

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-513498

(P2007-513498A)

(43) 公表日 平成19年5月24日(2007.5.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/285 (2006.01)	HO 1 L 21/285 C	4K030
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34	4M104
HO 1 L 29/78 (2006.01)	HO 1 L 29/78 3O1G	5F110
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3O1R	5F140
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6I7M	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-538863 (P2006-538863)	(71) 出願人	390009531
(86) (22) 出願日	平成16年11月11日 (2004.11.11)		インターナショナル・ビジネス・マシー ズ・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月10日 (2006.5.10)		INTERNATIONAL BUSIN ESS MASCHINES CORPO RATION
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/052927		アメリカ合衆国10504 ニューヨーク 州 アーモンク ニュー オーチャード ロード
(87) 国際公開番号	W02005/047561	(74) 代理人	100086243
(87) 国際公開日	平成17年5月26日 (2005.5.26)		弁理士 坂口 博
(31) 優先権主張番号	10/712,575	(74) 代理人	100091568
(32) 優先日	平成15年11月13日 (2003.11.13)		弁理士 市位 嘉宏
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100108501
			弁理士 上野 剛史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 F E Tゲート電極用のCVDタンタル化合物 (T aおよびNを含む化合物の化学的気相堆積方法および半導体電界効果デバイス)

(57) 【要約】

【課題】電界効果デバイスのゲート材料を提供すること。

【解決手段】電界効果デバイスのゲート材料として用いられるT aおよびNの化合物であって、さらに別の元素を含む可能性があり、約20nm c mより小さな比抵抗を有し、約0.9より大きなN対T aの元素比を有する化合物が開示される。そのような化合物の代表的な実施態様であるT a S i Nは、誘電体層および高k誘電体層を含むS i O₂上の一般的なC M O Sプロセス温度で安定であり、n型S iの仕事関数に近い仕事関数を有する。第3アミルイミドトリス(ジメチルアミド)T a (T A I M A T A)などのアルキルイミドトリス(ジアルキルアミド)T a化学種をT a前駆体として用いる化学的気相堆積方法によって、金属性T a - N化合物を堆積する。この堆積は共形であり、これらのT a - N金属化合物のC M O Sプロセスフローへの融通の利く導入を可能にする。T a NまたはT a S i Nを用いて加工されたデバイスは、ほぼ理想的な特性を示す。

【選択図】図3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T a 前駆体としてアルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）T a 化学種を用いる工程と、窒素を供給する前駆体を準備する工程とを含む、T a および N を含む化合物を形成する化学的気相堆積（CVD）方法。

【請求項 2】

前記アルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）T a 化学種として、第 3 アミルイミドトリス（ジメチルアミド）T a を選ぶ工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

窒素を供給する前記前駆体としてアンモニアを選ぶ工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記化合物を T a N および T a S i N からなる群から選ぶ工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記化合物中の N 対 T a の元素比を約 0.9 より大きくなるように選ぶ工程をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 T a S i N のための S i 前駆体をシランおよびジシランからなる群から選ぶ工程をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 7】

キャリアガスとして水素を用いる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 N 対 T a の元素比を約 0.9 より大きくなるように選ぶことをさらに含み、前記化合物は約 20 m c m より小さな比抵抗を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

ゲート誘電体およびゲートを有する半導体電界効果デバイスであって、前記ゲートは前記ゲート誘電体上に配置された T a および N を含有する化合物を含み、前記化合物は約 20 m c m より小さな比抵抗を有し、前記化合物中の前記 N 対 T a の元素比は約 0.9 より大きい半導体電界効果デバイス。 30

【請求項 10】

前記化合物は T a N または T a S i N である、請求項 9 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 11】

前記 T a N 中の前記 N 対 T a の元素比は約 0.9 と 1.1 との間である、請求項 10 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 12】

前記 T a N は結晶性の物質構造を有する、請求項 11 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 13】

前記 T a S i N 中の前記 S i 対 T a の元素比は約 0.35 と 0.5 との間である、請求項 10 に記載の電界効果デバイス。 40

【請求項 14】

前記 T a S i N は実質的に非晶質の物質構造を有する、請求項 13 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 15】

前記 T a S i N は、約 300 m V の範囲内で n - ドープした S i の仕事関数に等しい仕事関数を有する、請求項 10 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 16】

前記ゲート誘電体は、約 5 n m より小さな実効酸化膜厚を有する、請求項 9 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 17】

前記ゲート誘電体は、約 2 nm より小さな実効酸化膜厚を有する、請求項 16 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 18】

前記ゲート誘電体は SiO₂ を含む、請求項 9 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 19】

前記ゲート誘電体は高 k 誘電体材料を含む、請求項 9 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 20】

前記デバイスは、Si 系の MOS トランジスタである、請求項 9 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 21】

前記デバイスは、NMOS トランジスタである、請求項 20 に記載の電界効果デバイス。

10

【請求項 22】

前記 NMOS トランジスタは、約 0.15 V と 0.55 V との間のしきい値電圧を有する、請求項 21 に記載の電界効果デバイス。

【請求項 23】

ゲート誘電体を有する半導体電界効果デバイスを形成する方法であって、Ta 前駆体としてアルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）Ta 化学種を用いる化学的気相堆積（CVD）を用いることによって、前記ゲート誘電体上に Ta および N を含む化合物を堆積する工程を含む方法。

20

【請求項 24】

約 20 nm cm より小さな比抵抗を有する前記化合物を選ぶ工程をさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記化合物中の前記 N 対 Ta の元素比を約 0.9 より大きくなるように選ぶ工程をさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記化合物を TaN および TaSiN からなる群から選ぶ工程をさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 27】

前記 TaN 中の前記 N 対 Ta の元素比を約 0.9 と 1.1 との間になるように選ぶ工程をさらに含む、請求項 26 に記載の方法。

30

【請求項 28】

前記 TaSiN 中の前記 Si 対 Ta の元素比を約 0.35 と 0.5 との間になるように選ぶ工程をさらに含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記アルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）Ta 化学種として第 3 アミルイミドトリス（ジメチルアミド）Ta を選ぶ工程をさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 30】

