



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 29 863 B4** 2006.06.29

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 29 863.3**  
(22) Anmeldetag: **03.07.1998**  
(43) Offenlegungstag: **06.05.1999**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.06.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 21/306** (2006.01)  
**H01L 21/302** (2006.01)  
**H01L 21/3065** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**9-297167 29.10.1997 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Mitsubishi Denki K.K., Tokyo, JP; Ryoden Semiconductor System Engineering Corp., Itami, Hyogo, JP**

(74) Vertreter:  
**PRÜFER & PARTNER GbR, 81545 München**

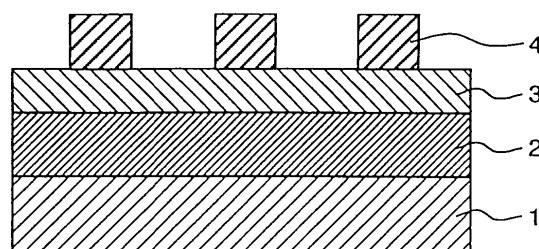
(72) Erfinder:  
**Kinoshita, Takatoshi, Itami, Hyogo, JP; Kadowaki, Hiroshi, Itami, Hyogo, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**EP 06 18 612 A2**  
**EP 04 77 504 A1**  
**JP 08-3 39 996 A**  
**JP 04-1 42 741 A**  
**JP 07-99 178 A**  
**TW 2 96 405**  
**TW 296405. In: Derwent Abstract, Datenbank WPIDS,**  
**AN 1997-211592;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung mit den Schritten

Aufbringen eines Resistmusters (4) auf eine Halbleiterprobe (1, 2, 3) des Siliziumtyps und Ausführen eines Trockenätzens auf der Halbleiterprobe (1, 2, 3) unter Verwenden eines reaktiven Gases, und Entfernen eines Reaktionsproduktes (5), welches durch das Trockenätzen erzeugt worden ist und an der Halbleiterprobe (1, 2, 3) haftet, durch Reinigen der Halbleiterprobe (1, 2, 3) mit einer ersten flüssigen Chemikalie, welche Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure enthält, wobei die erste flüssige Chemikalie die Schwefelsäure und die Fluorwasserstoffsäure in einem Volumenmischverhältnis von (5 bis 7):(1/400 bis 1/1000) aufweist und auf einer Temperatur in dem Bereich von 25°–70°C gehalten wird, wobei beim Entfernen des Reaktionsprodukts das Resistmuster (4) nicht entfernt wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung und eine dadurch hergestellte Halbleitervorrichtung. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung, das einen Nassätzschritt zum Entfernen von Reaktionsprodukten eines Trockenätzens von einem Halbleiterwafer oder ein gleichzeitiges Entfernen von Reaktionsprodukten zusammen mit einer Resistmaske aufweist.

### Stand der Technik

**[0002]** Beispielsweise ist in der JP 49-10746 A eine Technik des Reinigens eines Siliziumwafers mit einer gemischten Flüssigkeit von Schwefelsäure, einer Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure beschrieben. Jedoch ist in dieser Veröffentlichung keine Technik zum Entfernen von Reaktionsprodukten eines Trockenätzens und einer Resistmaske beschrieben.

**[0003]** Beispielsweise sind in den JP 4-142741 A (Veröffentlichung (I)), JP 7-99178 A (Veröffentlichung (II)) und JP 8-339996 A (Veröffentlichung (III)) Techniken des Entferns einer Resistmaske und von Reaktionsprodukten beschrieben, welche durch ein Trockenätzen einer Siliziumoxidschicht oder einer Polysiliziumschicht auf einem Siliziumsubstrat erzeugt sind. Insbesondere bezieht sich die Veröffentlichung (I) auf eine Technik des Entferns haftender Teilchen, die Veröffentlichung (II) bezieht sich auf eine Technik des Entferns einer Schicht, welche durch Trockenätzen beschädigt ist, und die Veröffentlichung (III) bezieht sich auf eine Technik des Entferns kleinster Fremdschubstanzen durch Nassätzen. Das heißt, daß in der Veröffentlichung (I) eine Nassätztechnik beschrieben wird, in welcher der Reihe nach Schwefelsäure/Wasserstoffperoxidlösung, reines Wasser, Wasserstoffperoxidlösung/wässriger Ammoniak und reines Wasser verwendet wird. In der Veröffentlichung (II) wird eine Nassätztechnik beschrieben, in welcher der Reihe nach Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure/Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure verwendet wird. In der Veröffentlichung (III) ist eine Nassätztechnik beschrieben, in welcher der Reihe nach eine Ammonium-Fluorid-Pufferlösung, Schwefelsäure/Wasserstoffperoxidlösung, Fluorwasserstoffsäure und reines Wasser verwendet wird.

**[0004]** Aus den Druckschriften TW 296 405 bzw. Derwent Abstract dazu mit Nr. 1997-211 592, EP 0 618 612 A2 und EP 0 477 504 A1 sind Reinigungsflüssigkeiten bekannt, um Verunreinigungen zu entfernen.

**[0005]** Wie oben beschrieben wurde, werden übli-

cherweise entsprechende Materialien, welche geätzt werden sollen, wie beispielsweise organische Materialien, Materialien des Siliziumtyps und Oxidschichten, oder für entsprechende, verschiedene Arten von zu entfernenden Substanzen getrennt entfernt unter Verwenden entsprechender flüssiger Chemikalien. Deshalb werden viele Arten von flüssigen Chemikalien in großen Mengen verwendet. Wegen eines Vielbäder-Prozesses, in dem ein Substrat der Reihe nach in verschiedene flüssige Chemikalien getaucht wird, ist die Anzahl von Schritten groß und die Bearbeitungszeit lang. Ferner ist es nötig, viele Male zwischen einer Vakuumanlage zum Trockenätzen und einer chemischen Anlage zum Nassätzen zu wechseln, was die Herstellung und das Qualitätsmanagement kompliziert macht.

