$ 박막의 성장 기구는 표면반응 기구라고 생각된다.

4) Cl_2 플라즈마와 PEt_3를 이용한 Cu의 건식식각의 경우 Cl_2의 유량에 따라서 식각속도가 증가하는 것을 관찰하였고, 이 때 최대의 식각속도는 플라즈마를 인가하지 않은 경우 1770Å/min.이상, 그리고 플라즈마를 인가한 경우 약 800Å/min.을 나타내었다.

5) DC bias를 인가한 경우 식각속도는 DC bias가 증가함에 따라 약간 감소하는 것으로 나타났다. 플라즈마를 인가한 경우와 DC bias가 증가하는 경우 식각속도가 작아지는 것은 플라즈마 내의 이온 또는 활성화된 화학종과 PEt_3사이에 반응이 일어나 상대적으로 식각이 어려운 CuCl-P-C층 및 부분적으로 $CuCl_2$ layer의 형성 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 반도체분야 교육부 학술연구조성비 (95-E-1019)에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Miyazaki, K. Hinode, Y. Homma, and K. Mukai, Extended Abstract of 48th Fall Meeting, Jpn. Soc. Appl. Phys., (1987)329
2. B. J. Howard and Ch. Steinbruchel, Appl. Phys. Lett. 59, (1991)914
3. G. C. Schwartz and P. M. Schaible, J. Electrochem. Soc. 130, (1983)1777
4. N. Hosoi and Y. Ohshita, Appl. Phys. Lett. 63, (1993)2703
5. J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, and L. H. Dubios, J. Appl. Phys., 73, (1993)1455
6. W. Sesselmann, T. J. Chuang, Surface Science 176, (1986) 32
7. W. Sesselmann, T. J. Chuang, Surface Science 176, (1986)67
8. W. Sesselmann, T. J. Chuang, Surface Science 178, (1986)787
9. D. Dane, and T. D. Mantei, Appl. Phys. Lett., 65, (1994)478