

Al(Si, Cu) 합금막의 플라즈마 식각후 표면 특성

Surface Properties of Al(Si, Cu) Alloy Film after Plasma Etching

논문
9-3-9

구진근,[Ⓢ] 김창일,^{*} 박형호,^{**} 권광호,^{***} 현영철,[Ⓢ] 서경수,[Ⓢ] 남기수[Ⓢ]
(Jin-Kun Goo,[Ⓢ] Chang-Il Kim,^{*} Hyung-Ho Park,^{**} Kwang-Ho Kwon,^{***}
Yeoung-Cheol Hyeon,[Ⓢ] Kyung-Soo Suh,[Ⓢ] Kee-Soo Nam[Ⓢ])

Abstract

The surface properties of Al(Si, Cu) alloy film after plasma etching using the chemistries of chlorinated and fluorinated gases with varying the etching time have been investigated using X-ray Photoelectron Spectroscopy. Impurities of C, Cl, F and O etc are observed on the etched Al(Si, Cu) films.

After 95% etching, aluminum and silicon show metallic states and oxidized (partially chlorinated) states, copper shows Cu metallic states and Cu-Cl_x(x<1) bonds. The core level Cu 2p peak show broadening of the peaks with increasing the etching time from a pure Cu state and shake-up satellite structure with only 110% etched sample. From these results and the changes of Cu LMM auger peaks, it is found that Cu forms CuCl_x (x<1) chlorinated compound after 90% and 95% etching, and CuCl_x (1<x<2) after 110% etching. At the same time, aluminum shows Al-Cl and Al-F bonds while silicon show only Si-O bonds after 110% etching.

Key Words(중요용어): Aluminum(알루미늄), Copper(구리), RIE(반응성이온식각), Plasma(플라즈마), Al alloy(알루미늄 합금)

1. 서 론

집적회로는 단일기판에 분리되어 제작된 수 많은 단위 소자들을 원하는 회로의 동작을 구현하기 위하여 특정 단위소자를 금속선으로 상호 연결하여 구현한다. 이와 같이 단위소자들을 연결하기 위하여 금속을 증착하고 패터닝하는 반도체 소자 제조공정을 금속배선공정이라 하며, VLSI급 집적회로를 구현하기 위해서는 금속막을 적층하여 사용하는 다층 배선구조를 이용하고 있다. 이러한 금속 배선공정에 사용되는 물질은 일반적으로 전기 전도도가 우수하고 하부 물질과의 접착성(adhesion)이 양호하여야 한다. 따라서 Al은 비저항이 낮고(2.7 [μΩ-cm]), SiO₂ 및 Si과의 접착성(adhesion)이 양호하기 때문에 금속배선 재료로서 가장 많이 사

용되고 있다. 그러나 Al은 용점이 낮고(660[°C]), Si와 공용(eutectic) 온도가 낮으며(577[°C]), 400 [°C]이하의 낮은 온도에서도 hillocks 현상을 나타내고, electromigration과 부식에 대한 저항성이 약하며, junction spiking을 야기하는 단점이 있다.^[1-3]

집적회로의 집적도가 증가함에 따라 junction depth가 감소하게 되어서 Al막을 사용하는 경우 junction spiking 현상이 심각한 문제점으로 부각되었는데, 이를 억제하기 위하여 Si를 Al내에 첨가하여 사용하여 왔다.^[3] Al 금속내에 Si를 첨가하는 경우 junction spiking을 억제할 뿐만 아니라, Al 배선 형성을 위한 식각공정에 주로 사용되고 있는 chlorine 화합물 가스에 의한 Si의 식각이 용이한(예를들면 SiCl₄의 boiling point가 58[°C]로 낮다.) 장점을 갖고 있다.^[4] 또한 electromigration현상과 stress migration 현상을 억제하기 위하여 Al에 Si 및 Cu등을 첨가하는 Al-Si-Cu 고용체가 VLSI급 집적회로의 배선구조에 주로 사용되고 있다.^[1-4]

한편 Cu는 낮은 비저항(1.67[μΩ-cm])과 고 용점(melting point; 1,083[°C])으로 인하여 차세대 배선재료로서 각광을 받고 있다.^[5-6] 그러나 증기압이

Ⓢ 한국전자통신연구소 반도체연구단

* 안양대학교 전기공학과

** 연세대학교 세라믹공학과

*** 한서대학교 전자공학과

접수일자 : 1995년 10월 24일

심사완료 : 1996년 1월 15일

높은 Cu 할로젠 화합물을 형성하기가 용이하지 못하기 때문에 아직 Cu를 식각할 수 있는 기술이 개발되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Cu식각에 대한 많은 연구가 진행중이나, 아직 반도체 제조공정에 적용할 수 있는 식각공정은 개발되지 않은 상태이다. Cu식각기술의 개발은 Cu와 할로젠 가스 플라즈마와의 표면반응의 규명에 달려있다고 할 수 있다.