前記化合物を最高約 1000 に加熱する工程をさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

40

【請求項 31】

ソースおよびドレインを準備する工程をさらに含み、前記化合物を堆積する工程は、前記ソースおよび前記ドレインを準備する工程の前に実行される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 32】

ソースおよびドレインを準備する工程をさらに含み、前記化合物を堆積する工程は、前記ソースおよび前記ドレインを準備する工程の後に実行される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 33】

50

前記堆積する工程は、パターン化された表面上に共形に実行される、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 3 4】

少なくとも一つのチップを含むプロセッサであって、前記チップは、ゲート誘電体およびゲートを有する少なくとも一つの半導体電界効果デバイスを含み、前記ゲートは、前記ゲート誘電体上に配置された Ta および N を含有する化合物を含み、前記化合物は約 20 nm cm より小さな比抵抗を有し、前記化合物中の前記 N 対 Ta の元素比は約 0.9 より大きいプロセッサ。

【請求項 3 5】

前記プロセッサはデジタルプロセッサである、請求項 3 4 に記載のプロセッサ。

10

【請求項 3 6】

前記プロセッサは少なくとも一つのアナログ回路を含む、請求項 3 4 に記載のプロセッサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、FET ゲート電極用の CVD タンタル化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

今日の集積回路には非常に多くのデバイスが含まれる。より小さなデバイスは、性能を高め、信頼性を向上させるための鍵である。MOSFET (金属酸化物半導体電界効果トランジスタ、この名称は過去には種々の型のものを示唆してきたが、全体としては絶縁ゲート電界効果トランジスタを表す名称である) デバイスの大きさが小さくなるにつれ、技術はより複雑になり、デバイスの世代交代にあたって期待される性能の向上を維持するために新しい方法が必要になる。

20

【0003】

MOSFET のゲートの要件のいくつかは、次の通りである。ゲートは導体でなければならない。ゲートはデバイス製造プロセスに適合しなければならない。すなわち、ゲートは、堆積しパターン化することができ、デバイス作製に関わる多数のプロセス工程に耐えることができなければならない。ゲートは、ゲート誘電体と安定な複合 (composite) 層を形成しなければならない。すなわち、デバイス作製に関わる多数のプロセス工程の間に誘電体を劣化させる原因となってはならない。ゲートは、デバイスおよび回路、一般に CMOS 回路の適切な動作のために必要なしきい値電圧を生成しなければならない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

シリコン (Si) 系 (based) マイクロエレクトロニクス主流のゲート材料は、高濃度ドーピング多結晶 Si (poly) である。先端の CMOS 回路の適切なしきい値電圧の要件は、PMOS デバイスは p⁺-poly を必要とし、NMOS デバイスは n⁺-poly を必要とするということである。これは、ゲート材料の仕事関数をデバイス母材 (body material) の仕事関数に整合させるという考えによる。しかし、poly ゲート手法では、積極的なスケールダウンを実現することは容易ではなく、将来の微細化デバイスでは、ますます多くの問題を抱えることになると考えられる。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

第一の側面によれば、Ta 前駆体としてアルキルイミドトリス (ジアルキルアミド) Ta 化学種を用いる工程と、窒素を供給する前駆体を準備する工程とを含む、Ta および N を含有する化合物を形成する化学的気相堆積 (CVD) 方法が提供される。

【0006】

50

一つの実施態様では、前記アルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）T a 化学種として、第3（tertiary）アミルイミドトリス（ジメチルアミド）T a が選ばれる。

【0007】

一つの実施態様では、窒素を供給する前記前駆体としてアンモニアが選ばれる。

【0008】

一つの実施態様では、化合物は、T a N および T a S i N からなる群から選ばれる。

【0009】

一つの実施態様では、前記化合物中の N 対 T a の元素比を約 0.9 より大きくなるように選ぶことが可能である。

【0010】

一つの実施態様では、T a S i N のための S i 前駆体をシランおよびジシランからなる群から選ぶことが可能である。

【0011】

一つの実施態様では、キャリアガスとして水素が用いられる。

【0012】

一つの実施態様では、化合物は、約 20 m c m より小さな比抵抗を有し、N 対 T a の元素比は約 0.9 より大きくなるように選ばれる。

【0013】

好ましくは、マイクロメートルよりはるかに微細な（サブミクロン）領域でより良好なデバイス特性と、デバイス選択の幅を広げることが可能になる電界効果トランジスタ用の新しい種類のゲート材料が開示される。より好ましくは、金属性タンタル - 窒素化合物によって形成される MOS ゲートが教示される。

【0014】

好ましくは、最新の現在および将来のさらに小型のデバイスの要件を満たす新規なゲート材料が提供される。好ましい実施態様によれば、本発明は、好ましくは、先進的な（advanced）ゲート材料の要件を満たす材料と、作製のための方法とを開示する。より詳しくは、好ましくは NMOS デバイスのゲート材料として適する材料が開示される。

【0015】

開示される材料は、T a N または T a S i N などの T a および N を有する化合物である。（T a はタンタル、N は窒素、S i はシリコンの元素記号である。）これらの材料は既知であり、さまざまな目的に用いられてきた。一般に、これらの材料は、スパッタリングなどの物理的気相堆積（PVD）技法によって堆積されてきた。従来技術では化学的気相堆積（CVD）が用いられ、このとき、T a N の堆積のためにハロゲン化物系の T a 前駆体と活性化（プラズマを用いて）された窒素とが用いられ、堆積が実施された。C l および F、特に F は MOS デバイスのゲート誘電体を劣化させることが知られている。さらに、プラズマプロセスも、ゲート誘電体への損傷を生じさせることがある。先行技術では、さまざまな金属有機 T a 前駆体とアンモニアとを用いる別の CVD 技法もあったが、ほとんどの場合に絶縁体である T a₃N₅ が堆積する結果となった。