**[0006]** Ferner gibt es üblicherweise kein geeignetes Verfahren zum Entfernen nur verschiedener Arten von Reaktionsprodukten, während eine Resistmaske (Photolackmaske) belassen wird, um sie in späteren Schritten zu benutzen, oder zum gleichzeitigen Entfernen verschiedener Arten von Reaktionsprodukten und einer Resistmaske durch eine einzige flüssige Chemikalie oder einen einzigen Nassätzschritt.

### Aufgabenstellung

**[0007]** Die vorliegende Erfindung wurde zum Lösen der oben genannten Probleme gemacht, und eine Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung anzugeben, welches nur Reaktionsprodukte eines Trockenätzens oder Reaktionsprodukte und eine Resistmaske durch Verwenden einer kleinen Menge einer flüssigen Chemikalie entfernen kann.

**[0008]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung nach einem der Ansprüche 1 und 2.

**[0009]** Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0010]** In einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung wird ein Resistmuster (Photolackmuster) auf eine Halbleiterprobe des Siliziumtyps aufgebracht und ein Trockenätzen wird auf der Halbleiterprobe unter Verwenden eines reaktiven Gases ausgeführt. Danach werden Reaktionsprodukte, welche durch das Trockenätzen erzeugt worden sind und an der Halbleiterprobe haften, durch Reinigen der Halbleiterprobe mit einer ersten flüssigen Chemikalie, welche Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure enthält, entfernt.

**[0011]** In einem Verfahren zum Herstellen eines Halbleiters enthält die erste flüssige Chemikalie Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure in einem Volumenmischverhältnis von (5 bis 7):(1/400 bis

1/1000) und wird auf einer Temperatur in dem Bereich von 25°–70°C gehalten.

**[0012]** In einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung wird ein Resistmuster auf eine Halbleiterprobe des Siliziumtyps aufgebracht und ein Trockenätzen wird auf der Halbleiterprobe unter Verwenden eines reaktiven Gases ausgeführt. Danach werden das Resistmuster und Reaktionsprodukte, welche durch das Trockenätzen erzeugt worden sind und an der Halbleiterprobe haften, durch Reinigen der Halbleiterprobe mit einer zweiten flüssigen Chemikalie entfernt, welche Schwefelsäure, eine Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure enthält.

**[0013]** In einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung enthält die zweite flüssige Chemikalie Schwefelsäure, die Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure in einem Volumenmischverhältnis von (5 bis 7):(1/400 bis 1/1000) und wird auf einer Temperatur in dem Bereich von 70°–100°C gehalten.

**[0014]** In den Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung wird ein durch das Trockenätzen zu ätzendes Material aus der Gruppe gewählt, welche aus einkristallinem Silizium, Polysilizium, amorphem Silizium, Silizid, Polyzid, Siliziumoxid, Siliziumnitrid und Siliziumoxynitrid besteht.

**[0015]** Ferner ist in dem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung das reaktive Gas zum Trockenätzen ein Gas, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus HBr, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> besteht.

**[0016]** Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsformen der Erfindung anhand der Figuren. Von diesen zeigen:

**[0017]** Fig. 1a–1c einen Herstellungsprozeß in einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

**[0018]** Fig. 2a–2c einen Herstellungsprozeß in einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

**[0019]** Fig. 3a–3c einen anderen Herstellungsprozeß in einem Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

**[0020]** Fig. 4 ein Herstellungssystem, in dem zwischen einem Naßätzprozeß und einem Trockenätzprozeß gewechselt werden kann.

## Ausführungsbeispiel

**[0021]** In den Zeichnungen bezeichnen dieselben Bezugszeichen dieselben oder entsprechende Teile.

### Erste Ausführungsform

**[0022]** Fig. 1a–1c sind Prozeßdarstellung (Darstellungen eines Vorgangs) zum Beschreiben eines Verfahrens zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In der ersten Ausführungsform ist eine flüssige Chemikalie derart ausgewählt, daß nur Reaktionsprodukte eines Trockenätzens entfernt werden, während eine Resistmaske belassen wird.

**[0023]** Fig. 1a–1c sind schematische Schnittansichten von Zuständen vor dem Beginn des ersten Trockenätzens, nach dem Ende des ersten Trockenätzens bzw. nach dem Ende des ersten Naßätzens.

**[0024]** Zuerst wird, wie in Fig. 1a gezeigt ist, eine Siliziumoxidschicht (SiO<sub>2</sub>) **2** mit einer Dicke von beispielsweise 1000 nm auf der Oberfläche eines Siliziumsubstrats **1** durch thermische Oxidation gebildet. Eine 300 nm dicke Polysiliziumschicht **3** als beispielsweise ein Leitungselektrodenmaterial wird auf der Siliziumoxidschicht **2** durch chemische Dampfablagerung (CVD, chemical vapor deposition) abgeschieden. Ferner wird ein Photoresist (ein Photolack) mit einer Dicke von ungefähr 1000 nm auf der Polysiliziumschicht **3** durch Schleuderbeschichtung aufgebracht und dann in eine Resistmaske **4** als eine Ätzmaske zum Bilden von Leitungselektroden durch Photolithographie (Belichtung und Entwicklung) bemustert.

