

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5872904号  
(P5872904)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 16/34 (2006.01)  
C23C 16/56 (2006.01)C23C 16/34  
C23C 16/56

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-444 (P2012-444)
(22) 出願日	平成24年1月5日(2012.1.5)
(65) 公開番号	特開2013-139609 (P2013-139609A)
(43) 公開日	平成25年7月18日(2013.7.18)
審査請求日	平成26年10月8日(2014.10.8)

(73) 特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(74) 代理人	100099944 弁理士 高山 宏志
(72) 発明者	山▲崎▼ 英亮 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
(72) 発明者	山本 健史 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内
審査官 伊藤 光貴	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TiN膜の成膜方法および記憶媒体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

被処理基板に形成されたエッチング対象膜をエッチングするためのメタルハードマスクとして成膜されるTiN膜の成膜方法であって、

被処理基板を処理容器内に搬入し、前記処理容器内を減圧状態に保持した状態で、TiCl<sub>4</sub>ガスおよび窒化ガスを前記処理容器内に供給し、これらガスのプラズマを生成してTiN単位膜を形成する工程と、

前記処理容器内に窒化ガスを供給し、そのガスのプラズマを生成して前記TiN単位膜にプラズマ窒化処理を施す工程と

を交互に複数回繰り返し、膜ストレスが低減されたTiN膜を成膜することを特徴とするTiN膜の成膜方法。

10

## 【請求項2】

前記TiN単位膜を形成する工程で形成された前記TiN単位膜に存在する引張ストレスを、前記プラズマ窒化処理を施す工程の際に緩和することにより、ストレスが低減されたTiN膜を得ることを特徴とする請求項1に記載のTiN膜の成膜方法。

## 【請求項3】

前記TiN単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程との繰り返し回数を、前記成膜しようとするTiN膜の膜厚に応じて設定することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のTiN膜の成膜方法。

## 【請求項4】

20

成膜されるT i N膜の厚さが10～40nmであり、前記T i N単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程との繰り返し回数が3～10回であることを特徴とする請求項3に記載のT i N膜の成膜方法。

**【請求項5】**

前記T i N単位膜の厚さを調整することにより、前記T i N膜のストレスおよび不純物の分布を調整することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のT i N膜の成膜方法。

**【請求項6】**

前記T i N単位膜の厚さが3～12nmであることを特徴とする請求項5に記載のT i N膜の成膜方法。

10

**【請求項7】**

前記T i N単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程とは、325～450の範囲の温度で行われることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のT i N膜の成膜方法。

**【請求項8】**

前記プラズマ窒化処理を施す工程において、処理時間またはプラズマを生成するための高周波パワーを調整することによりT i N膜のストレスを調整することを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のT i N膜の成膜方法。

**【請求項9】**

1回目の前記T i N単位膜を形成する工程および前記プラズマ窒化処理を施す工程において、膜のストレスが低減されるように条件設定することを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のT i N膜の成膜方法。

20

**【請求項10】**

1回目および2回目の前記T i N単位膜を形成する工程および前記プラズマ窒化処理を施す工程において、膜のストレスが低減されるように条件設定することを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のT i N膜の成膜方法。

**【請求項11】**

コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、請求項1から請求項10のいずれかのT i N膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体。

30

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、T i N膜の成膜方法および記憶媒体に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

近時、半導体デバイスの高速化等の要求に対応して、配線間の容量を低下させるべく、層間絶縁膜として低誘電率膜(Low-k膜)が用いられている。Low-k膜としては、よりk値の低いものが指向されており、そのためLow-k膜としてポーラスLow-k膜が用いられるようになっており、B E O L(Back End Of Line)の配線形成における、エッチング時の加工が難しくなってきている。

40

**【0003】**

このため、エッチング対象膜としてLow-k膜が用いられる場合に、エッチング時の加工精度の向上やエッチング時、アッシング時のLow-k膜へのダメージ低減のために、エッチングマスクとして用いられるメタルハードマスクとして硬くかつエッチング耐性の高いT i N膜が用いられるようになってきている。

**【0004】**

メタルハードマスク用のT i N膜の成膜方法としては、現在P V D(P h i s i c a l V a p o r D e p o s i t i o n)法が主に用いられている。しかしながら、通常の

50

TiN膜の成膜方法としてよく用いられているTi含有ガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスと窒化ガスとを用いたCVD(Chemical Vapor Deposition)法(例えば特許文献1)や、TiCl<sub>4</sub>ガスおよび窒化ガスによるTiN膜の成膜と窒化とが交互に繰り返されるSFD(Sequential Flow Deposition)法あるいは、これらガスを交互に供給するALD(Automatic Layer Deposition)法(例えば特許文献2)も、メタルハードマスク用のTiN膜の成膜手法として検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開平06-188205号公報

【特許文献2】特開2003-077864号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、さらなるk値の低減のためLow-k膜のポーラス化が進んでいくと、Low-k膜の機械的強度が一層低下し、メタルハードマスクとしてTiN膜を用いても、メタルハードマスクのエッチング後や、Low-k膜のエッチング後に、溝パターンが歪んでしまうという新たな問題が発生する。

【0007】

20

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、エッチング対象膜がLow-k膜のような機械的強度が低いものであっても、メタルハードマスクとして用いた場合に溝パターンの歪みを抑制することができるTiN膜の成膜方法を提供することを課題とする。また、そのような方法を実行するためのプログラムを記憶した記憶媒体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上記課題を解決するため、本発明は、被処理基板に形成されたエッチング対象膜をエッチングするためのメタルハードマスクとして成膜されるTiN膜の成膜方法であって、被処理基板を処理容器内に搬入し、前記処理容器内を減圧状態に保持した状態で、TiCl<sub>4</sub>ガスおよび窒化ガスを前記処理容器内に供給し、これらガスのプラズマを生成してTiN単位膜を形成する工程と、前記処理容器内に窒化ガスを供給し、そのガスのプラズマを生成して前記TiN単位膜にプラズマ窒化処理を施す工程とを交互に複数回繰り返し、膜ストレスが低減されたTiN膜を成膜することを特徴とするTiN膜の成膜方法を提供する。

【0009】

本発明において、前記TiN単位膜を形成する工程で形成された前記TiN単位膜に存在する引張ストレスを、前記プラズマ窒化処理を施す工程の際に緩和することにより、ストレスが低減されたTiN膜を得るものであることが好ましい。

【0010】

40

また、前記TiN単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程との繰り返し回数を、前記成膜しようとするTiN膜の膜厚に応じて設定することが好ましく、成膜されるTiN膜の厚さが10~40nmであり、前記TiN単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程との繰り返し回数が3~10回であることが好ましい。

【0011】

さらに、前記TiN単位膜の厚さを調整することにより、前記TiN膜のストレスおよび不純物の分布を調整することが好ましい。この場合に、前記TiN単位膜の厚さが3~12nmであることが好ましい。

【0012】

さらにまた、前記TiN単位膜を形成する工程と、前記プラズマ窒化処理を施す工程と

50

は、325～450 の範囲の温度で行われることが好ましい。

**【0013】**

さらにまた、前記プラズマ窒化処理を施す工程において、処理時間またはプラズマを生成するための高周波パワーを調整することにより TiN 膜のストレスを調整することが好ましい。