【0016】

本発明は、アルキルイミドトリス（ジアルキルアミド）T a 化学種が CVD プロセスの T a 前駆体として用いられる CVD プロセスを対象とする。T a 化学種の代表的なものは、例えば、第3アミルイミドトリス（ジメチルアミド）T a（T A I M A T A）および（第3ブチルイミド）トリス（ジエチルアミド）T a である。本 CVD プロセスによれば、好ましくは、結果として金属性材料となる化学量論的に均衡した T a N 化合物が得られる。さらに、好ましい実施態様によれば、さらに S i を導入することによって得られる T a S i N 化合物は、金属性であるばかりではなく、NMOS デバイスに用いるに適する仕事関数も有する。開示される CVD プロセスはまた、方向性を有するさまざまな PVD プロセスの性質とは対照的に、パターン化したウエハ表面への堆積を可能にし、好ましくは共形の層（conformal layer）を生じさせる。

【0017】

10

20

30

40

50

第二の側面によれば、ゲート誘電体およびゲートを有する半導体電界効果デバイスが提供される。前記ゲートは、前記ゲート誘電体の上に配置されたTaおよびNを含有する化合物を含み、前記化合物は、約20 nm/cmより小さな比抵抗を有し、前記化合物中のN対Taの元素比は、約0.9より大きい。

【0018】

一つの実施態様では、化合物は、Ta₂NまたはTaSiNである。化合物がTa₂Nならば、好ましくはTa₂N中のN対Taの元素比は、約0.9と1.1との間である。好ましくは、Ta₂Nは、結晶性の物質構造を有する。

【0019】

化合物がTaSiNならば、一つの実施態様では、TaSiN中のSi対Taの元素比は、約0.35と0.5との間である。好ましくは、TaSiNは、実質的に非晶質の物質構造を有する。

10

【0020】

化合物がTaSiNならば、別の実施態様では、TaSiNは、約300 mVの範囲内でn-ドーピングされた(n-doped)Siの仕事関数に等しい仕事関数を有する。

【0021】

一つの実施態様では、ゲート誘電体は、約5 nmより小さな実効酸化膜厚(equivalent oxide thickness)を有する。好ましくは、ゲート誘電体は、約2 nmより小さな実効酸化膜厚を有する。

【0022】

一つの実施態様では、ゲート誘電体はSiO₂を含む。

20

【0023】

一つの実施態様では、ゲート誘電体は高k誘電体材料を含む。

【0024】

一つの実施態様では、デバイスは、Si系MOSトランジスタである。好ましくは、デバイスは、NMOSトランジスタである。好ましくは、NMOSトランジスタは、約0.15 Vと0.55 Vとの間のしきい値電圧を有する。

【0025】

別の側面によれば、Ta前駆体としてアルキルイミドトリス(ジアルキルアミド)Ta化学種を用いる化学的気相堆積(CVD)を用いることによって、ゲート誘電体上にTaおよびNを含有する化合物を堆積する工程を含む、前記ゲート誘電体を有する半導体電界効果デバイスを形成する方法が提供される。

30

【0026】

一つの実施態様では、化合物は、約20 nm/cmより小さな比抵抗を有するように選ばれる。

【0027】

一つの実施態様では、化合物のN対Taの元素比が約0.9より大きくなるように選ぶことが可能である。

【0028】

一つの実施態様では、Ta₂NおよびTaSiNからなる群から化合物を選ぶことが可能である。

40

【0029】

化合物がTa₂Nならば、一つの実施態様では、前記Ta₂NのN対Taの元素比が約0.9と1.1との間になるように選ぶことが可能である。

【0030】

化合物がTaSiNならば、一つの実施態様では、前記TaSiNのSi対Taの元素比が約0.35と0.5との間になるように選ぶことが可能である。

【0031】

一つの実施態様では、前記アルキルイミドトリス(ジアルキルアミド)Ta化学種として第3アミルイミドトリス(ジメチルアミド)Taが選ばれる。

50

【0032】

一つの実施態様では、化合物は、最高約1000まで加熱される。

【0033】

一つの実施態様では、ソースおよびドレインが準備され、化合物は、ソースおよびドレインが準備される前に堆積される。

【0034】

別の実施態様では、ソースおよびドレインが準備され、化合物は、ソースおよびドレインが準備された後で堆積される。

【0035】

一つの実施態様では、堆積する工程は、パターン化した表面上に共形に実行される。

10

【0036】

別の側面によれば、少なくとも一つのチップを含むプロセッサが提供され、前記チップは、ゲート誘電体およびゲートを有する少なくとも一つの半導体電界効果デバイスを含み、前記ゲートは、前記ゲート誘電体上に配置されたTaおよびNを含有する化合物を含み、前記化合物は、約20nmより小さな比抵抗を有し、前記化合物のN対Taの元素比は約0.9より大きい。

【0037】

一つの実施態様では、プロセッサは、デジタルプロセッサである。

【0038】

一つの実施態様では、プロセッサは、少なくとも一つのアナログ回路を含む。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

次に、例示のみを目的とし、添付の図面を参照しながら本発明の好ましい実施態様を説明する。

【0040】

TaNおよびTaSiNなどの金属性タンタル(Ta)-窒素(N)化合物を製造するために、化学的気相堆積(CVD)プロセスが開発された。これらのプロセスでは、アルキルイミドトリス(ジアルキルアミド)Ta化学種、または材料、すなわち第3アミルイミドトリス(ジメチルアミド)Ta(TAIMATA)がTa前駆体として用いられた。このCVD堆積では、アンモニア(NH₃)が窒素(N)の供給源として使用される一方、水素H₂がキャリアガスとして用いられた。当業者にとっては、このプロセスではアンモニアおよび水素の代わりに他の物質を用いることができることは自明と考えられる。第3アミルイミドトリス(ジメチルアミド)Ta(TAIMATA)およびアンモニア前駆体ならびに水素キャリアを用いると、X線光電子分光法(XPS)で測定してほぼ1:1のTa対Nの比を有する化学量論的Ta₁N₁が得られる。約0.9と1.1との間のN対Taの元素比を用いると、代表的な実施態様としての層が得られる。これらのTa₁N₁膜は、400と550との間の成長温度および10~100mTorr(1.33~13.3Pa)の間の範囲のチャンバ圧力で堆積させた。気体NH₃およびH₂の流量は、10~100sccm(0.0169~0.169Pa·m³/s)の範囲であった。