따라서 본 연구는 Cu 식각에 관한 연구의 전 단계로서 Al(Si, Cu)막을 가스 플라즈마내에서 식각하는 경우, Al(Si, Cu) 표면에서 일어나는 반응을 조사하고, 할로젠 가스 플라즈마와 Cu의 표면반응을 규명하고자 하였다.

2. 실험

0.85-1.15[Ω .cm]의 비저항을 갖는 p-type Si wafer를 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 De Ionized water로 세척한 후 420[°C]에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 SiO₂막을 600[nm] 증착시켰다. 산화막을 증착시킨 후 Varian 3180 sputtering system을 사용하여 상온, 6[mTorr] 분위기 하에서 Al-1%Si-0.5%Cu target을 사용하여 금속막을 1,000[nm] 증착시켰다. 이후 금속막을 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 박막 두께의 90, 95 및 110% 플라즈마 식각하였다. 식각은 1.97 [watts/cm²]의 RF power density, 600[mTorr]의 반응 압력하에서 He : CHF₃ ; Cl₂ : SiCl₄ = 200 : 5 : 9 : 116 [sccm]의 조건하에서 수행되었으며, 이때 하부전극의 온도는 20[°C] 이었다. Optical endpoint detector와 α -step을 이용하여 구한 식각속도로 부터 식각시간을 결정하였다.

식각 전후의 시료의 표면조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R X-선 광전자 분광기 (XPS)로 수행하였다. 에너지 원으로는 250 [watts]의 MgK α (1253.6[eV]) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면조성분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep) 100[eV]로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20[eV]로 수행하였다. 식각후 변화된 표면상태에서 존재하는 원소들의 화학적 결합상태 해석을 위한 curve fitting은 Gaussian과 Lorentzian functions를 사용한 least square fitting technique으로 행하여졌다.

3. 결과 및 고찰

Al(Si, Cu) 박막을 플라즈마 식각후 표면에 존재하는 원소를 검출하기 위해서 XPS를 사용하여 wide scan analysis를 수행하였다.

그림 1은 Al(Si, Cu) 박막의 95% 식각된 시료의 wide scan survey 결과를 나타내었다. 그림 1에서 Al, Si, Cu, Cl, O, F 및 C 등의 원소가 검출됨을 알 수 있다. 이러한 원소들은 검출되는 상대적인 강도의 차이가 있지만 Al(Si, Cu) 박막의 90%, 110% 식각한 시료 모두에서 동일하게 관찰되었다. 한편 플라즈마 식각을 수행하지 않은 Al(Si, Cu) 막의 wide scan analysis에서는 Al, O, C만이 검출되었다. 가스 플라즈마에 노출되지 않은 시료에서 Si, Cu가 검출되지 않은 것은 Al(Si, Cu) 막에 고용되어 있는 Si 및 Cu의 양이 각각 1% 및 0.5%로 XPS의 검출 한계이하로 존재하기 때문이다. 따라서 식각후 관찰되는 Cl 및 F는 가스 플라즈마에서 기인하는 원소이고, 기판 산화막에서 검출되는 Si 및 Cu는 Al(Si, Cu) 막의 식각공정동안 Al과 식각속도의 차이에 의하여 Al에 비하여 상대적으로 식각반응이 느리게 진행되어 식각 표면에 잔류물의 형태로 남기 때문이다. 한편 식각 전.후 시료의 표면에서 관찰되는 산소는 시료의 대기 노출에 따른 산소의 오염에 의한 것으로 판단된다.

식각공정동안 표면에 잔존하는 Cu 및 Si과 식각중 일어나는 가스 플라즈마 성분과 Al의 화학적 결합상태를 조사함으로써 Al의 식각기구를 이해하고, 아울러 Cu 및 Si의 잔류상태를 관찰하고자 하였다.