**【0014】**

1回目の前記 TiN 単位膜を形成する工程および前記プラズマ窒化処理を施す工程において、膜のストレスが低減されるように条件設定することが好ましい。また、1回目および2回目の前記 TiN 単位膜を形成する工程および前記プラズマ窒化処理を施す工程において、膜のストレスが低減されるように条件設定することが好ましい。

10

**【0015】**

本発明はまた、コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記 TiN 膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させることを特徴とする記憶媒体を提供する。

**【発明の効果】**

**【0016】**

本発明によれば、TiCl<sub>4</sub> ガスおよび窒化ガスのプラズマを用いて TiN 単位膜を成膜するので Ti と N との反応性が高まり、400 以下という低温で成膜した場合においても、強固な Ti - N 結合を形成することができ、かつ膜中の不純物の濃度を低減することができる。また、TiN 単位膜の成膜に引き続いて行われるプラズマ窒化処理により、窒化が強化されるとともに、膜中の不純物の濃度をさらに低減し、かつ膜ストレスを低くすることができる。そして、これらを繰り返して本実施形態により形成された TiN 膜は、Ti - N 結合が強固であるため、メタルハードマスクとして必要な高いエッチング耐性が得られ、かつ、TiN 単位膜成膜の1回あたりの膜厚や窒化時間、繰り返し回数等を適宜調整することにより、最終的な TiN 膜をストレスおよび不純物の少ない極めて良質な膜とすることができます、このような TiN 膜を、エッチング対象としてポーラス Low-k 膜のような機械的強度が低いものを用いた場合のメタルハードマスクとすることにより、溝パターンの歪みを解消することができる。

20

**【図面の簡単な説明】**

30

**【0017】**

【図1】本発明の一実施形態に係る TiN 膜の成膜方法の実施に用いる成膜装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る TiN 膜の成膜方法を示すフローチャートである。

【図3】TiN 膜のストレスコントロールのメカニズムを示す図である。

【図4】ステップ1の成膜とステップ2の窒化処理の繰り返し回数 (TiN 膜の分割サイクル数) と TiN 膜のストレスとの関係を示す図である。

【図5】ステップ1の成膜とステップ2の窒化処理の繰り返し回数 (TiN 膜の分割サイクル数) と成膜レートおよび膜厚との関係を示す図である。

【図6】ステップ1の成膜とステップ2の窒化処理の繰り返し回数 (TiN 膜の分割サイクル数) と TiN 膜の C1、Ti、N の濃度との関係を示す図である。

40

【図7】図6の C1 濃度のみ拡大して示す図である。

【図8】分割サイクル数が3回、6回、9回のものについて、X線電子分光分析 (XPS) により深さ方向の元素分析を行った結果を示す図である。

【図9】分割サイクル数を3回、6回、9回とした場合の TiN 膜の表面側および基板側の C1 濃度およびそのバラツキを示す図である。

【図10】窒化の際の RF パワーを 1200 W に固定し、1回の窒化時間を変化させた際ににおける窒化時間と成膜された TiN 膜のストレスとの関係および窒化時間と膜密度との関係を示す図である。

【図11】窒化の際の窒化時間を 4.1 sec に固定し、RF パワーを変化させた際にお

50

ける R F パワーと成膜された T i N 膜のストレスとの関係および R F パワーと膜密度との関係を示す図である。

【図 1 2】成膜温度と T i N 膜のストレスとの関係を示す図である。

【図 1 3】 T i N 膜を成膜する際のサイクル数と膜厚および膜厚の面内バラツキとの関係を示す図である。

【図 1 4】 T i N 膜を成膜する際のサイクル数と膜のストレスとの関係を示す図である。

【図 1 5】成膜と窒化処理を 1 サイクルのみ行う場合において、窒化時間と膜ストレスとの関係を示す図である。

【図 1 6】サイクル数を 9 回にして T i N 膜を成膜する際に、各サイクルを同じ条件で行った場合（ケース A）と、1 サイクル目のみ条件を変更して膜のストレスを低減した場合（ケース B）と、1 サイクル目および 2 サイクル目の条件を変更して膜のストレスを低減した場合（ケース C）とで、各サイクルにおける膜のストレスを示す図である。  
10

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 8】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について具体的に説明する。

図 1 は本発明の一実施形態に係る T i N 膜の成膜方法の実施に用いる成膜装置の一例を示す概略断面図である。

【0 0 1 9】

なお、以下の説明において、ガスの流量の単位は m L / m i n を用いているが、ガスは温度および気圧により体積が大きく変化するため、本発明では標準状態に換算した値を用いている。なお、標準状態に換算した流量は通常 s c c m ( S t a n d a r d C u b i c C e n t i m e t e r p e r M i n u t e s ) で標記されるため s c c m を併記している。ここにおける標準状態は、温度 0 ( 2 7 3 . 1 5 K ) 、気圧 1 a t m ( 1 0 1 3 2 5 P a ) の状態である。  
20

【0 0 2 0】

この成膜装置 1 0 0 は、平行平板電極に高周波電界を形成することによりプラズマを形成しつつ C V D 法により T i N 膜を成膜する P E C V D ( P l a s m a E n h a n c e d C V D ) 装置として構成され、略円筒状のチャンバ 1 を有している。チャンバ 1 の内部には、被処理基板であるウエハ W を水平に支持するための載置台（ステージ）として、A 1 N で構成されたサセプタ 2 がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材 3 により支持された状態で配置されている。サセプタ 2 の外縁部にはウエハ W をガイドするためのガイドリング 4 が設けられている。また、サセプタ 2 にはモリブデン等の高融点金属で構成されたヒーター 5 が埋め込まれており、このヒーター 5 はヒーター電源 6 から給電されることにより被処理基板であるウエハ W を所定の温度に加熱する。サセプタ 2 の表面近傍には平行平板電極の下部電極として機能する電極 8 が埋設されており、この電極 8 は接地されている。  
30

【0 0 2 1】

チャンバ 1 の天壁 1 a には、絶縁部材 9 を介して平行平板電極の上部電極としても機能するプリミックスタイプのシャワーヘッド 1 0 が設けられている。シャワーヘッド 1 0 は、ベース部材 1 1 とシャワープレート 1 2 とを有しており、シャワープレート 1 2 の外周部は、貼り付き防止用の円環状をなす中間部材 1 3 を介してベース部材 1 1 に図示しないネジにより固定されている。シャワープレート 1 2 はフランジ状をなし、その内部に凹部が形成されており、ベース部材 1 1 とシャワープレート 1 2 との間にガス拡散空間 1 4 が形成されている。ベース部材 1 1 はその外周にフランジ部 1 1 a が形成されており、このフランジ部 1 1 a が絶縁部材 9 に支持されている。シャワープレート 1 2 には複数のガス吐出孔 1 5 が形成されており、ベース部材 1 1 の中央付近には一つのガス導入孔 1 6 が形成されている。  
40