30

【0041】

図1は、CVDで堆積させた金属性Ta₁N₁層の代表的な実施態様のX線-2回折を示す。この図は、1:1の化学量論から予測される結晶の立方対称性を表す鋭い結晶ピークを示す。図1の二つのピークは、(111)および(200)ピークに対応し、Ta₁N₁の立方対称性を表す。

40

【0042】

開発したCVDプロセスによって、金属性TaSiNを得ることもできる。この場合、第3アミルイミドトリス(ジメチルアミド)Ta(TAIMATA)がTa前駆体として用いられ、アンモニアがNの供給源として使用され、シラン(SiH₄)またはジシラン(Si₂H₆)のどちらかがシリコン(Si)の前駆体であり、一方水素がキャリアガスとしてここでも用いられた。

50

【0043】

これらのTaSiN膜は、400 と550 との間の成長温度および10～100 m Torrの間の範囲のチャンバ圧力で堆積された。キャリアガスNH₃ およびH₂ の流量は、10～100 sccmの範囲であった。これらの膜にSiを組み込むために、5 sccmと100 sccmとの間の範囲の流量で5% (体積で) Si₂H₆ またはSiH₄ を用い、TaSiNのSi対Taの元素比が0.2と0.7との間の範囲にあるような組成物を得た。

【0044】

本プロセスにおいて、アンモニア、シラン、ジシランおよび水素を他の物質で、例えばアミノシランを用いて置き換えてもよいことは、当業者には自明であると考えられる。

10

【0045】

図2のCVDで堆積した金属性TaSiN層の代表的な実施態様のX線 - 2 回折に示すように、Ta₂NにSiを加えると、本化合物は非晶質 (または微多結晶) となる。「Si (111)」と印をつけた鋭いピークは、TaSiNの下基板によるものである。

【0046】

図3は、XPSで測定したTaSiN中のSiとNとの元素比を示す。成長温度および他の気体の流量を一定にしたときの、ジシランSi前駆体流量の関数として、Ta濃度を1に正規化した元素比または濃度が示される。

【0047】

一般に、金属性Ta-N化合物類においては、Ta₂NおよびTaSiN以外のゲート材料を用いてもよい。アルキルイミドトリス (ジアルキルアミド) Ta化学種からのTa前駆体で始めて、例えば、TaGeN層を形成することも可能である。

20

【0048】

CVD-Ta₂N層の代表的な実施態様の電気伝導率を測定すると、約5 mΩ cmより小さな比抵抗の値が得られる。0.35と0.5との間のSi元素含有比を有するTaSiNからは、約20 mΩ cmより小さな電気伝導率が得られる。(比抵抗は、オーム・センチメートル (Ω cm) の単位で測定され、mΩ cmは、オーム・センチメートルの100分の1であるミリオーム・センチメートルを表す。)

【0049】

金属-酸化物-半導体キャパシタ (MOScap) 構造を用いて、TaおよびNを有する化合物の電氣的性質をさらに検討した。Si基板上に約2 nmから5 nmの範囲の厚さを有するSiO₂ 膜を熱成長させた後、Ta₂NまたはTaSiNを堆積して被覆した。続いてシャドーマスクを介してタングステン (W) をスパッタ堆積した。このWをハードマスクとして用い、反応性イオンエッチングによってTa化合物層を除去し、MOScapを形成した。

30

【0050】

図4は、2.6 nmの酸化物絶縁体を用いるTa₂N層電極の100 kHzでのC-V曲線を示す。W/Ta₂N/2.6 nm SiO₂ / p-Siスタック (積層) は優れた特性を有し、空乏状態および蓄積状態を明白に示すことから、このTa₂N金属性の層が2.6 nmのSiO₂ 誘電体に損傷をまったく引き起こさないことが分かる。金属性のTa₂NとSiO₂ 誘電体とは、安定な複合層 (composite layer) を形成する。

40

【0051】

図5は、当業者に知られている技法であり、フラットバンド電圧 (V_{fb}) 対実効酸化膜厚 (EOT) プロットを用いるTa₂N電極の仕事関数の導出を示す。EOTはキャパシタンスに関連し、対象となる誘電体層と同じ単位面積あたりのキャパシタンスを有するようなSiO₂ 層の厚さを意味する。Ta₂N膜は、Siのギャップ中央値 (4.65 eV) より若干小さい約4.6 eVの仕事関数を示す。

【0052】

Ta₂N化合物にSiを加えると、TaおよびNを有する化合物の仕事関数は、n-ドーパSiの仕事関数のようになる。図6は、種々のSi含量を有するTaSiN電極のC-

50

V 曲線を示す。金属性 TaSiN と 2 nm の SiO₂ 誘電体は、この場合にも安定な複合層を形成し、酸化物に対する損傷をまったく示さない。C - V 曲線は、形状からみてほぼ理想的な特性を有する。さらに、これらの TaSiN 膜は、最適化にふさわしい比較的大きなプロセスウィンドウを示す。図 6 に示すように、0.2 から 0.7 の種々の Si 含量で成長させた膜は、非常に類似した V_{fb} を生じる。これは、堆積の容易さの観点からみれば、確実なプロセスを有することを示唆している。好ましい Si 含量の範囲は、元素濃度で 0.35 と 0.5 との間である。