그림 2에 Al(Si, Cu) 박막의 110% (over etch) 식각후 표면에서 관찰되는 Al 2p(a) 및 Cu 2p3(b)와 80% 식각후 Si 2p(c) 피이크의 take-off angle 75°에서 관찰한 narrow scan spectra의 deconvolution결과를 나타내었다. 그림 2 (a)에서 Al은 75[eV]에서 Al-Cl 혹은 Al-O결합, 77.5[eV]에서 Al-F의 결합에 해당하는 피이크를 나타내었다. Al-Cl과 Al-O는 각각 AlCl₃ 및 Al₂O₃에서 관찰되는 결합상태로 0.2[eV] 이내의 chemical shift를 나타내기 때문에 Al 2p 피이크의 관찰만으로는 그 화학적 결합상태를 판단할 수 없다. 한편, 77.5[eV]에서 나타나는 Al-F결합에서는 Cu 3p3 피이크가 혼재되어 있는 것으로 판단된다. Cu 3p3 피이크의 존재는 80[eV]에서 관찰되는 Cu 3p1 피이크로부터 유추할 수 있으며, Cu 3p3와 Cu 3p1이 검출되는 광전자 피이크 세기의 강도(intensity)가 2:1이므로 Al-F결합은 전체 피이크 area의 약 31%에 해당한다. AlCl₃와 AlF₃의 열역학적 데이터인 생성열(heat of formation)은 각각 -166

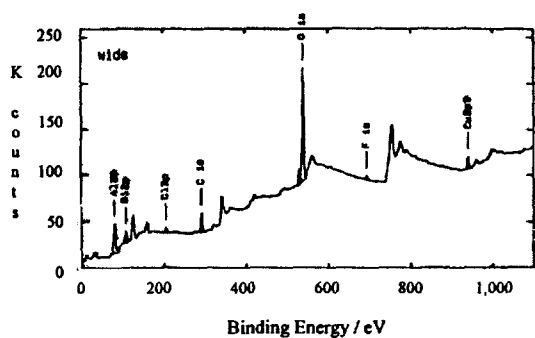


그림 1 95% 식각된 Al(Si, Cu)막의 XPS wide scan 스펙트럼

Fig. 1 XPS wide scan spectrum of 95% etched Al(Si, Cu) film.

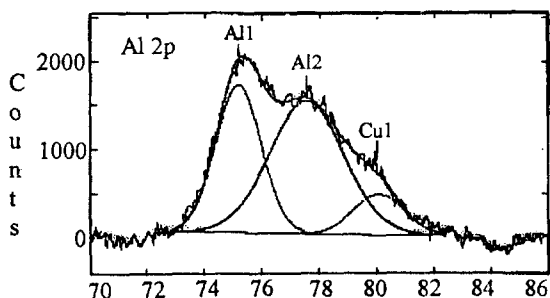
(a) Al 2p

[cal/mol °K] 및 $-311[\text{cal/mol } ^\circ\text{K}]$ 이므로, 본 실험에서 사용한 가스 플라즈마 분위기하에서 Al-F 결합이 형성되리라고 예측할 수 있다. 그러나 이와 같이 형성된 AlCl_3 및 AlF_3 반응물은 각각 $100[^\circ\text{C}]$ 및 $1,238[^\circ\text{C}]$ 에서 $1[\text{mmHg}]$ 의 증기압(vapor pressure)을 나타내어, AlCl_3 의 경우에는 상대적으로 높은 증기압을 나타내어 쉽게 제거되고 있으나, AlF_3 의 경우 반응은 용이하나 형성된 반응물은 가스 상태로 쉽게 제거되지 않음을 알 수 있고, 그 결과 식각된 시료의 표면에 상당량의 Al-F 결합이 검출되는 것으로 판단된다. 이러한 경향은 가스 플라즈마내의 Cl radical의 증가에 따라 Al(Si, Cu)막의 식각 속도가 거의 선형적으로 증가하나 플라즈마 내에 fluorinated gas의 증가가 식각속도를 감소시키는 원인을 잘 설명해 주며 110% 식각후 제거되어야 하는 Al이 SiO_2 막위에서 AlF_3 결합으로 잔류하게 됨을 알 수 있다.