【0 0 2 2】

そして、上記ガス導入孔 1 6 は、ガス供給機構 2 0 のガスラインに接続されている。

【0 0 2 3】

ガス供給機構 20 は、クリーニングガスである  $\text{ClF}_3$  ガスを供給する  $\text{ClF}_3$  ガス供給源 21、 $\text{TiCl}_4$  ガスを供給する  $\text{TiCl}_4$  ガス供給源 22、 $\text{Ar}$  ガスを供給する  $\text{Ar}$  ガス供給源 23、還元ガスである  $\text{H}_2$  ガスを供給する  $\text{H}_2$  ガス供給源 24、窒化ガスである  $\text{NH}_3$  ガスを供給する  $\text{NH}_3$  ガス供給源 25、 $\text{N}_2$  ガスを供給する  $\text{N}_2$  ガス供給源 26 を有している。そして、 $\text{ClF}_3$  ガス供給源 21 には  $\text{ClF}_3$  ガス供給ライン 27 および 30b が、 $\text{TiCl}_4$  ガス供給源 22 には  $\text{TiCl}_4$  ガス供給ライン 28 が、 $\text{Ar}$  ガス供給源 23 には  $\text{Ar}$  ガス供給ライン 29 が、 $\text{H}_2$  ガス供給源 24 には  $\text{H}_2$  ガス供給ライン 30 が、 $\text{NH}_3$  ガス供給源 25 には  $\text{NH}_3$  ガス供給ライン 30a、 $\text{N}_2$  ガス供給源 26 には  $\text{N}_2$  ガス供給ライン 30c が、それぞれ接続されている。そして、各ガスラインにはマスフローコントローラ 32 およびマスフローコントローラ 32 を挟んで 2 つのバルブ 31 が設けられている。10

#### 【0024】

$\text{TiCl}_4$  ガス供給源 22 から延びる  $\text{TiCl}_4$  ガス供給ライン 28 には  $\text{ClF}_3$  ガス供給源 21 から延びる  $\text{ClF}_3$  ガス供給ライン 27 および  $\text{Ar}$  ガス供給源 23 から延びる  $\text{Ar}$  ガス供給ライン 29 が接続されている。また、 $\text{H}_2$  ガス供給源 24 から延びる  $\text{H}_2$  ガス供給ライン 30 には、 $\text{NH}_3$  ガス供給源 25 から延びる  $\text{NH}_3$  ガス供給ライン 30a、 $\text{N}_2$  ガス供給源 26 から延びる  $\text{N}_2$  ガス供給ライン 30c および  $\text{ClF}_3$  ガス供給源 21 から延びる  $\text{ClF}_3$  ガス供給ライン 30b が接続されている。 $\text{TiCl}_4$  ガス供給ライン 28 および  $\text{H}_2$  ガス供給ライン 30 はガス混合部 47 に接続され、そこで混合された混合ガスがガス配管 48 を介して上記ガス導入孔 16 に接続されている。そして、混合ガスは、ガス導入孔 16 を経てガス拡散空間 14 に至り、シャワープレート 12 のガス吐出孔 15 を通ってチャンバ 1 内のウエハ W に向けて吐出される。20

なお、シャワーヘッド 10 は、 $\text{TiCl}_4$  ガスと  $\text{H}_2$  ガスとが全く独立してチャンバ 1 内に供給されるポストミックスタイプであってもよい。

#### 【0025】

なお、窒化ガスとしては、 $\text{N}_2$  ガスおよび  $\text{H}_2$  ガス、あるいは、 $\text{NH}_3$  ガスを用いることができる。また、 $\text{Ar}$  ガスの代わりに他の希ガスを用いることもできる。

#### 【0026】

シャワーヘッド 10 には、整合器 33 を介して高周波電源 34 が接続されており、この高周波電源 34 からシャワーヘッド 10 に高周波電力が供給されるようになっている。高周波電源 34 から高周波電力を供給することにより、シャワーヘッド 10 を介してチャンバ 1 内に供給されたガスをプラズマ化して成膜処理を行う。30

#### 【0027】

また、シャワーヘッド 10 のベース部材 11 には、シャワーヘッド 10 を加熱するためのヒーター 45 が設けられている。このヒーター 45 にはヒーター電源 46 が接続されており、ヒーター電源 46 からヒーター 45 に給電することによりシャワーヘッド 10 が所望の温度に加熱される。ベース部材 11 の上部に形成された凹部にはヒーター 45 による加熱効率を上げるために断熱部材 49 が設けられている。

#### 【0028】

チャンバ 1 の底壁 1b の中央部には円形の穴 35 が形成されており、底壁 1b にはこの穴 35 を覆うように下方に向けて突出する排気室 36 が設けられている。排気室 36 の側面には排気管 37 が接続されており、この排気管 37 には排気装置 38 が接続されている。そしてこの排気装置 38 を作動させることによりチャンバ 1 内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。40

#### 【0029】

サセプタ 2 には、ウエハ W を支持して昇降させるための 3 本（2 本のみ図示）のウエハ支持ピン 39 がサセプタ 2 の表面に対して突没可能に設けられ、これらウエハ支持ピン 39 は支持板 40 に支持されている。そして、ウエハ支持ピン 39 は、エアシリングダ等の駆動機構 41 により支持板 40 を介して昇降される。

#### 【0030】

10

20

30

40

50

チャンバ1の側壁には、チャンバ1と隣接して設けられた図示しないウエハ搬送室との間でウエハWの搬入出を行うための搬入出口42と、この搬入出口42を開閉するゲートバルブ43とが設けられている。

#### 【0031】

成膜装置100の構成部であるヒーター電源6および46、バルブ31、マスフローコントローラ32、整合器33、高周波電源34、駆動機構41等は、マイクロプロセッサ（コンピュータ）を備えた制御部50に接続されて制御される構成となっている。また、制御部50には、オペレータが成膜装置100を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、成膜装置100の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなるユーザーインターフェース51が接続されている。さらに、制御部50には、成膜装置100で実行される各種処理を制御部50の制御にて実現するためのプログラムや、処理条件に応じて成膜装置100の各構成部に処理を実行させるためのプログラムすなわち処理レシピが格納された記憶部52が接続されている。処理レシピは記憶部52中の記憶媒体52aに記憶されている。記憶媒体52aはハードディスク等の固定的なものであってもよいし、CD-ROM、DVD等の可搬性のものであってもよい。また、他の装置から、例えば専用回線を介して処理レシピを適宜伝送させるようにしてもよい。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース51からの指示等にて任意の処理レシピを記憶部52から呼び出して制御部50に実行させることで、制御部50の制御下で、成膜装置100での所望の処理が行われる。

#### 【0032】

次に、以上のような成膜装置100における本実施形態に係るTiN膜の成膜方法について説明する。

#### 【0033】

本実施形態では、被処理基板であるウエハWのエッチング対象膜である層間絶縁膜、例えばポーラスLow-k膜をエッチングするためのメタルハードマスクとしてTiN膜を成膜する。