【0053】

図 7 は、フラットバンド電圧対実効酸化膜厚 (EOT) のプロットを用いる TaSiN 電極の仕事関数の導出を示す。これらの電極の Si 含量は、好ましい範囲にある。図 7 から見積もると、これらの好ましい TaSiN 膜は約 4.4 eV の仕事関数を有する。TaSiN の仕事関数は、図 8 に示すように、異なる感度 (sensitivity) 技法によっても得られた。当分野で知られているように、トンネル電流を電圧の関数として測定すると、障壁 (バリア) 高さの値を得ることができる。これらから、仕事関数は直接的に求めることができる。図 8 に示した障壁高さの測定値によると、TaSiN 膜は、フラットバンド測定値とほぼ一致する約 4.32 eV の仕事関数を有する。両方の種類の測定技法によって、CVD - TaSiN が n - poly の仕事関数 4.1 eV で 200 ~ 300 mV の範囲の仕事関数を有することがわかる。これによって、金属性 TaSiN は、最新の CMOS 回路のための NMOS デバイスのゲート材料として適している。

【0054】

マイクロエレクトロニクスでは、MOS トランジスタ内のゲート誘電体の SiO₂ の代替物を探す動きがある。一つの候補となる種類の材料は、いわゆる「高 k」材料であり、この名称は、これらの材料の高い誘電率に由来している。高い誘電率とは、SiO₂ の誘電率より高い値、例えば一般に 4 より高い値と理解される。TaSiN が Al₂O₃、HfO₂、Y₂O₃、TiO₂、La₂O₃、ZrO₂、ケイ酸塩 (シリケート) および窒素取り込みを含むそれらの組み合わせなどの高 k 誘電体と適合することを確認するために、TaSiN ゲートと HfO₂ ゲート誘電体とを有する FET デバイスを作製した。ここで、HfO₂ は、高 k 誘電体の代表的な実施態様である。

【0055】

図 9 は、TaSiN ゲート電極および高 k / Si 酸窒化物 (SiON) ゲート誘電体を用いる FET の $I_d - V_g$ 曲線を示す。CVD - TaSiN 膜は、HfO₂ などの高 k 誘電体上では安定であり、予測される n 型 Si 同様の TaSiN の仕事関数に対応する低いしきい値電圧 $V_t \sim 0.55$ V を有する。一般に、最新の NMOS デバイスは、室温で約 0.15 V と 0.55 V との間のしきい値電圧値を有する。図 9 は、30 分間の 450 生成気体アニールなどの標準的なアニーリングを TaSiN - HfO₂ スタック (積層) に適用すると、通常通りの改善がもたらされ、デバイスのサブスレッショルド傾斜としては良好な 76 mV / dec が得られることも示している。

【0056】

CMOS 回路の作製には多くのプロセス工程があり、一般に、ゲート材料は、そのようなプロセスの間に用いられる温度に耐えなければならない。TaSiN スタックの耐熱性を評価するために、中間エネルギーイオン散乱 (MEIS) 実験を行なったところ、これらのスタックは最高 1000 までの高温で安定であり、誘電体との相互作用はほとんどあるいはまったくないことが分かった。TaSiN 層中で観測される唯一の変化としては、水素に若干の減少はみられることもあるが、この水素は、CVD プロセス由来の汚染物質として TaSiN 中に入ったものである。これによって、金属性 TaSiN を通常の CMOS プロセスで用いることができることが分かる。

【0057】

トポロジー (形状) を有する表面上の TaSiN 層から、断面走査型電子顕微鏡像を撮影した。これらの顕微鏡像によって、CVD - TaSiN プロセスは共形であり、例えば、配線トレンチに用いてもよいことが分かる。これによって、TaSiN は通常の「ゲー

10

20

30

40

50

ト最初」プロセスでも「ゲート最後」置換プロセスでも、両方で使えるようになるので、この場合にも有利である。「ゲート最初」プロセスでは、ソースおよびドレインを形成する前にゲートを堆積する。置換ゲート、「ゲート最後」の場合、通常は、犠牲ゲートを除去して生じるトレンチ内で、最終的なゲートを堆積する前にソースおよびドレインの形成を行う。

【0058】

図10は、Ta₂NまたはTaSiNなどの金属性Ta-N化合物ゲートを有する半導体電界効果デバイス10の概略断面図を示す。ゲート誘電体100は、金属ゲート110を半導体ボディ(本体)160から分離する絶縁体であり、ソース/ドレインは図式的に150で示される。ゲート110は、Ta₂NおよびTaSiNなどの金属性Ta-N化合物を含む。ゲートは、Ta-N化合物だけを含むこともあり、または積層構造の一部としてTa-N化合物を含むこともある。ゲート絶縁体100は、酸化物、酸窒化物、高k材料またはその他などの当業者に知られている絶縁体材料の任意のものであってもよく、さまざまな組み合わせであってもよい。本発明の代表的な実施態様では、ゲート110がTaSiNであるとき、FETデバイス10は高kゲート誘電体100を有するNMOSである。しかし、図10の半導体電界効果デバイスの図解は、実際にMOSデバイスを示してはいるがあらゆる種類の電界効果デバイスを表すことを意図しているのでほとんど記号的である。このようなデバイスの唯一の共通点は、絶縁体、いわゆるゲート誘電体100に印加される電場を通じて作用するゲート110によって、デバイス電流が制御されることである。従って、あらゆる電界効果デバイスは、(少なくとも一つの)ゲートおよびゲート絶縁体を有する。従って、新しい種類のゲートを教示することは、あらゆる、すべての電界効果デバイスに影響を及ぼす。例えば、図10に示したように、ボディ(本体)はバルクであってもよく、あるいは絶縁体上の薄膜(SOI)であってもよい。チャンネルは、単一であってもよく、あるいは二重ゲートまたはFINFETデバイスのように多重であってもよい。デバイスの基本材料も変えることができる。基本材料は、今日のエレクトロニクスの主流材料であるSiであってもよく、あるいはもっと広義には、Ge合金を包含するいわゆるSi系材料であってもよい。