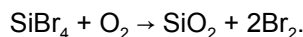
**[0025]** Beispielsweise kann der Photoresist ein positives, chemisch verstärktes Resistmaterial XP8843 (hergestellt durch Replay, Inc.) oder ein Photoresist OMR-83 (hergestellt durch Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) sein.

**[0026]** In der Erfindung ist der Zustand des Halbleiterwafers vor dem Bilden des Resistmusters zum Trockenätzen nicht auf den in Fig. 1a gezeigten beschränkt, und derartige Zustände werden im folgenden mit dem gattungsgemäßen Begriff "Halbleiterprobe" bezeichnet.

**[0027]** Dann wird der in Fig. 1a gezeigte Halbleiterwafer in einer RIE (reaktives Ionenätzen)-Vakuumanlage (nicht gezeigt) befestigt (montiert) und ein erstes Trockenätzen (anisotrop) der Polysiliziumschicht **3** wird durch die Resistmaske **4** ausgeführt.

**[0028]** Das Reaktionsgas des Trockenätzens ist der Art, daß ein Sauerstoffgas (O<sub>2</sub>) zu einem gemischten Gas von Halogengasen, d.h. einem Bromwasserstoffgas (HBr) und einem Chlorgas (Cl<sub>2</sub>) hinzugefügt

wird. Wenn ein Sauerstoffgas hinzugefügt wird, wird zusätzlich  $\text{SiO}_2$  als ein Zerfallsprodukt (Rückzerfallsprodukt, weiteres Zerfallsprodukt) eines Reaktionsproduktes  $\text{SiBr}_y$  einer Reaktion mit Silizium gemäß der folgenden Gleichung erzeugt:



**[0029]** Das auf diese Weise erzeugte  $\text{SiO}_2$  haftet an der Resistmaske **4**, was eine Einschränkung des Ätzens der Resistmaske **4** zur Folge hat. Als eine Folge wird das selektive Ätzverhältnis (oder Selektivitätsverhältnis) der Polysiliziumschicht **3** zu der Resistmaske **4** stark vergrößert.

**[0030]** In dem Trockenätzschritt, der das reaktive Gas verwendet, wird  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_x$  durch Reaktionen mit Silizium erzeugt,  $\text{SiO}_x$  wird durch eine Oxidationsreaktion erzeugt und organische Substanzen mit C (Hauptkomponente), H, O und N werden durch Reaktionen mit dem Resistmaterial und anderen organischen Substanzen erzeugt. Die oben genannten und andere Reaktionsprodukte werden auf dem Halbleiterwafer als Reaktionsprodukte **5** abgeschieden. Die Reaktionsprodukte **5** werden hauptsächlich als Rückstände auf den Oberflächen der Seitenwände der Resistmaske **4** und der Polysiliziumschicht **3** abgeschieden. Wie in **Fig. 1b** gezeigt ist, wird eine zeitliche Steuerung derart ausgeführt, daß das Trockenätzen beendet ist, wenn die Siliziumoxidschicht **2** gerade freigelegt ist.

**[0031]** Dann wird der Halbleiterwafer der **Fig. 1b** in die chemische Ätzapparatur (nicht gezeigt) gebracht, in der das erste Naßätzen ausgeführt wird, um die unnötigen Reaktionsprodukte **5**, welche auf dem Halbleiterwafer abgeschieden sind, zu entfernen. In diesem Naßätzen wird der Halbleiterwafer für 6 Minuten in einer gemischten Flüssigkeit von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure (6:1/600 im Volumenmischverhältnis) eingetaucht, welche auf 25°C gehalten wird.

**[0032]** In dem Naßätzschritt unter Verwenden der oben genannten flüssigen Chemikalie, wie es in **Fig. 1c** gezeigt ist, werden nur die Reaktionsprodukte **5**, welche auf den Oberflächen der Seitenwände etc. der Resistmaske **4** und der Polysiliziumschicht **3** als Rückstände abgeschieden sind, entfernt, während die Resistmaske **4** belassen wird, da sie in einem erwünschten Zustand ist. Die Resistmaske **4** kann als eine Maske für das zweite Naßätzen in einem späteren Schritt wiederverwendet werden.

**[0033]** Unter den Reaktionsprodukten **5** reagieren die Oxidschichten und die Substanzen des Siliziumtyps, welche  $\text{SiO}_2$  (Hauptkomponente) und  $\text{Si}_x\text{Br}_y$  enthalten, mit Fluorwasserstoffsäure und werden dadurch aufgelöst und entfernt. Ferner reagieren unter den Reaktionsprodukten **5** organische Substanzen,

welche C (Hauptkomponente) H, O und N enthalten, mit Schwefelsäure und werden dadurch aufgelöst und entfernt.

**[0034]** Mit einem zusätzlichem vorteilhaften Effekt des Schützens durch  $\text{SiO}_2$ -Reaktionsprodukte **5**, welche auf der Resistmaske **4** gebildet sind, wird die Resistmaske **4** nicht aufgelöst, falls die flüssige Chemikalie sich auf der normalen Temperatur befindet. Um sicher zu gehen, daß es kein Problem bei Wiedernutzen als eine Maske geben wird, ist es erwünscht, daß die Flüssigkeitstemperatur kleiner oder gleich 70°C beträgt.

**[0035]** Um ein geeignetes Mischverhältnis der in der ersten Ausführungsform benutzten flüssigen Chemikalie zu bestimmen, d.h. um Bedingungen zu finden, unter denen nicht nur die Trockenätzreaktionsprodukte **5** entfernt werden und die Resistmaske **4** belassen wird, wurden Versuche ausgeführt, während das Mischverhältnis zwischen Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure über einen weiten Bereich in den Schritten der **Fig. 1b** und **1c** verändert wurde.