#### 【0034】

まず、チャンバ1内を排気装置38により真空引き状態とし、Arガス供給源23からArガスをシャワーヘッド10を介してチャンバ1内に導入しつつ、ヒーター5によりチャンバ1内を325～450℃に予備加熱し、温度が安定した時点で、TiCl<sub>4</sub>ガス、N<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、Arガスをシャワーヘッド10を介して所定流量でチャンバ1内に導入し、チャンバ1内壁、排気室36内壁およびシャワーヘッド10等のチャンバ内部材表面にTiN膜をプリコートする。

#### 【0035】

プリコート処理が終了後、ゲートバルブ43を開にして、ウエハ搬送室から搬送装置により（いずれも図示せず）搬入出口42を介してウエハWをチャンバ1内へ搬入し、サセプタ2に載置する。そして、チャンバ1内にArガスを供給しつつヒーター5によりウエハWを成膜温度に予備加熱する。ウエハの温度がほぼ安定した時点で、TiN膜の成膜を開始する。

#### 【0036】

本実施形態に係るTiN膜の成膜方法においては、Low-k膜のエッチングのためのメタルハードマスクとしてのTiN膜を成膜する。具体的には、図2に示すように、PECVDによるTiN単位膜の成膜（ステップ1）と、N<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスによるプラズマ窒化処理（ステップ2）とを複数回繰り返し、所定の膜厚のTiN膜を成膜する。成膜温度は325～450℃であることが好ましい。これは、成膜温度が300℃付近では膜が変色して潮解現象が見られ、また450℃を超えると配線工程で配線にダメージが入るためである。

#### 【0037】

ステップ1のPECVDによるTiN単位膜の成膜に際しては、ウエハWを加熱し、かつ高周波電源34から例えれば13.56MHzの高周波電力をシャワーヘッド10に印加

10

20

30

40

50

しつつ、成膜原料である TiCl<sub>4</sub>ガスと、窒化ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガス、さらにArガスを導入してこれらのガスのプラズマを生成し、TiN単位膜を成膜する。

#### 【0038】

ステップ2のプラズマ窒化処理に際しては、ウエハWを加熱し、かつ高周波電源34から例えれば13.56MHzの高周波電力をシャワーヘッド10に印加しつつ、N<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガスおよびArガスを導入してこれらのガスのプラズマを生成し、プラズマ窒化処理を行い、TiN単位膜の窒化を強化する。窒化ガスとしてはN<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスの代わりにNH<sub>3</sub>ガスを用いてもよい。

#### 【0039】

ステップ1とステップ2との間は、プラズマを停止し、N<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガスおよびArガスを流してチャンバ内をバージする。また、ステップ1とステップ2とではプラズマの状態が異なるので、整合器33の設定（可変コンデンサの設定）を切り換える。あるいは、ステップ1とステップ2との間もプラズマを保持しながら整合器33の設定を調整しても良い。

#### 【0040】

これらステップ1およびステップ2の好ましい条件は以下の通りである。

・温度：325～450

(より好ましくは350～400)

・圧力：13.3～1330Pa

(より好ましくは133～800Pa)

・TiCl<sub>4</sub>流量：5～100mL/min (sccm)

(より好ましくは、15～50mL/min (sccm))

・Ar流量：5～10000mL/min (sccm)

(より好ましくは、100～5000mL/min (sccm))

・H<sub>2</sub>流量：5～10000mL/min (sccm)

(より好ましくは、50～5000mL/min (sccm))

・N<sub>2</sub>流量：1～5000mL/min (sccm)

(より好ましくは、10～1000mL/min (sccm))

・NH<sub>3</sub>流量：1～10000mL/min (sccm)

(より好ましくは、10～5000mL/min (sccm))

・高周波パワー：100～5000W

(より好ましくは、300～3000W)

・1回の成膜膜厚：0.1～40nm

(より好ましくは、1～10nm)

・1回の窒化時間：0.1～60sec

(より好ましくは、1～30sec)

#### 【0041】

このように、TiCl<sub>4</sub>ガスおよび窒化ガスのプラズマを用いてTiN単位膜を成膜するのでTiとNとの反応性が高まり、400以下という低温で成膜した場合においても、強固なTi-N結合を形成することができ、かつ膜中の不純物(C1等)の濃度を低減することができる。また、TiN単位膜の成膜に引き続いて行われるプラズマ窒化処理により、窒化が強化されるとともに、膜中の不純物(C1等)の濃度をさらに低減し、かつ膜ストレスを低くすることができます。そして、これらを繰り返して本実施形態により形成されたTiN膜は、Ti-N結合が強固であるため、メタルハードマスクとして必要な高いエッティング耐性が得られ、かつ、TiN単位膜成膜の1回あたりの膜厚や窒化時間、繰り返し回数等を適宜調整することにより、最終的なTiN膜をストレスおよび不純物の少ない極めて良質な膜とすることができます。このようなTiN膜を、エッティング対象としてポーラスLow-k膜のような機械的強度が低いものを用いた場合のメタルハードマスクとすることにより、溝パターンの歪みを解消することができる。具体的には、ストレスの絶対値が $5 \times 10^9$ dyne/cm<sup>2</sup>以下、さらには $1 \times 10^9$ dyne/cm<sup>2</sup>以下であ

10

20

30

40

50

り、不純物濃度の指標となる比抵抗が $150 \mu\text{cm}$ 以下のTiN膜を得ることができる。

#### 【0042】

この際のTiN膜のストレスコントロールのメカニズムについて図3を参照して説明する。TiN結晶は柱状晶であり、したがって成膜の段階では膜には引張ストレスがかかる。そして、成膜後の窒化処理によって膜中の不純物であるC1が徐々に抜けていく過程でストレスの方向が圧縮側となり引張ストレスが緩和され、ストレスの低い膜とすることができます。この際の引張ストレスおよび窒化処理の際の圧縮ストレスは、TiN単位膜の厚さ、窒化時間、高周波(RF)パワー、圧力、処理ガス、サイクル数等の条件により調整することができるから、これらをコントロールすることにより膜のストレスをコントロールすることができる。なお、膜のストレスは、正方向を引張ストレス、負方向を圧縮ストレスとして表すが、「ストレスが低い」とはストレスの絶対値が小さいことをいう。10

#### 【0043】

次に、各条件の膜ストレスや不純物濃度に対する影響について説明する。

まず、ステップ1とステップ2の繰り返し回数の影響について説明する。ここでは、以下のコンディションAおよびコンディションBの2つの条件で成膜を行った。また、サイクル数の影響を評価するにあたり、トータルの成膜時間および窒化時間を一定としてターゲット膜厚を一定としている。したがって、この場合のステップ1とステップ2の繰り返し回数が少ないほどTiN単位膜の膜厚が厚くなり、繰り返し回数が多いほどTiN単位膜の膜厚が薄くなる。このような場合の繰り返し回数を以下「TiN膜の分割サイクル数」と記す。20

#### 【0044】

##### [コンディションA]

- ・ウエハ温度：400
- ・シーケンス（以下の繰り返し）

RF印加 成膜(Dep) 原料ガス供給停止 ガス種変更1 窒化 ガス種変更2

- ・TiN膜の分割サイクル数：1, 3, 5, 6, 9, 12, 15回
- ・成膜

圧力：260Pa

TiCl<sub>4</sub>流量：31.4mL/min (sccm)