【0059】

図11は、Ta₂NまたはTaSiNなどの金属性Ta-N化合物ゲートを有する半導体電界効果デバイスを含む少なくとも一つのチップを備えるプロセッサ900のシンボリック図を示す。そのようなプロセッサは、Ta₂NまたはTaSiNゲートを有する少なくとも一つの電界効果デバイス10を含む少なくとも一つのチップ901を有する。プロセッサ900は、Ta₂NまたはTaSiNゲート電界効果デバイスを有利に利用することができる任意のプロセッサであってもよい。これらのデバイスは、一つ以上のチップ901上で多数が集合して、プロセッサの一部を形成する。Ta₂NまたはTaSiNゲート電界効果デバイスを用いて製造されるプロセッサの代表的な実施態様は、一般にコンピュータの中央演算装置中に置かれるデジタルプロセッサ、デジタル/アナログ混合プロセッサであり、一般的に、メモリーをプロセッサに接続するモジュール、ルータ、レーダーシステム、高性能テレビ電話、ゲームモジュールおよびその他などの任意の通信プロセッサである。

【0060】

上記の教示によれば、本発明の多くの変更および変形が可能であり、当業者には自明であると思われる。本発明の範囲は、請求項によって定められる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明の好ましい実施態様によるCVD-Ta₂N層のX線-2回折を示す。

【図2】本発明の好ましい実施態様によるCVD-TaSiN層のX線-2回折を示す。

【図3】本発明の好ましい実施態様によるTaSiN中のSiとNとの元素比を示す。Taは1に正規化されている。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の好ましい実施態様による2.6nm酸化絶縁体を用いるTa₂N層電極による100kHzでのC-V曲線を示す。

【図5】本発明の好ましい実施態様によるフラットバンド電圧対実効酸化膜厚のプロットを用いるTa₂N電極の仕事関数の導出を示す。

【図6】本発明の好ましい実施態様による種々のSi含量を有するTaSiN電極のC-V曲線を示す。

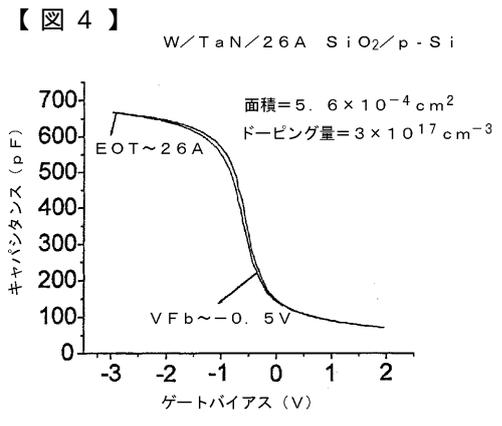
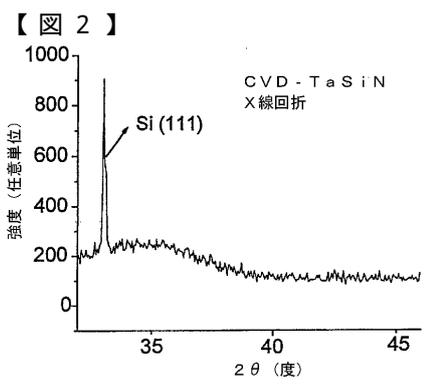
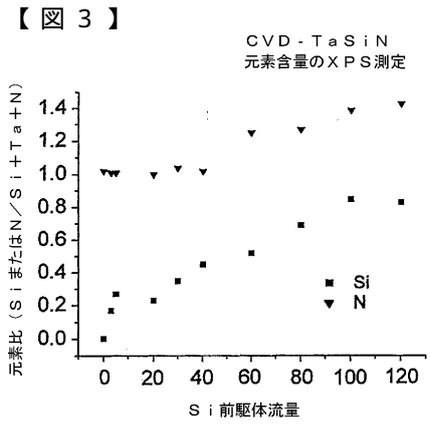
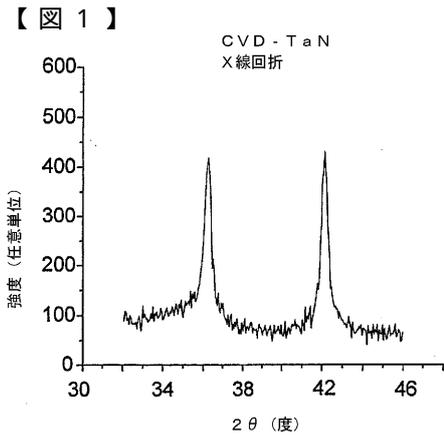
【図7】本発明の好ましい実施態様によるフラットバンド電圧対実効酸化膜厚のプロットを用いるTaSiN電極の仕事関数の導出を示す。

【図8】本発明の好ましい実施態様によるトンネル電流を用いるTaSiN電極の仕事関数の導出を示す。

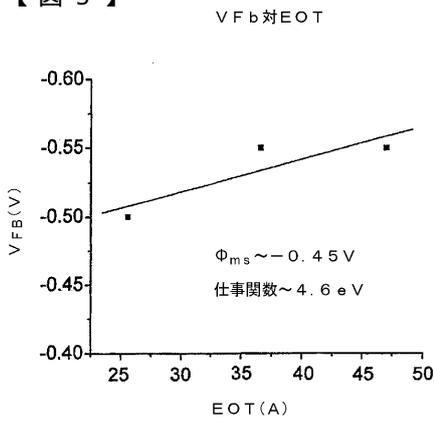
【図9】本発明の好ましい実施態様によるTaSiNゲート電極および高kゲート誘電体を用いるFETのI_d-V_g曲線を示す。

【図10】本発明の好ましい実施態様による金属性Ta-N化合物ゲートを有する半導体電界効果デバイスの概略断面図を示す。

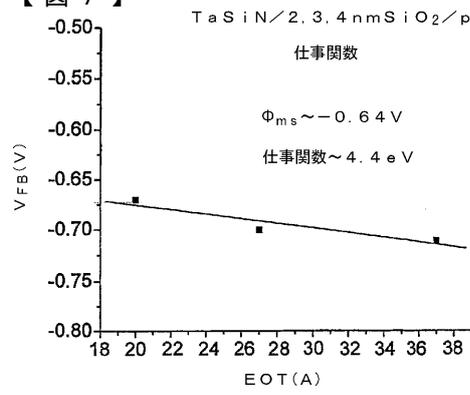
【図11】本発明の好ましい実施態様による金属性Ta-N化合物ゲートを有する半導体電界効果デバイスを備える少なくとも一つのチップを含むプロセッサのシンボリック図を示す。