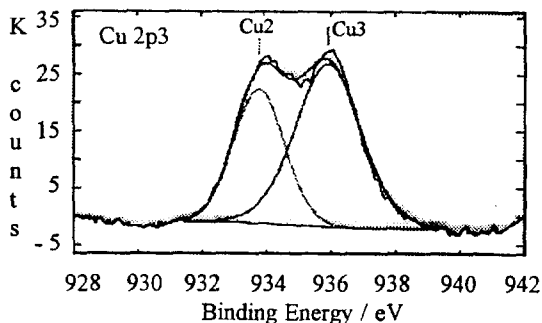
그림 2(b)에 나타난 Cu 2p3의 경우 2가지 이상의 Cu 결합상태를 확인할 수 있으나, 일반적으로 Cu의 경우, 산화상태가 2미만인 metallic Cu, Cu_2O , CuCl 등은 Cu 2p3의 광전자 피크는 $932.5[\text{eV}]$ 에서 거의 동일하게 관찰되어 bonding states의 구분이 어려우나, 산화상태가 2인 CuO , CuCl_2 , CuF_2 등은 각각 933.6 , 934.5 , $936[\text{eV}]$ 에서 Cu 2p3 피크가 관찰되어 chemical shift에 따른 bonding states의 구분이 가능하다. 또한 satellite peak를 수반하므로 산화상태의 관별이 가능하며, 이러한 satellite peak은 110% 식각된 시료에서 분명하게 검출되었다. 따라서 본 deconvolution 결과에서 110% 식각후 잔류 Cu는 $934[\text{eV}]$ 근처에서 나

타나는 CuO , CuCl_2 결합과 $936[\text{eV}]$ 에서 나타나는 CuF_2 가 혼재되어있는 상태를 알 수 있다.

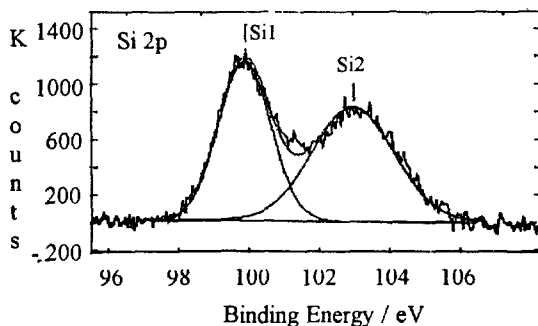
그림 2 (c)의 80% 식각된 Al(Si, Cu) 박막 표면에서 관찰되는 Si 2p 광전자 피크는 $99.6[\text{eV}]$ 에서 Si-Si 결합에 의한 metallic Si상태를, $103[\text{eV}]$ 는 불완전 산화(uncomplete oxidation)에서 기인하는 Si-O 또는 Si-halogen ion(F, Cl)의 부분적 결합에 해당한다. Si의 경우 SiF_4 또는 SiCl_4 등의 반



(a) Al 2p



(b) Cu 2p3



(c) Si 2p

그림 2 Narrow scan spectra의 deconvolutions: Al 2p(a), Cu 2p3(b)와 Si 2p(c)

Fig. 2 Deconvolutions of the narrow scan spectra: Al 2p(a), Cu 2p3(b) and Si 2p(c).

응물 합성으로 쉽게 기화될 수 있음에도 불구하고, 본 실험에서 사용하는 가스 플라즈마 분위기에서 metallic Si 등의 형태로 잔류하게됨을 확인할 수 있다.

이상에서 확인한 Al, Cu 및 Si에서의 결합상태를 자세히 규명하기 위하여 그림 3에 Al(Si, Cu) 박막의 110%(over etch) 및 95% 식각후 O 1s의 narrow scan spectra 변화를 나타내었다. 110% 식각후 관찰되는 O 1s는 전형적인 SiO₂에서 관찰되는 O-Si결합으로 532.7[eV]의 결합 에너지를 나타내며, 95% 식각시에는 피이크의 반치폭 증가가 선명하여 2가지의 chemical bonding states를 나타낼 수 있다. 이는 532.7[eV]의 O-Si결합과 531.7[eV]의 O-metal(Al, Cu 등) 결합에 해당되는 피이크의 중첩으로 설명되어 진다. 따라서 110% 식각에서 O-metal 결합이 거의 존재하지 않는 것으로부터 이 상태에서 관찰되는 Cu와 Al은 주로 halogen ion과 결합되어 있는 형태임을 알 수 있고, 95% 식각시 관찰되는 Si, Cu 및 Al은 halogen 결합과 oxygen 결합을 동시에 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 Al(Si, Cu) 박막의 100% 이상 식각시 금속 박막은 거의 식각이 이루어지고, 잔류하는 금속 성분이 가스 플라즈마 분위기에 노출되어 충분한 표면 반응이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 화학결합상태의 분석을 기준으로 식각이 진행되는 동안의 표면상태를 분석하였다.