**[0036]** Die Zustände der Oberflächen der Probenwafer wurden bestimmt unter Verwenden verschiedener Meßverfahren beispielsweise durch Identifizieren organischer Reaktionsprodukte durch das Beobachten von charakteristischen Infrarotabsorptionsbanden.

**[0037]** Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß dort, wo sich die Flüssigkeitstemperatur zwischen einem Bereich der normalen Temperatur (beispielsweise 25°C) bis 70°C befindet, ein günstiges Ergebnis bei einem Volumenmischverhältnis zwischen der Schwefelsäure und der Fluorwasserstoffsäure von (5 bis 7):(1/400 bis 1/1000) erhalten wird. Diese flüssige Chemikalie wird im folgenden "erste flüssige Chemikalie" genannt. Es wurde außerdem gefunden, daß das günstigste Ergebnis bei einem Volumenmischverhältnis zwischen Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure von 6:(1/400 bis 1/1000) erhalten wird.

**[0038]** In der ersten flüssigen Chemikalie ist, falls das Volumenverhältnis der Art ist, daß die Schwefelsäure einen Anteil von 5 bis 7 und die Fluorwasserstoffsäure einen Anteil kleiner als 1/1000 aufweist, insbesondere kleiner als 1/1500, die Entfernbareit von Oxidschichten, welche hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  unter den Reaktionsprodukten **5** besteht, klein, wodurch die nötige Eintauchzeit übermäßig lang wird, d.h. eine vorgeschriebene zulässige Zeit überschreitet. Andererseits wird, falls die Fluorwasserstoffsäure einen Anteil größer als 1/400 aufweist, insbesondere größer als 1/300, die Spiegelnachbearbeitungsgüte (z.B. einer Spiegelpolitur) der Waferoberfläche auf ein Niveau außerhalb der zulässigen Qualitätsgrenze verringert. Der zulässige Bereich des Mischverhältnisses der ersten flüssigen Chemikalie wurde wegen

der oben genannten Gründe bestimmt.

**[0039]** Wie oben beschrieben kann gemäß der ersten Ausführungsform eine flüssige Chemikalienbehandlung effektiv in einer derartigen Weise ausgeführt werden, daß nur unnötige Trockenätzreaktionsprodukte von einer Halbleiterprobe wie beispielsweise ein Halbleiterwafer, entfernt werden, während eine Resistmaske dort belassen wird.

**[0040]** Ferner können, da die Reaktionen fortlaufend oder gleichzeitig auftreten, die Mengen der flüssigen Chemikalien und die Bearbeitungszeit verringert werden.

#### Zweite Ausführungsform

**[0041]** Fig. 2a–2c sind Prozeßdarstellungen (Darstellungen von Vorgängen) zum beschreiben eines Verfahrens zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung. In der zweiten Ausführungsform wird eine flüssige Chemikalie derart ausgewählt, daß eine Resistmaske zusammen mit den Trockenätzreaktionsprodukten entfernt wird.

**[0042]** Fig. 2a–2c sind schematische Schnittansichten von Zuständen vor dem Beginn des zweiten Trockenätzens, nach dem Ende des zweiten Trockenätzens bzw. nach dem Ende des zweiten Naßätzens.

**[0043]** Fig. 2a zeigt den Zustand vor dem Beginn des zweiten Trockenätzens, d.h. einen Zustand, in dem der Halbleiterwafer der Fig. 1c in eine RIE-Vakuumapparatur (nicht gezeigt) gebracht wird. In diesem Zustand wird ein isotropes Ätzen auf den Polysiliziumschichten **3** mit der Resistmaske als eine zweite Maske begonnen. Das Reaktionsgas für das zweite Trockenätzen ist ein Mischgas von HBr und Cl<sub>2</sub> (wie in der zweiten Ausführungsform benutzt), welches kein Sauerstoffgas enthält.

**[0044]** In dem Trockenätzschritt unter Verwenden des reaktiven Gases werden SiCl<sub>4</sub> und SiBr<sub>x</sub> durch Reaktionen mit Silizium erzeugt, SiO<sub>x</sub> wird durch eine Oxidationsreaktion erzeugt und organische Substanzen mit C (Hauptkomponente), H, O und N werden durch Reaktionen mit dem Resistmaterial und anderen organischen Substanzen erzeugt. Die oben genannten und andere Reaktionsprodukte werden auf dem Halbleiterwafer als Reaktionsprodukte **6** abgeschieden. Die Reaktionsprodukte **6** werden als Rückstände auf den Oberflächen der Seitenwände etc. der Resistmaske **4** und der Polysiliziumschichten **3** abgeschieden. Wie in Fig. 2b gezeigt ist, wird eine Steuerung derart ausgeführt, daß das Trockenätzen dann beendet wird, wenn die Breite der Polysiliziumschichten **3** um einen erwünschten Betrag verringert ist.

**[0045]** Dann wird der Halbleiterwafer der Fig. 2b in

eine chemische Ätzapparatur (nicht gezeigt) gebracht, in der ein zweites Naßätzen ausgeführt wird, um die unnötigen Reaktionsprodukte **6**, welche auf den Halbleiterwafer abgeschieden sind, wie auch die Resistmaske **4** zu entfernen. In diesem Naßätzen wird der Halbleiterwafer für 2 Minuten in eine gemischte Flüssigkeit von Schwefelsäure, einer Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure (6:1:1/600 im Volumenmischverhältnis) getaucht, welche auf 100°C gehalten wird.