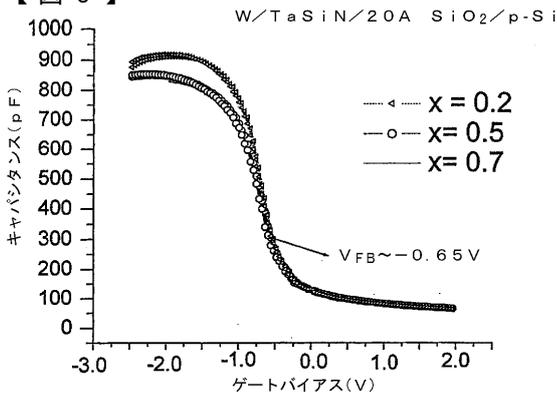
【図5】



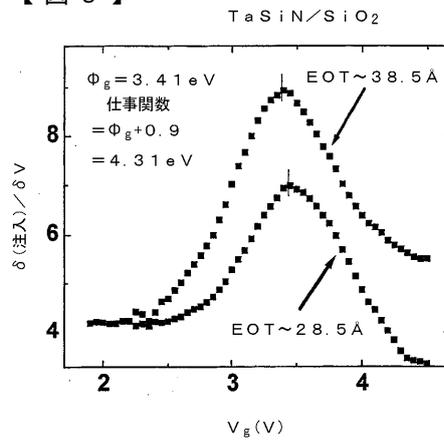
【図7】



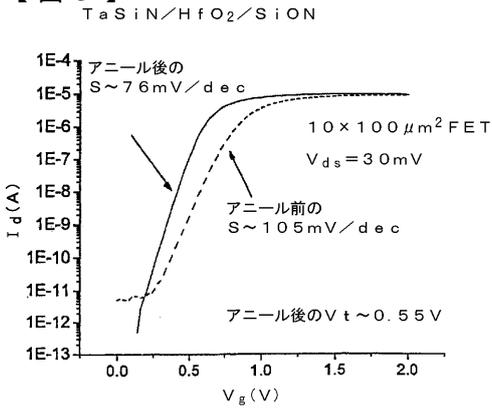
【図6】



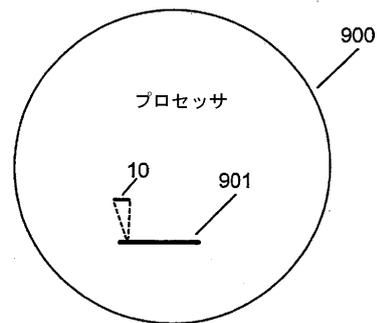
【図8】



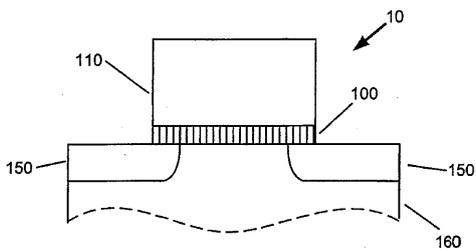
【図9】



【図11】



【図10】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/052927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C23C16/34 H01L29/772 H01L29/10 H01L21/335 H01L21/8234		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C23C H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/115886 A1 (YASUHARA SAKIKO ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22)	1-3
Y	page 1, paragraph 18 - page 4, paragraph 100	4,6, 23-33
X	----- "Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimido-tris(diethylamido)tantalum for advanced metallization" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 67, no. 8, 21 August 1995 (1995-08-21), page 1128, XP012014643 ISSN: 0003-6951	1,5,8
Y	page 1128 - page 1129 ----- -/-	4,6, 23-33
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
12 April 2005	25.04.05	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boussard, N	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052927

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HSIN-TIEN CHIU ET AL: "EFFECT OF HYDROGEN ON DEPOSITION OF TANTALUM NITRIDE THIN FILMS FROM ETHYLIMIDOTANTALUM COMPLEX" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 11, no. 9, 1 May 1992 (1992-05-01), pages 570-572, XP002112414 ISSN: 0261-8028	1,5,7
Y	page 570	4,6, 23-33
X	LEE C H ET AL: "SELF-ALIGNED ULTRA THIN HFO ₂ CMOS TRANSISTORS WITH HIGH QUALITY CVD TAN GATE ELECTRODE" 2002 SYMPOSIUM ON VLSI TECHNOLOGY. DIGEST OF TECHNICAL PAPERS. HONOLULU, JUNE 11 - 13, 2002, SYMPOSIUM ON VLSI TECHNOLOGY, NEW YORK, NY : IEEE, US, 11 June 2002 (2002-06-11), pages 82-83, XP001109829 ISBN: 0-7803-7312-X	1
Y	the whole document	4,6, 23-33
Y	EP 0 869 544 A (MOTOROLA, INC) 7 October 1998 (1998-10-07) column 5, lines 43-48 - column 6, lines 7-16	4,6, 23-33
Y	US 2003/011080 A1 (DESPANDE SADANAND V ET AL) 16 January 2003 (2003-01-16) page 3, paragraph 43 - page 5, paragraph 74	4,6, 23-33
X	US 2002/180068 A1 (CLEVINGER LAWRENCE ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) page 3, paragraph 36	9-22, 34-36
X	US 6 396 147 B1 (ADACHI HIROKI ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) column 21, lines 50-60	9-22, 34-36
X	TSAI M H ET AL: "Metal-organic chemical vapor deposition of tantalum nitride barrier layers for ULSI applications" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 270, no. 1, 1 December 1995 (1995-12-01), pages 531-536, XP004001753 ISSN: 0040-6090 page 531, paragraph 1 - page 533, paragraph 3 page 534, paragraph 3	9-22, 34-36
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052927