Ar流量：1600mL/min (sccm)

H<sub>2</sub>流量：4000mL/min (sccm)

N<sub>2</sub>流量：400mL/min (sccm)

RF：1200W

成膜時間：トータル30sec

##### ・窒化

圧力：667Pa

Ar流量：1600mL/min (sccm)

H<sub>2</sub>流量：4000mL/min (sccm)

N<sub>2</sub>流量：400mL/min (sccm)

RF：1200W

窒化時間：トータル45sec

##### ・ターゲット膜厚：30nm

- ・TiN膜の分割サイクル数と成膜・窒化時間との関係

1回 成膜時間30sec、窒化時間45sec

3回 成膜時間10sec、窒化時間15sec

5回 成膜時間6sec、窒化時間9sec

6回 成膜時間5sec、窒化時間7.5sec

9回 成膜時間3.4sec、窒化時間5sec

12回 成膜時間2.5sec、窒化時間3.8sec

10

20

30

40

50

15回 成膜時間 2 sec、窒化時間 3 sec  
**【0045】**  
 コンデションB  
 ・ウエハ温度：350  
 ・シーケンス（以下の繰り返し）  
 RF印加 成膜（Dep） ガス種変更1 窒化 ガス種変更2  
 ・TiN膜の分割サイクル数：9, 10回  
 ・成膜

圧力：260Pa  
 TiCl<sub>4</sub> 流量：38mL/min (sccm) 10  
 Ar 流量：1600mL/min (sccm)  
 H<sub>2</sub> 流量：1600mL/min (sccm)  
 N<sub>2</sub> 流量：400mL/min (sccm)  
 RF：1350W  
 成膜時間：トータル 28 sec

・窒化  
 圧力：260Pa  
 Ar 流量：1600mL/min (sccm)  
 H<sub>2</sub> 流量：4000mL/min (sccm)  
 N<sub>2</sub> 流量：400mL/min (sccm) 20  
 RF：1350W

窒化時間：トータル 66 sec

・ターゲット膜厚：30nm  
 ・TiN膜の分割サイクル数と成膜・窒化時間との関係  
 9回 成膜時間 3.1 sec、窒化時間 7 sec  
 10回 成膜時間 2.8 sec、窒化時間 6.6 sec

**【0046】**  
 これらの条件で成膜したときの、TiN膜の分割サイクル数と膜のストレスとの関係を図4に示す。なお、図4において縦軸の膜ストレスは、+側が引張ストレスであり、-側が圧縮ストレスである。この図に示すように、膜のストレスは、分割サイクル数が10回まではあまり変化しないが、分割サイクル数が10回を超えて12回、15回となると、圧縮側に急激にかつ大きくシフトしていることがわかる。このことからTiN膜の分割サイクル数が10回を超えると膜ストレスを小さくすることが困難であることがわかる。 30

**【0047】**  
 このようなストレス変化が生じる要因としては、後述の膜の元素分析結果（図6）にも示すように、TiN膜の分割サイクル数が10回までは成膜工程で膜中にC1膜がある程度残存しているため、窒化処理によって膜中の不純物であるC1が徐々に抜けていき、TiとNの組成比が1:1であるTiNに近づいていくのに対して、膜中の不純物濃度がかなり低くなっている、TiN膜の分割サイクル数が12回、15回の成膜においては、窒化処理時に不純物であるC1がほとんど抜けなくなり、TiN膜が過剰に窒化され始めるため、膜自体の膨張の仕方が変化して、ストレスが急激に変化するためであると考えられる。したがって、膜ストレスを低減する観点から成膜の際のTiN膜の分割サイクル数は10回以下であることが好ましい。 40

**【0048】**  
 また、図5は成膜の際のTiN膜の分割サイクル数と成膜レートおよび膜厚との関係を示す図であるが、分割サイクル数を増加させていくと、膜厚も成膜レートも低下する傾向にあり、分割サイクル数を増加しすぎるのはスループットの点からも好ましくないといえる。

**【0049】**  
 次に、上記コンデションAにより得られたTiN膜について、X線電子分光分析（XPS） 50

S)により元素分析を行った結果について説明する。図6はTiN膜の分割サイクル数と膜中のC1、Ti、Nの濃度との関係を示すものであり、図7は図6のC1濃度のみ拡大して示す図である。なお、C1については平均値(Ave.)と最大値(Max.)の両方を示している。

#### 【0050】

これらの図から、TiN膜の分割サイクル数の増加とともに、C1濃度が減少する傾向にあるが、分割サイクル数が9回以上はC1濃度にあまり変化がないことがわかる。TiN膜の分割サイクル数が12回以上の場合には、チタン元素よりも窒素が増加する傾向にあり、C1を減少させる効果が頭打ちであるのに対し、無駄な窒素が増えて膜のストレスの原因となっているものと考えられる。TiN膜の分割サイクル数が3回のものは若干C1濃度が高いが許容範囲であると考えられる。10

#### 【0051】

以上から、膜のストレスとC1濃度の両方を考慮すると、成膜の際の分割サイクル数は3~10回が好ましい範囲であるといえる。上記結果はターゲット膜厚が30nmの結果であるから、この結果は膜厚が10~40nmの場合にほぼ成り立つものと考えられる。

#### 【0052】

また、1サイクル当たりの膜厚、つまりTiN単位膜の厚さは、最終的なTiN膜のストレスや不純物の抜け性に直接影響を及ぼすため、TiN単位膜の厚さを調整することにより、TiN膜のストレスおよび不純物の分布を調整することが好ましく、上記結果を考慮すると、TiN単位膜の厚さは3~12nmの範囲が好ましい。20

#### 【0053】

次に、上記TiN膜のうちTiN膜の分割サイクル数が3回、6回、9回のものについて、X線電子分光分析(XPS)により深さ方向の元素分析を行った結果を図8に示す。なお、図8では横軸がスパッタ時間であるが、このスパッタ時間が深さに相当する。この図に示すように、TiN膜の分割サイクル数が3回の場合には、膜の深さ方向に対してC1濃度が高濃度の部分と低濃度の部分が3回周期的に確認され、膜の深さ方向に膜組成(C1濃度)が一定でないことがわかる。これに対して、TiN膜の分割サイクル数が6回の場合には、膜の表面付近ではC1濃度の高低が生じているものの、下地側では一定となり膜中の膜組成(C1濃度)はほぼ安定しており、TiN膜の分割サイクル数が9回の場合には、ほとんど膜の深さ方向のC1濃度の変動がないことがわかる。本実施形態のTiN膜が想定しているメタルハードマスクへの適用を考えると、エッチング時の削れ方が一定であることが好ましいが、深さ方向で組成比が変化すると削れ方が変化してしまう。このような観点からはTiN膜の分割サイクル数が3回よりも6回、9回のほうが好ましく、9回のほうがより好ましいことがわかる。30