**[0046]** Sowohl die Resistmaske **4** und die Reaktionsprodukte **6**, welche auf den Oberflächen der Seitenwände etc. der Polysiliziumschichten und der Resistmaske **4** (siehe Fig. 2b) abgeschieden sind, werden gleichzeitig durch den einzigen Schritt des Eintauchens in eine flüssige Chemikalie entfernt, um einen erwünschten Zustand zu erhalten, in dem keine unnötigen Reaktionsprodukte an den Leitungselektroden **3f** haften (siehe Fig. 2c).

**[0047]** Die Oxidation von organischen Substanzen unter den Reaktionsprodukten **6** wird durch die Wirkung der Wasserstoffperoxidlösung in der gemischten Flüssigkeit beschleunigt, und die oxidierten organischen Reaktionsprodukte und die Resistmaske **4** werden effektiv aufgelöst und entfernt durch die Schwefelsäure, welche einen starken Verringerungseffekt auf organische Substanzen besitzt. Oxidschichten und Substanzen des Siliziumtyps unter den Reaktionsprodukten **6** werden aufgelöst und durch Fluorwasserstoffsäure entfernt, während die Oxidation durch die Wirkung der Wasserstoffperoxidlösung beschleunigt wird. Da die Eintauchzeit, welche für die Auflösung und das Entfernen nötig ist, ansteigt mit fallender Flüssigkeitstemperatur, ist es erwünscht, daß die Flüssigkeitstemperatur größer oder gleich 70°C gehalten wird.

**[0048]** Um ein geeignetes Mischverhältnis der in der zweiten Ausführungsform benutzten flüssigen Chemikalie zu bestimmen, d.h., um Bedingungen zu finden, unter denen die Resistmaske **4** zusammen mit den Trockenätzreaktionsprodukten **6** entfernt wird, wurden Experimente ausgeführt, während das Mischverhältnis zwischen der Schwefelsäure, einer Wasserstoffperoxidlösung und der Fluorwasserstoffsäure über einen weiten Bereich in den Schritten der Fig. 2b und 2c geändert wurde. Die Verfahren zum Identifizieren verschiedener Reaktionsprodukte wie beispielsweise organischen Substanzen auf Probenwafern und das Bestimmen der Zustände der Oberflächen waren dieselben wie in der ersten Ausführungsform.

**[0049]** Versuchsergebnisse zeigten, daß dort, wo die Flüssigkeitstemperatur sich in einem Bereich von 70°–100°C befindet, ein günstiges Ergebnis bei einem Volumenmischverhältnis zwischen der Schwefelsäure, einer Wasserstoffperoxidlösung und der

Fluorwasserstoffsäure von (5 bis 7):1:(1/400 bis 1/1000) erhalten wird. Diese flüssige Chemikalie wird im folgenden "zweite flüssige Chemikalie" genannt. Es wurde außerdem gefunden, daß das günstigste Ergebnis bei einem Volumenmischverhältnis zwischen Schwefelsäure, einer Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure von 6:1:(1/400 bis 1/1000) erhalten wird.

**[0050]** In der zweiten flüssigen Chemikalie ist, falls das Volumenverhältnis der Schwefelsäure in Bezug auf eine Wasserstoffperoxidlösung (Verhältnis: 1) kleiner ist als der Bereich von 5 bis 7, die Entfernbarekeit der Resistmaske **4** gering, wodurch die nötige Eintauchzeit übermäßig lang wird, d.h. eine bestimmte zulässige Zeit übersteigt. Andererseits ist, falls das Volumenverhältnis der Schwefelsäure größer ist als 7, die Entfernbarekeit der Reaktionsprodukte **6** des Oxidschichtentyps gering, obwohl dasjenige der Resistmaske **4** groß ist, wodurch die nötige Eintauchzeit ebenfalls übermäßig lang wird, d.h. die vorgeschriebene zulässige Zeit übersteigt.

**[0051]** Ferner ist in der zweiten flüssigen Chemikalie, falls das Volumenverhältnis der Fluorwasserstoffsäure in Bezug auf eine Wasserstoffperoxidlösung (Verhältnis: 1) kleiner ist als 1/1000, insbesondere kleiner als 1/1500, die Entfernbarekeit von Oxidschichten, welche hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  unter den Reaktionsprodukten **6** bestehen, gering, wodurch die nötige Eintauchzeit übermäßig lang wird, d.h. eine vorgeschriebene zulässige Zeit übersteigt. Andererseits wird, falls das Volumenverhältnis der Fluorwasserstoffsäure größer ist als 1/400, insbesondere größer als 1/300, die Spiegelnachbearbeitungsgüte der Waferoberfläche auf ein Niveau außerhalb der zulässigen Qualitätsgrenze verringert. Der zulässige Bereich des Mischverhältnisses der zweiten flüssigen Chemikalie wurde wegen der oben genannten Gründe bestimmt.

**[0052]** **Fig. 3a–3c** sind Prozeßdarstellungen zum Beschreiben eines anderen Falles, in dem das Ätzverfahren der zweiten Ausführungsform angewendet wird. **Fig. 3a–3c** sind schematische Schnittansichten von Zuständen vor dem Beginn des Trockenätzens, nach dem Ende des Trockenätzens bzw. nach dem Ende des Naßätzens.

**[0053]** Da die Schritte der **Fig. 3a** und **3b** ähnlich sind zu den Schritten der **Fig. 1a** und **1b**, werden deshalb detaillierte Beschreibungen unterlassen.