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FIX R ET AL: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF VANADIUM, NIOBIUM, AND TANTALUM NITRIDE THIN FILMS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 5, no. 5, 1993, pages 614-619, XP002920813 ISSN: 0897-4756 the whole document</p>	1-8, 23-33
A	<p>US 6 376 371 B1 (JAIN AJAY ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) the whole document</p>	1-8, 23-33
A	<p>US 6 410 433 B1 (HAUTALA JOHN J ET AL) 25 June 2002 (2002-06-25) the whole document</p>	1-8, 23-33
A	<p>PARK J-S ET AL: "PLASMA-ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION OF TANTALUM NITRIDES USING HYDROGEN RADICALS AS A REDUCING AGENT" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 4, no. 4, April 2001 (2001-04), pages C17-C19, XP001041242 ISSN: 1099-0062 the whole document</p>	9-22, 34-36
A	<p>WERDER D J ET AL: "Microstructure of Ta₂O₅ films grown by the anodization of Ta_xN_x" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 323, no. 1-2, 22 June 1998 (1998-06-22), pages 6-9, XP004147935 ISSN: 0040-6090 paragraph '0002!</p>	9-22, 34-36
A	<p>OLOWOLAFE J O ET AL: "Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 365, no. 1, April 2000 (2000-04), pages 19-21, XP004195121 ISSN: 0040-6090 paragraph '03.2!</p>	9-22, 34-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2004/052927**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in the international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2004/052927

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-8,23-33

Method claims 1-8 disclose a CVD method for forming a compound comprising Ta and N using alkylimido-tris(dialkylamido)Ta as Ta precursor and a precursor supplying nitrogen.

Method claims 23-33 disclose the manufacture of a semiconductor field effect device by depositing onto the gate dielectric a compound comprising Ta and N with the method according to claims 1-8.

2. claims: 9-22,34-36

Product claims 9-22 disclose a semiconductor field effect device having a Ta,N compound deposited onto the gate dielectric, wherein said compound has a resistivity below 20mOhmcm and a N/Ta ratio greater than 0.9.

Product claims 34-36 disclose a processor comprising the semiconductor device according to claims 9-22.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/052927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002115886 A1	22-08-2002	JP 2002193981 A	10-07-2002
EP 0869544 A	07-10-1998	US 6153519 A CN 1195188 A EP 0869544 A2 JP 10284440 A SG 63831 A1 US 6376371 B1	28-11-2000 07-10-1998 07-10-1998 23-10-1998 30-03-1999 23-04-2002
US 2003011080 A1	16-01-2003	NONE	
US 2002180068 A1	05-12-2002	US 2004007720 A1	15-01-2004
US 6396147 B1	28-05-2002	JP 11340471 A JP 11330486 A	10-12-1999 30-11-1999
US 6376371 B1	23-04-2002	US 6153519 A CN 1195188 A EP 0869544 A2 JP 10284440 A SG 63831 A1	28-11-2000 07-10-1998 07-10-1998 23-10-1998 30-03-1999
US 6410433 B1	25-06-2002	JP 2002543282 T WO 0065123 A1 US 2002013051 A1	17-12-2002 02-11-2000 31-01-2002

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100112690

弁理士 太佐 種一

(72) 発明者 ナーラーヤナン、ヴィジヤイ

アメリカ合衆国 1 0 0 6 9 ニューヨーク州 ニューヨーク リバーサイド・ブルバード180
1 2 C

(72) 発明者 マクフィーリー、フェントン

アメリカ合衆国 1 0 5 6 2 ニューヨーク州 オッシニング ドナルド・レーン25

(72) 発明者 ミルコーヴ、ケイス、レイモンド

アメリカ合衆国 1 2 5 0 8 ニューヨーク州 ベーコン デニングス・アベニュー23

(72) 発明者 ユーカス、ジョン、ジェイコブ

アメリカ合衆国 0 6 9 0 5 コネティカット州 スタンフォード ヘイグ・アベニュー94

(72) 発明者 コーベル、マシュー、ウォーレン

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ バリー・コート2570

(72) 発明者 ジャミソン、ポール、チャールズ

アメリカ合衆国 1 2 5 3 3 ニューヨーク州 ホープウェル・ジャンクション リッジ・ロード
5

(72) 発明者 カラザース、ロイ

アメリカ合衆国 1 2 5 8 2 ニューヨーク州 ストームビル ヴァン・ブルック・ドライブ15

(72) 発明者 カブラル、ジェイエヌアール、シリル

アメリカ合衆国 1 0 5 6 2 ニューヨーク州 オッシニング シャーマン・プレイス4

(72) 発明者 シコースキー、エドマンド

アメリカ合衆国 1 0 9 2 1 ニューヨーク州 フロリダ モリス・ドライブ6

(72) 発明者 ダッチ、エリザベス

アメリカ合衆国 1 0 5 6 0 ニューヨーク州 ノース・セーレム パーク・レーン5

(72) 発明者 カレガリ、アレクサンドロ

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ ハノバー・ストリート7
5 6

(72) 発明者 ザファル、サフィ

アメリカ合衆国 1 0 5 1 0 ニューヨーク州 ブライアークリフ・マノアー ハンガーフォード
・ロード92

(72) 発明者 中村 和人

日本国 4 5 5 - 0 0 4 2 愛知県名古屋市港区佐野町3 - 5

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA13 AA17 BA17 BA38 BA48 BB01 BB05 FA10

JA06 LA15

4M104 BB32 BB36 BB37 BB38 DD43 DD45 FF13 GG09 GG10 GG14

5F110 AA08 BB04 CC02 DD05 DD13 EE01 EE45 FF01 FF02 FF04

FF23 GG02 GG12

5F140 AA01 AA06 AA37 AA39 AB03 AC36 AC39 BA01 BA05 BB04

BD09 BD11 BE07 BF10 BG01 BG28 BG39