#### 【0054】

次に、上記コンデションAの条件で、TiN膜の分割サイクル数を3回、6回、9回とした場合のC1濃度およびそのバラツキを詳細に検討した結果について説明する。ここでは、最終的なTiN膜を厚さ方向で表面側および基板側で半分に分け、XPSにより厚さ方向のC1濃度を求めた。その結果を図9に示す。図9から、C1濃度のみならずC1濃度のバラツキも分割サイクル数が増加するにつれて減少していくことがわかる。また、いずれの分割サイクル数も基板側のほうがC1濃度のバラツキが小さいが、分割サイクル数が3回では、基板側でもバラツキが大きくなっている。分割サイクル数が6回では、表面側のC1濃度のバラツキは大きいが、基板側ではC1濃度のバラツキは小さく安定している。分割サイクル数が9回では基板側も表面側もC1濃度のバラツキは小さく安定した膜が形成されていることがわかる。このことからも、分割サイクル数が3回よりも6回、9回のほうが好ましく、9回のほうがより好ましいことといえる。40

#### 【0055】

次に、TiN膜のストレスに対するプラズマ窒化処理(ステップ2)の影響について説明する。

ここでは、ステップ1の成膜の条件を固定し、ステップ2のプラズマ窒化処理の条件を50

変化させ、ステップ1のTiN単位膜の形成およびステップ2の窒化を以下の繰り返し回数（以下、単にサイクル数という）で繰り返してTiN膜を成膜し、膜のストレスについて把握した。

#### 【0056】

基本条件を以下に示す。

- ・温度：400
- ・サイクル数：9回
- ・成膜

圧力：260Pa

TiCl<sub>4</sub> 流量：38mL/min (sccm)

10

Ar 流量：1600mL/min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量：3000mL/min (sccm)

N<sub>2</sub> 流量：400mL/min (sccm)

RF：1200W

1回あたりの時間：3.8sec

- ・窒化

圧力：260Pa

Ar 流量：1600mL/min (sccm)

20

H<sub>2</sub> 流量：4000mL/min (sccm)

N<sub>2</sub> 流量：400mL/min (sccm)

#### 【0057】

上記基本条件で、窒化の際のRFパワーを1200Wに固定し、1回の窒化時間を変化させた際ににおける窒化時間と成膜されたTiN膜のストレスとの関係および窒化時間と膜密度との関係を図10に示す。

#### 【0058】

図10に示すように、窒化時間の増加に従って、TiN膜のストレスは圧縮ストレス側に変化していることがわかる。このことから、窒化時間を変化させることにより膜のストレスを調整できることが確認された。窒化時間が短いときには膜のストレスは引張ストレスであり、窒化時間の増加により圧縮ストレス側に変化するから、窒化時間の調整によりストレスフリーのTiN膜を得ることも可能である。

30

#### 【0059】

また、窒化時間を変化させて膜のストレスを変化させても、膜の密度はほとんど変化しないことが確認された。

一般的なTiN膜のストレスを低減する方法としては、TiN膜の窒化の割合を変更して、膜中のNの量を減らす手法が挙げられる。しかし、この手法は膜中のN量を減らすことによりストレスを低減するものであるため、TiリッチなTiN膜となってストレスが低減されるのと同時に膜密度も低下してしまう。これに対して、本実施形態では、成膜の際にTiCl<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとを用いてプラズマ処理を行うため、成膜時にしっかりとしたTi-N結合が形成されて主要な膜構造が決定される。そして、この成膜の際の引張ストレスを条件設定により $3 \sim 8 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>以下の低ストレスに予め調整しておくことにより、引き続き実施されるプラズマ窒化処理では、膜の主構造にあまり影響しない形でTiN膜中の不純物の除去や窒化の強化を行うと同時にTiN膜のストレスを微調整することができる。このため、膜密度を大きく変化させることなく膜のストレスの微調整が可能となる。

40

#### 【0060】

また、上記基本条件で、窒化時間を4.1secに固定し、RFパワーを変化させた際ににおけるRFパワーと成膜されたTiN膜のストレスとの関係およびRFパワーと膜密度との関係を図11に示す。

#### 【0061】

図11に示すように、RFパワーの増加に従って、TiN膜のストレスは圧縮ストレス

50

側に変化していることがわかる。また、RFパワーが変化しても膜密度はあまり変化しないことがわかる。このことから、RFパワーを変化させることによっても膜密度をあまり変化させずにストレスを調整できること、およびその調整によりストレスフリーのTiN膜が得られることが確認された。

#### 【0062】

次に、成膜温度とストレスとの関係について検討した結果について説明する。ここでは、1回あたりの成膜時間を5.5sec、1回あたりの窒化時間を8.0secとし、サイクル数を6回として、温度を300～375の間で変化させて膜のストレスを測定した。その結果を図12に示す。300では膜の変色が生じたが、325～375では膜のストレスの絶対値が $5 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>以下となった。

10

#### 【0063】

次に、成膜初期における膜のストレスについて検討した結果について説明する。

図13はTiN膜を成膜する際のサイクル数と膜厚および膜厚の面内バラツキとの関係を示す図、図14はTiN膜を成膜する際のサイクル数と膜のストレスとの関係を示す図である。

図13に示すように、TiN膜の膜厚は1サイクル目から9サイクル目まで直線的に変化し、サイクル数と膜厚はほぼ原点を通る比例関係にあるので、インキュベーションタイムもなく、各サイクルにおいて同程度の膜厚で成膜できていることがわかる。しかしながら、膜厚の面内分布を見ると、1サイクル目のみ膜厚の面内バラツキが大きく、1サイクル目のみ様相が異なっている。また、図14に示すように、膜のストレスについても、3サイクル目以降は膜ストレスが連続的に低下しているのに対し、1サイクル目だけ非連続である。以上のことから1サイクル目における膜の成長の仕方が異なっていることがわかる。

20

#### 【0064】

ポーラスLow-k膜の上にメタルハードマスクとしてTiN膜を成膜する場合、成膜途中で膜にストレスが発生すると、ポーラスLow-k膜に影響を与える可能性があるため、成膜初期のサイクルでの成膜の制御が重要である。

#### 【0065】

そこで、次に、PECVDによる成膜とプラズマ窒化処理を1サイクルのみ行う場合において、窒化時間を変化させて膜のストレスの調整を実施した。ここでは、N<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスを用いた窒化処理と、NH<sub>3</sub>ガスを用いた窒化処理を行った。図15は、その際の窒化時間と膜ストレスとの関係を示す図である。この図に示すように、どちらの窒化ガスを用いた場合も10～15secで膜のストレスが引張から圧縮へ急激に変化しており、1サイクル目のストレスコントロールは非常に難しいことがわかる。

30

#### 【0066】

このような点を踏まえて、成膜初期のサイクルにおいて膜のストレスコントロールを行ったものと行わなかったものとを比較した。図16は、サイクル数を9回にしたTiN膜の成膜において、以下に示すように、各サイクルを同じ条件で行った場合（ケースA）と、1サイクル目のみ条件を変更して膜のストレスを低減した場合（ケースB）と、1サイクル目および2サイクル目の条件を変更して膜のストレスを低減した場合（ケースC）とで、各サイクルにおける膜のストレスを示す図である。

40

#### 【0067】

この際の条件を以下に示す。

##### 1. 共通条件

- ・ 温度：400

- ・ 成膜

圧力：260Pa

TiCl<sub>4</sub>流量：31.4mL/min (sccm)