**[0054]** Der Halbleiterwafer der **Fig. 3b** wird in die chemische Ätzapparatur (nicht gezeigt) gebracht, in der ein Naßätzen ausgeführt wird, um nicht nur die unnötigen Reaktionsprodukte **5**, welche auf dem Halbleiterwafer abgeschieden sind, sondern auch die Resistmaske **4** zu entfernen. Dieser Schritt wird nicht im Detail beschrieben, weil er ähnlich zu den Schrit-

ten der **Fig. 2b** und **2c** der zweiten Ausführungsform ist. Als eine Folge wird ein erwünschter Zustand, in dem keine unnötigen Reaktionsprodukte an den Leitungselektroden **3f** haften, erhalten wie es in **Fig. 3c** gezeigt ist.

**[0055]** Wie oben beschrieben kann gemäß der zweiten Ausführungsform eine Flüssigchemikalienbehandlung effektiv in einer derartigen Weise ausgeführt werden, daß unnötige Trockenätzreaktionsprodukte und eine Resistmaske, welche nicht in dem nächsten Schritt benutzt werden, gleichzeitig von einer Halbleiterprobe wie beispielsweise einem Halbleiterwafer entfernt werden.

**[0056]** Ferner können, da die Reaktionen fortlaufend oder gleichzeitig auftreten, die Mengen der flüssigen Chemikalien und die Verarbeitungszeit verringert werden.

**[0057]** Als nächstes wird eine Beschreibung eines Halbleitervorrichtungsherstellungssystems gegeben, welches zwischen den Naßätzprozessen der ersten und zweiten Ausführungsform wechseln kann.

**[0058]** **Fig. 4** dient zur Beschreibung eines Herstellungssystems, welches zwischen flüssigen Chemikalien oder Naßätzprozessen gemäß einer Anforderung zum Ätzen einer zu behandelnden Schicht wechseln kann.

**[0059]** In **Fig. 4** bezeichnet das Bezugszeichen **11** eine Trockenätzvakuumapparatur, **21** bezeichnet eine chemische Naßätzapparatur und **22** bezeichnet eine Steuerungsvorrichtung zum Steuern der in der chemischen Apparatur und in den Naßätzprozessen benutzten flüssigen Chemikalien. Eine Mehrzahl von Behältern, wie beispielsweise die Behälter **23** und **24** der ersten flüssigen Chemikalie oder die Behälter **25** und **26** der zweiten flüssigen Chemikalie sind für jede der verschiedenen flüssigen Chemikalien vorgesehen. Beispielsweise wird in zwei Behältern derselben flüssigen Chemikalie die flüssige Chemikalie auf verschiedenen Temperaturen gehalten.

**[0060]** Die Steuerungsvorrichtung **22** ist derart ausgebildet, daß sie fähig ist, eine Steuerung zum Wechseln zwischen den flüssigen Chemikalien oder der Naßätzprozesse gemäß einer auftretenden Anforderung zum Ätzen einer zu behandelnden Schicht eines Halbleiterwafers auszuführen, wie auch einen Behälter einer flüssigen Chemikalie auszuwählen, welcher auf einer optimalen Temperatur für die Ätzanforderung nach dem Auswählen der Art der flüssigen Chemikalie gehalten ist.

**[0061]** Wie in der ersten und zweiten Ausführungsform beschrieben ist, wird bestimmt, ob nur unnötige Reaktionsprodukte entfernt werden oder eine Resistmaske zusammen mit Reaktionsprodukten entfernt



werden durch Naßätzen, gemäß einer Anforderung zum Ätzen einer zu behandelnden Schicht. Jedoch gibt es in einem Halbleitervorrichtungsherstellungssystem, in welchem Schritte des Schichtens verschiedener Schichten auf einem Halbleiterwafer und Ätzen und Reinigen dieser Schichten der Reihe nach wiederholt werden, viele Arten von Bedingungen, unter denen ein Wechseln ausgeführt werden soll, als die Bedingungen, die in der ersten und zweiten Ausführungsform beschrieben wurden. Das Herstellungssystem der [Fig. 4](#), welches zwischen den Naßätzprozessen wechseln kann, ist ein Beispiel zum Ausführen eines derartigen Wechselns.

**[0062]** Obwohl die erste und zweite Ausführungsform auf den besonderen Fall gerichtet sind, in dem die zu behandelnde Ättschicht des Trockenätzens eine Polysiliziumschicht ist, ist die Erfindung nicht auf einen derartigen Fall beschränkt. Beispielsweise kann die zu behandelnde Ättschicht eine dünne Polysiliziumschicht sein, welche das Gate eines MOSFET werden soll, oder sie kann aus einem Material bestehen, welches als die Hauptkomponente einkristallines Silizium, amorphes Silizium, Silizid, Polyzid, Siliziumoxid, Siliziumnitrid oder Siliziumoxynitrid aufweist. Oder sie kann ein III-V-Verbindungshalbleitermaterial wie beispielsweise GaAs enthalten.

**[0063]** Obwohl die erste und die zweite Ausführungsform auf den Fall gerichtet sind, in dem ein Wasserstoffpromidgas (HBr), ein Bromgas ( $\text{Br}_2$ ) und ein Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) als Trockenätzreaktionsgase verwendet werden, ist die Erfindung auf einen derartigen Fall nicht beschränkt. Zum Beispiel kann eine Auswahl aus Gasen des Fluortyps einer Gruppe  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$  erfolgen.