그림 4에 Al(Si, Cu) 박막의 90%, 95% 및 110% 식각후 표면상태에서 얻어지는 Al(a), Cu(b) 및 Si(c)의 narrow scan spectrum을 제시하였다. 그

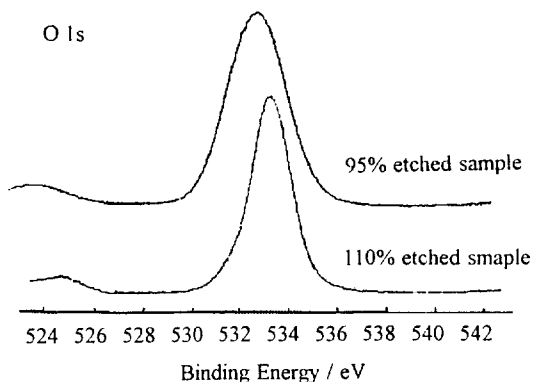
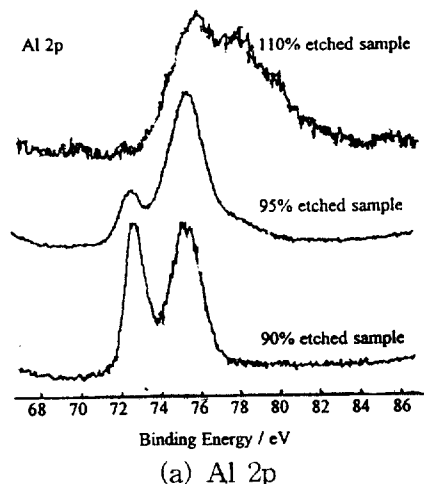


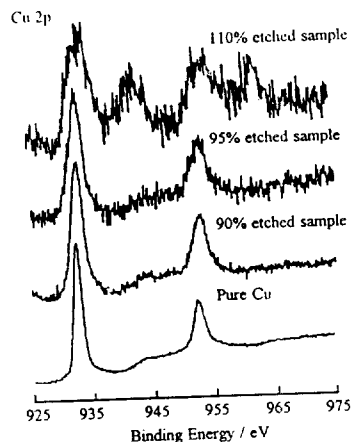
그림 3 식각 시간에 따른 O 1s photoelectron spectra의 변화

Fig. 3 Changes of O 1s photoelectron spectra with etching time.

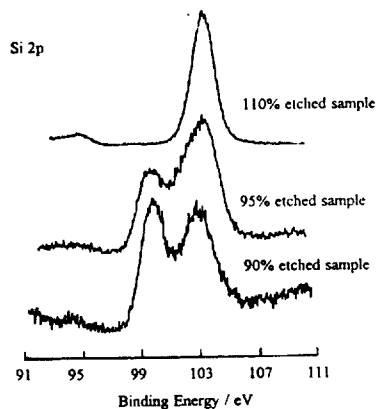
림 4(a)에서 90% 식각된 시료에서 Al 2p의 경우



(a) Al 2p



(b) Cu 2p



(c) Si 2p

그림 4 식각 시간에 따른 Al 2p(a), Cu 2p(b) and Si 2p(c)의 photoelectron spectra의 변화

Fig. 4 Changes of Al 2p(a), Cu 2p(b) and Si 2p(c) photoelectron spectra with etching time.

2개의 peaks을 관찰 할 수 있다. 72.5[eV]는 Al-Al 결합 에너지에 해당하고, 75[eV]는 Al₂O₃의 결합 조성에서 관찰되는 Al-O 및 Al-Cl 결합에 해당된다. Al-O 결합은 Al(Si, Cu)막의 대기 노출에 따라 형성되는 표면 Al 산화층에 기인하는 것이다. 금속 막의 식각이 진행됨에 따라 식각된 Al(Si, Cu) 표면에서는 Al-Al 결합이 상대적으로 감소하고 75[eV] 근처의 peak이 상대적으로 증가하였음을 나타낸다. 77.5[eV] peak의 상대적 증가는 식각이 진행됨에 따라 잔류 Cu의 양의 증가에 의해 77.5[eV]의 결합 에너지를 갖는 Cu 3p_{3/2} peak의 기여가 증가하기 때문이다. 따라서 77.5[eV]에서 검출되는 광전자 피크는 Al-F 결합 및 Cu 3p_{3/2} peak, 75[eV]에서 나타나는 peak은 Al-Cl 결합에 해당된다. 이는 식각이 진행됨에 따라 Al(Si, Cu) 막에서 검출되는 Al이 사라지고, 남아있는 residue Al이 Cl 혹은 F와 결합하여 제거되어지고 있는 과정에 있음을 의미한다.