Ar流量：1600mL/min (sccm)

H<sub>2</sub>流量：1600mL/min (sccm)

50

N<sub>2</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

成膜時間 : 3.9 sec / サイクル

ターゲット膜厚 : 3.7 nm / サイクル

・窒化

圧力 : 260 Pa

Ar 流量 : 1600 mL / min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 4000 mL / min (sccm)

N<sub>2</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

10

2. ケースA

全サイクル上記基本条件で成膜

窒化時間 : 7.1 sec / サイクル

3. ケースB

1サイクル目の条件

・成膜

圧力 : 260 Pa

TiCl<sub>4</sub> 流量 : 31.4 mL / min (sccm)

Ar 流量 : 1600 mL / min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 4000 mL / min (sccm)

20

N<sub>2</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

成膜時間 : 3.9 sec / サイクル

・窒化

圧力 : 260 Pa

Ar 流量 : 1600 mL / min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 4000 mL / min (sccm)

NH<sub>3</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

窒化時間 : 10 sec

30

2~9サイクル目

・成膜 : 上記共通条件

・窒化 : 上記共通条件、窒化時間 6.1 sec / サイクル

4. ケースC

1サイクル目

・成膜

圧力 : 260 Pa

TiCl<sub>4</sub> 流量 : 31.4 mL / min (sccm)

Ar 流量 : 1600 mL / min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 4000 mL / min (sccm)

40

N<sub>2</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

成膜時間 : 3.9 sec / サイクル

・窒化

圧力 : 260 Pa

Ar 流量 : 1600 mL / min (sccm)

H<sub>2</sub> 流量 : 4000 mL / min (sccm)

NH<sub>3</sub> 流量 : 400 mL / min (sccm)

RF : 1200 W

窒化時間 : 9.1 sec

50

**2 サイクル目**

- ・成膜：上記共通条件
- ・窒化：上記共通条件、窒化時間 8 . 1 s e c / サイクル
- 3 ~ 9 サイクル目
- ・成膜：上記共通条件
- ・窒化：上記共通条件、窒化時間 7 . 6 s e c / サイクル

**【 0 0 6 8 】**

この図に示すように、いずれのケースも最終的な膜のストレスは 0 に近いものの、各サイクルでのストレスを考慮せずに各サイクル同じ条件としたケース A では、1 サイクル目のストレスが比較的大きいものとなった。これに対して 1 サイクル目の窒化時間を調整して 1 サイクル目の膜のストレスを 0 付近まで低減させたケース B では全体的にはストレスが低減しているものの、2 サイクル目以降、圧縮ストレスがかかっている。2 サイクル目に膜のストレスが 0 付近になるように調整したケース C では、1 サイクル目の膜のストレスがケース B よりも少し大きいものの、3 サイクル目以降は安定して膜のストレスを低く保てることが判明した。

**【 0 0 6 9 】**

以上の詳細な実験により、TiCl<sub>4</sub> ガスと窒化ガスを用いたプラズマ CVD により TiN 単位膜を成膜する工程と、プラズマ窒化処理を行う工程とを繰り返すことにより成膜された TiN 膜は、繰り返しのサイクル数や窒化処理の条件等、種々の条件を適正に調整することにより、不純物が少なくかつストレスが極めて低いものとなり、ポーラス Low-k 膜をエッチングする際のメタルハードマスクとして適したものとなることが確認された。

**【 0 0 7 0 】**

なお、本発明は、上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態で用いた図 1 の成膜装置は、あくまで例示であって、図 1 の装置に限るものではない。

**【 符号の説明 】****【 0 0 7 1 】**

- 1 ... チャンバー
- 2 ... サセプタ
- 5 ... ヒーター
- 10 ... シャワーヘッド
- 20 ... ガス供給機構
- 22 ... TiCl<sub>4</sub> ガス供給源
- 23 ... Ar ガス供給源
- 24 ... H<sub>2</sub> ガス供給源
- 25 ... NH<sub>3</sub> ガス供給源
- 26 ... N<sub>2</sub> ガス供給源
- 50 ... 制御部
- 52 ... 記憶部
- 52a ... 記憶媒体
- 100 ... 成膜装置
- W .... 半導体ウエハ