**[0064]** Die Reaktionsprodukte, die durch die erste oder zweite flüssige Chemikalie entfernt werden, können ein Material des Siliziumtyps sein, welches  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{Br}_y$  oder  $\text{C}_x\text{F}_y\text{Si}_z$  als die Hauptkomponente enthält, oder ein organisches Material mit C (Hauptkomponente), H, O und N.

**[0065]** Die Erfindung ist darin vorteilhaft, daß sie es ermöglicht, eine Verschlechterung der Flachheit (Ebenheit) oder einen Ätzfehler während oder nach dem Schichtbilden zu verhindern, weil durch das Trockenätzen erzeugte und an einer Halbleiterprobe haftende Reaktionsprodukte durch Reinigen mit einer flüssigen Chemikalie entfernt werden, welche Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthält.

**[0066]** Die Erfindung ist außerdem darin vorteilhaft, daß sie es ermöglicht, eine Verschlechterung in der Flachheit (Ebenheit) oder einen Ätzfehler während oder nach dem Schichtbilden zu verhindern, weil ein Resistmuster und Reaktionsprodukte, welche durch das Trockenätzen erzeugt sind und an einer Halbleiterprobe haften, durch Reinigen mit einer flüssigen

Chemikalie entfernt werden, welche Schwefelsäure, eine Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure enthält.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung mit den Schritten

Aufbringen eines Resistmusters (4) auf eine Halbleiterprobe (1, 2, 3) des Siliziumtyps und Ausführen eines Trockenätzens auf der Halbleiterprobe (1, 2, 3) unter Verwenden eines reaktiven Gases, und Entfernen eines Reaktionsproduktes (5), welches durch das Trockenätzen erzeugt worden ist und an der Halbleiterprobe (1, 2, 3) haftet, durch Reinigen der Halbleiterprobe (1, 2, 3) mit einer ersten flüssigen Chemikalie, welche Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure enthält, wobei die erste flüssige Chemikalie die Schwefelsäure und die Fluorwasserstoffsäure in einem Volumenmischverhältnis von (5 bis 7):(1/400 bis 1/1000) aufweist und auf einer Temperatur in dem Bereich von 25°–70°C gehalten wird, wobei beim Entfernen des Reaktionsprodukts das Resistmuster (4) nicht entfernt wird.

2. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung mit den Schritten

Aufbringen eines Resistmusters (4) auf eine Halbleiterprobe (1, 2, 3) des Siliziumtyps und Ausführen eines Trockenätzens auf der Halbleiterprobe (1, 2, 3) unter Verwenden eines reaktiven Gases, und Entfernen des Resistmusters (4) und eines Reaktionsproduktes (6), welches durch das Trockenätzen erzeugt worden ist und an der Halbleiterprobe (1, 2, 3) haftet, durch Reinigen der Halbleiterprobe (1, 2, 3) mit einer zweiten flüssigen Chemikalie, welche Schwefelsäure, eine Wasserstoffperoxidlösung und Fluorwasserstoffsäure aufweist, wobei die zweite flüssige Chemikalie die Schwefelsäure, die Wasserstoffperoxidlösung und die Fluorwasserstoffsäure in einem Volumenmischverhältnis von (5 bis 7):1:(1/400 bis 1/1000) aufweist und auf einer Temperatur in dem Bereich von 70°–100°C gehalten wird.

3. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein durch das Trockenätzen zu ätzendes Material aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einkristallinem Silizium, Polysilizium, amorphem Silizium, Silizid, Polyzid, Siliziumoxid, Siliziumnitrid und Siliziumoxynitrid besteht.

4. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das reaktive Gas für das Trockenätzen ein Gas ist, welches aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus HBr,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$  besteht.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG . 1 (a)

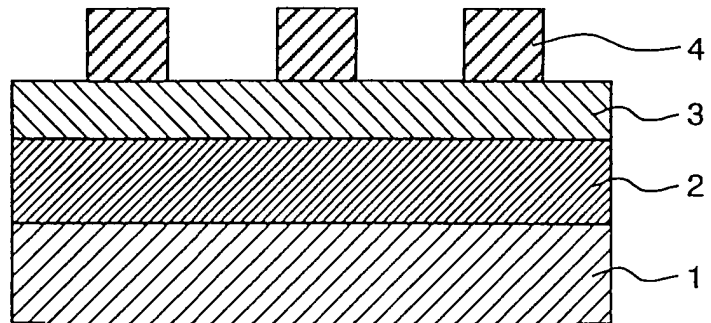


FIG . 1 (b)

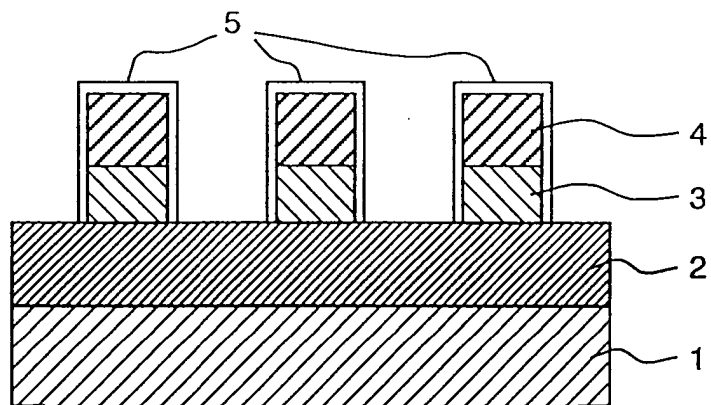


FIG . 1 (c)