그림 4(b)는 식각 정도에 따른 Cu 2p_{3/2} 및 Cu 2p_{1/2} peaks 변화를 나타낸 것이다. Peaks의 변화를 비교하기 위하여 순수한 Cu에서 얻어지는 peak을 함께 나타내었다. 95%이하로 식각된 시료에서는 식각이 진행됨에 따라 Cu peaks의 broadening 및 부분적인 chemical shift가 관찰되나, 943[eV] 정도에서 satellite peak이 관찰되지 않음에 따라 Cu의 산화상태가 2가 이하임을 알 수 있다. 따라서 90%, 95% 식각동안 Cu는 metallic Cu와 CuCl_{2-x}, CuF_{2-x} 및 Cu₂O 상태가 혼재되어 있음을 알 수 있다. 110% 식각된 시료에서는 satellite peak이 분명하게 검출되어 Cu가 +2가의 산화상태로 존재함을 나타내어 준다.

이러한 Cu의 산화상태의 변화는 그림 5에 나타낸 바와 같이 kinetic energy가 915.6 eV의 위치에서 검출되는 Cu LMM Auger line shape으로 부터 알 수 있다. Cu가 halogen ion과 결합할 때 Cu의 산화상태에 따라 Cu LMM Auger line shape는 독특한 형태를 나타내게 된다.¹⁷⁾ 따라서 이러한 Auger line shape의 비교로 부터 Cu의 산화상태를 구할 수 있다. 90% 및 95% 식각의 경우 Cu의 산화상태는 약 0.7정도로 확인되었으며, 110% 식각의 경우 1.8에 가까운 평균산화수(average oxidation state)를 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 평균 산화수는 Cu와 halogen ion 또는 산소가 통계적으로 분포(statistical distribution)하여 Cu와 결합하고 있음을 알 수 있다.

그림 4(c)는 Si 2p peaks의 변화를 나타낸 것이

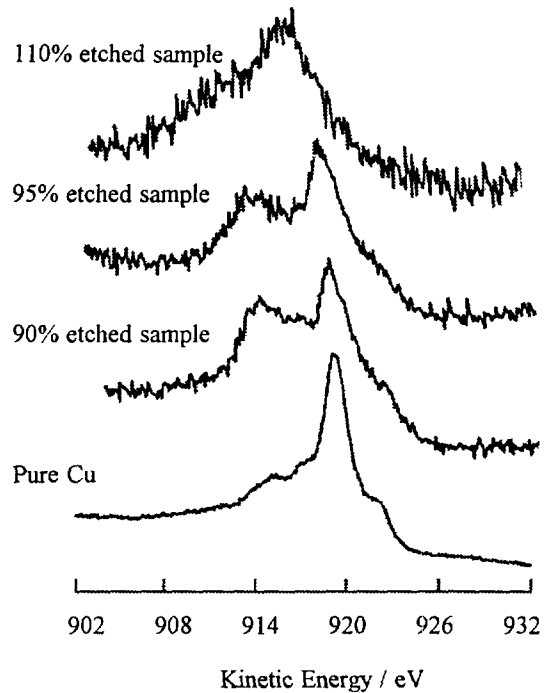


그림 5 식각 시간에 따른 플라즈마 식각후 Cu LMM peaks

Fig. 5 Cu LMM peaks after plasma etching with various etching time.

다. 110% 식각된 시료에서는 전형적인 Si-O 결합에 의한 광전자가 검출되었다. 이는 Al(Si, Cu) 막의 하부에 존재하는 SiO₂에 기인하는 것으로 판단된다. 이에 비해 95% 식각된 시료에서는 2개의 peaks이 존재함을 알 수 있다. 즉 99.6[eV]는 Si-Si 결합, 103[eV]는 Si-O(혹은 부분적 halogen ion) 결합에 해당한다. 이는 식각이 완료되지 않은 시료에서 103[eV]에서 나타나는 Si 2p peak이 식각이 완료된 하부 SiO₂에서 관찰되는 Si-O결합의 Si 2p peak에 비해 FWHM(full width at half maximum)이 크게 관찰되는 것으로 부터도 알 수 있는 결과이다. 즉, Si의 산화수는 4가에 가까우나(하부 SiO₂에서의 Si 2p=103.4[eV]), 이는 O와 F 및 Cl이 Si와 결합하여 peak의 broadening을 유발하고 chemical shift는 약간 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동한 상태로 관찰되는 것이다.