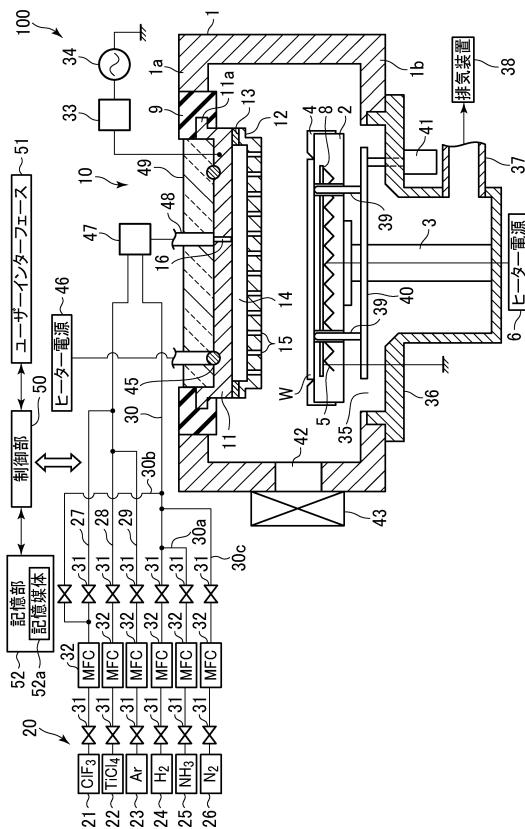
10

20

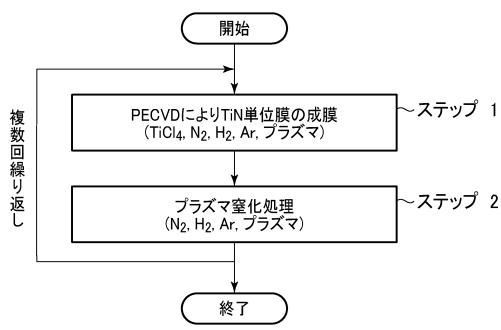
30

40

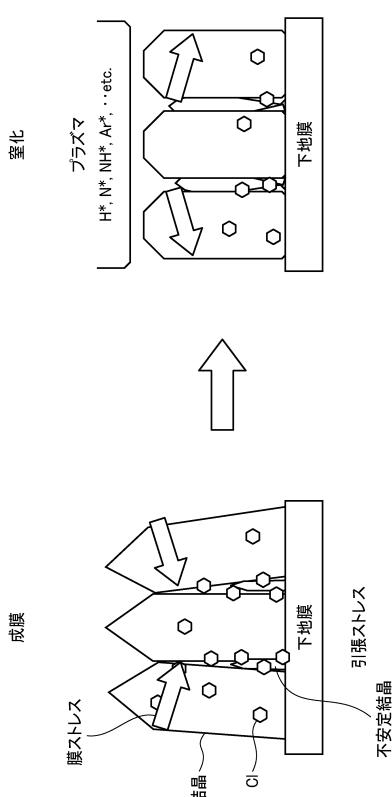
【図1】



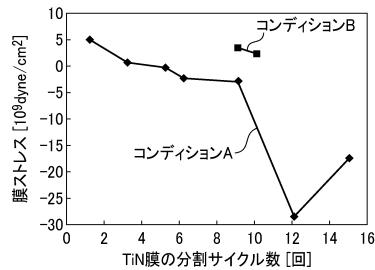
【図2】



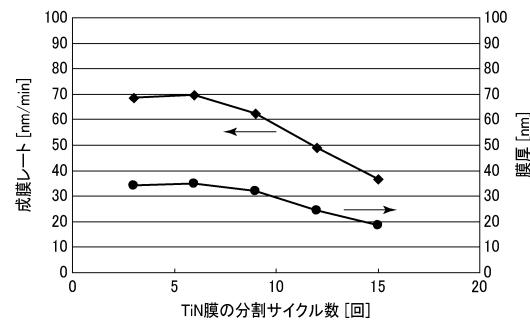
【図3】



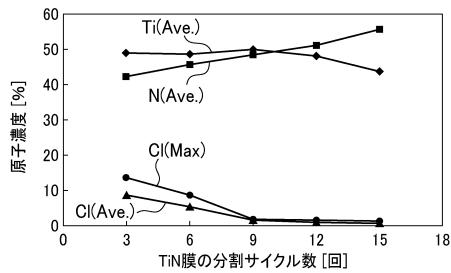
【図4】



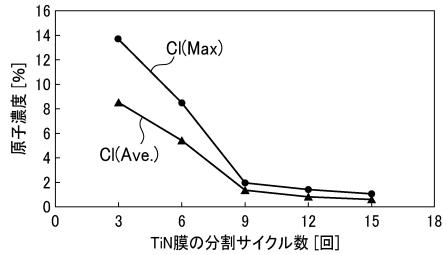
【図5】



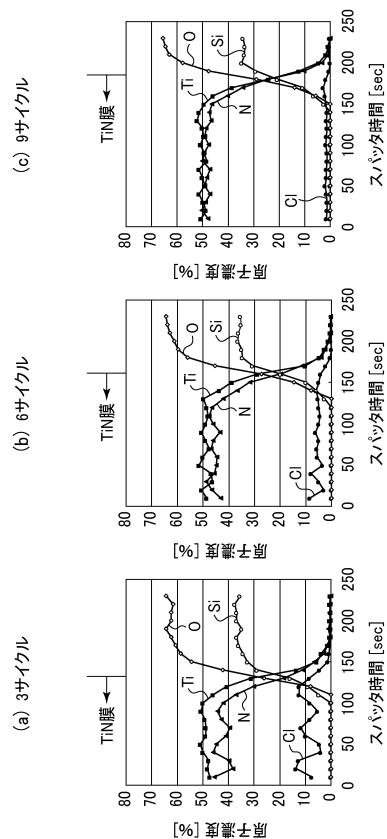
【図6】



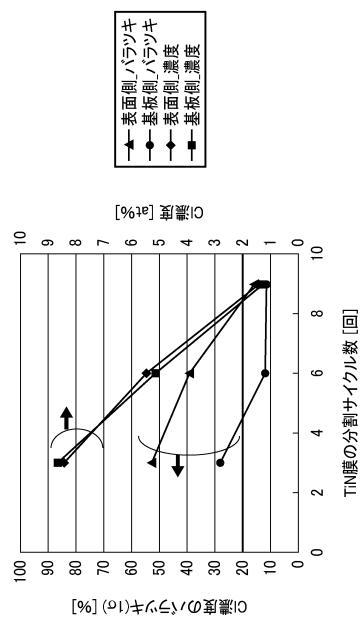
【図7】



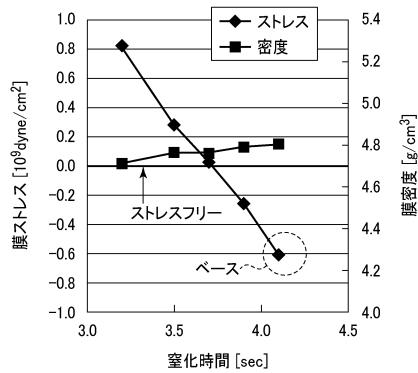
【図8】



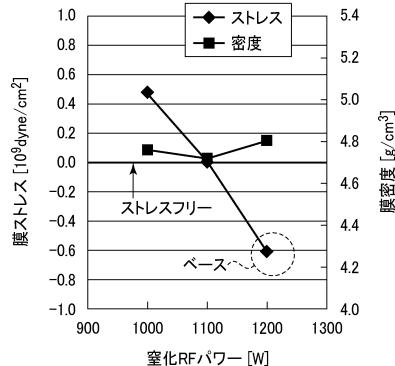
【図9】



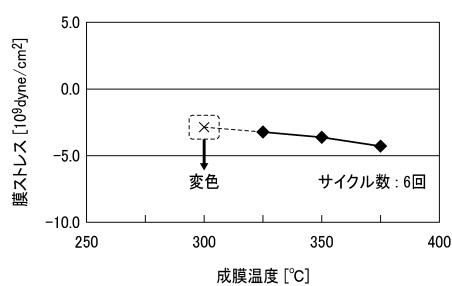
【図10】



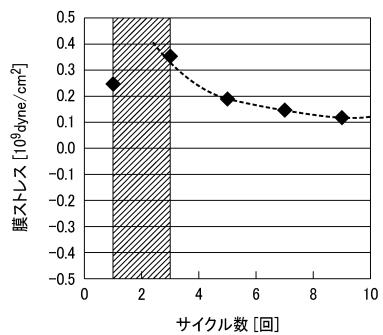
【図11】



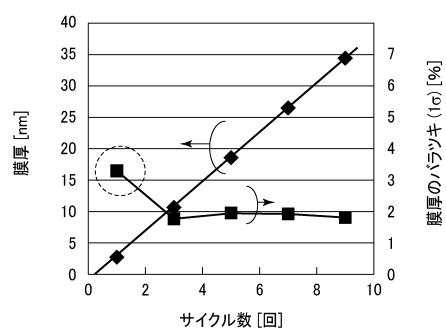
【図12】



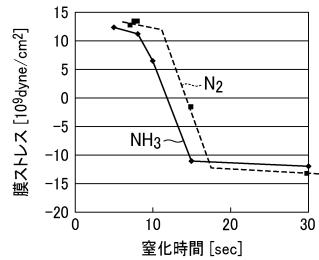
【図14】



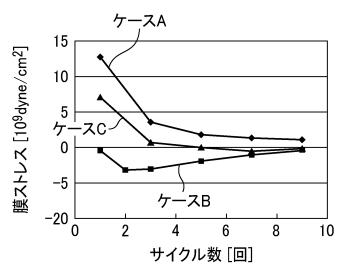
【図13】



【図15】



【図16】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-103330(JP,A)  
特開平10-125626(JP,A)  
特開平09-172083(JP,A)  
特開2006-161163(JP,A)  
特開2011-006783(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56