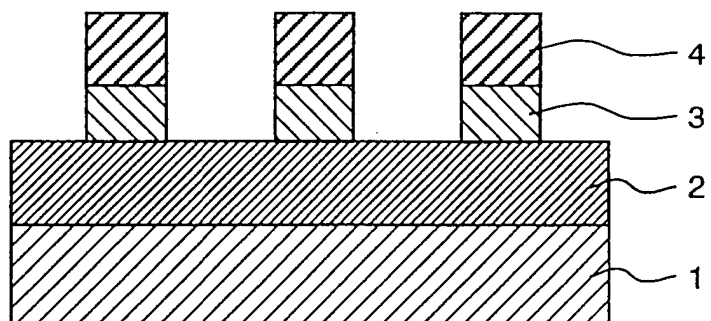




FIG . 2 (a)

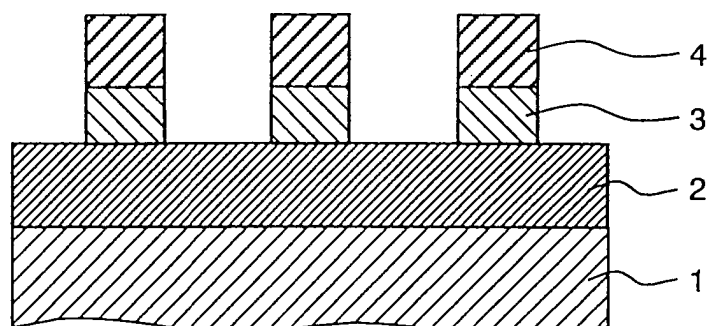


FIG . 2 (b)

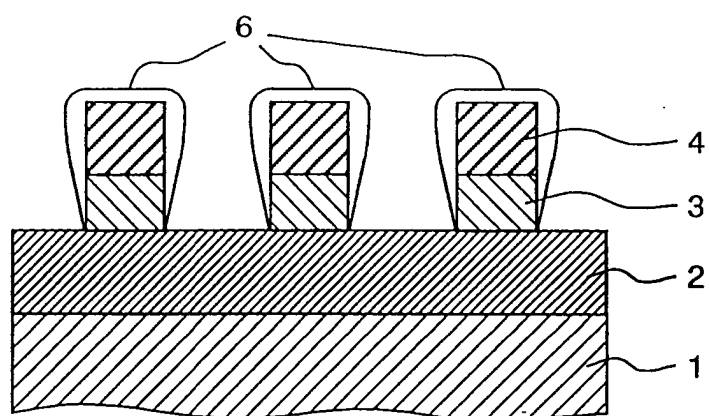


FIG . 2 (c)

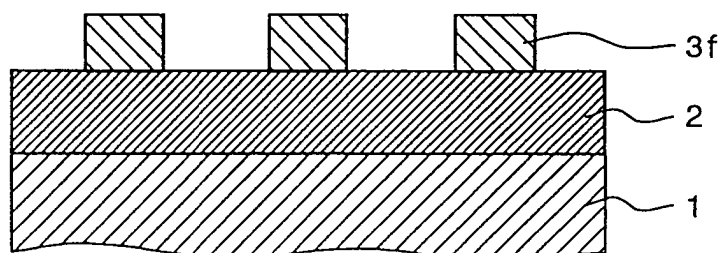


FIG . 3 (a)

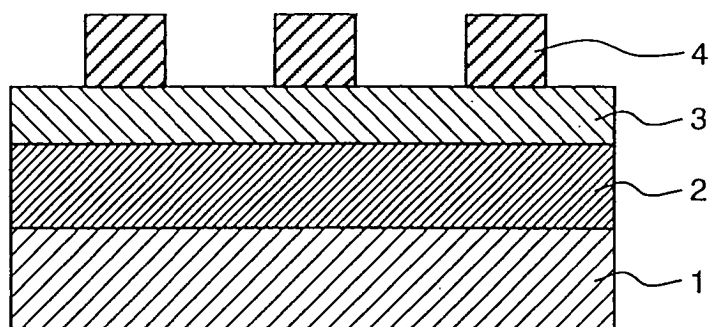


FIG . 3 (b)

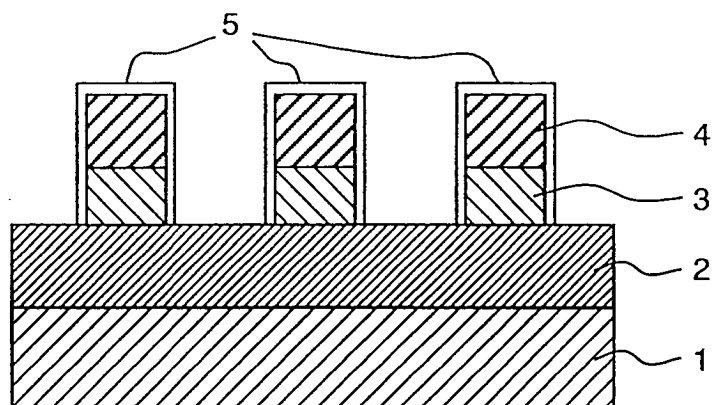


FIG . 3 (c)

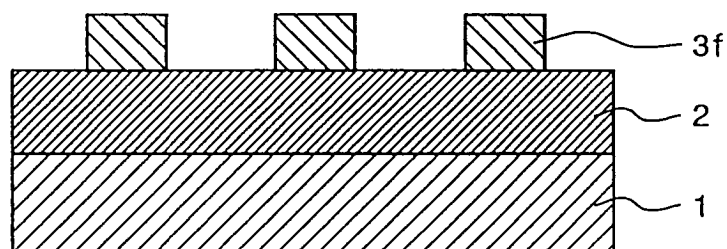


FIG . 4