표 1에 본 연구를 통하여 유추된 여러 식각단계에서 관찰되는 원소들이 나타나는 여러 화학적 결합상태와 각 결합상태별 peak 위치(binding energy) 및 FWHM을 제시하였다.

표 1 각 원소의 결합 상태에 따른 peak 위치 및 FWHM

Table 1 FWHM and peak positions with binding states of the elements.

Element	Binding State	Energy	FWHM
Al 2p	Al-Al	72.5	1.24
	Al-O	75	1.91
	Al-Cl	75.2	1.89
	Al-F	77.5	3.11
Si 2p	Si-Si	99.6	1.40
	Si-O	102.6	2.00
C 1s	C-C/H	285.3	2.09
	C-CFx	287.2	2.01
	C-FI	289.9	2.35
Cu 2p3	Cu-Cu	933.8	1.91
	Cu-Ci	935.9	2.48
O 1s	O-Si	532.7	2.02
	O-Al	536.3	-
Cl 2p	Cl-metal	199	-
F 1s	F-C	688.8	2.16
	F-O(*)	692.6	2.60
	F-Al	685	-

4. 결 론

Al(Si, Cu) 합금막을 SiCl₄/He/CHF₃/Cl₂ 플라즈마를 이용하여 건식식각후 표면조성 및 결합상태를 X-선 광전자 분광기로 관찰하였다.

Al(Si, Cu) 고용체의 식각후 시료의 표면에서는 O, Si, Cl 및 Cu 원소가 존재하는 것을 XPS에 의해 확인하였다. 95% 식각의 경우 Al은 주로 금속상태 및 Al-Cl 혹은 Al-O, Cu는 Cu-Cl_x (x<1), Si는 금속상태와 Si-O 혹은 Si-halogen ion 결합을 나타냄을 알 수 있었으며, 110% etching의 경우 Al은 Al-Cl 및 Al-F, Cu는 Cu 금속상태 및 Cu-Cl_x (x<2) 결합을 나타내고 Si는 오직 기관의 결합상태인 Si-O만을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 식각에 의해 일부의 Cu는 Cl과 결합되어 제거됨을 알 수 있었다. 이상의 결과는 Al은 Al-Cl 결합형태로 식각중 제거되며 미량으로 포함되어 있는 Cu는 일부는 가스 플라즈마에 의해 제거되나, 식각후 상당량이 제거되지 않고 시료의 표면에 존재하는 것을 알 수 있었다.

* 본 논문은 한국전자통신연구소에서 수행하는 1995년도 반도체관련 "공용 Foundry 기술사업"중 "단위공정연구기술" 위탁과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌 *

1. C. K. Hu, B. Canney, D. J. Pearson, and M. B. Small, "A Process for Improved Al(Cu) Reactive Ion Etching", J. Vac. Sci. Technol., A7 (3) pp. 682-685, 1989.
2. S. I. Dohmae, S. Mayumi and S. Ueda, "A New Etching Process of Aluminum Alloy for Submicron Multi-level Metallization", 1990 VMIC Conference, pp. 275-281.
3. T. Suzuki and H. Kitagawa, "Residue Formation and Elimination in Chlorine-based Plasma Etching of Al-Si-Cu Interconnections", J. Vac. Sci. Technol., B 10 (2), pp. 596-600, 1992.
4. P. E. Riley, "Plasma Etching of Aluminum Metallizations for Ultralarge Scale Integrated Circuits", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. pp. 1518-1522, 1993.
5. K. Ohno, M. Sato and Y. Arita, "Reactive Ion Etching of Copper Films in SiCl₄ and N₂ Mixture", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 6, pp. L1070-L1072, 1989.
6. M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, "Copper Etching: New Chemical Approaches", MRS Bulletin pp. 39-45, June 1993.
7. W. Sesselmann and T. J. Chuang, "The Interaction of Chlorine with Copper: II Bulk Diffusion", Surface Science, Vol. 176, pp. 67-90, 1986.