

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040385 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066764
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 28 日(28.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-223888 2009 年 9 月 29 日(29.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 幹夫 (SUZUKI Mikio) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 西森 崇(NISHI-MORI Takashi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 湯浅 秀樹 (YUASA Hideki) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市

穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP).

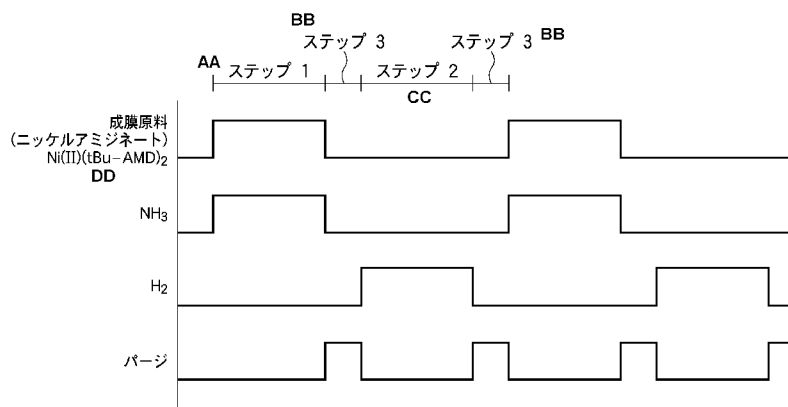
- (74) 代理人: 高山 宏志(TAKAYAMA Hiroshi); 〒1020093 東京都千代田区平河町一丁目 7 番 2 0 号 平河町辻田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF Ni FILM

(54) 発明の名称: N i 膜の成膜方法

[図2]



AA STEP 1
BB STEP 3
CC STEP 2
DD FILM FORMATION RAW MATERIAL (NICKEL AMIDINATE)

(57) Abstract: A cycle comprising the steps mentioned below is carried out once or multiple times: a step of forming a nitrogen-containing Ni film on a base plate by means of CVD using nickel amidinate as a film formation raw material and at least one component selected from ammonia, hydrazine and derivatives thereof as a reduction gas; and a step of supplying a hydrogen gas to the nitrogen-containing Ni film to cause the generation of hydrogen atoms by the action of Ni that acts as a catalyst and detaching nitrogen from the nitrogen-containing Ni film by the action of the hydrogen atoms.

(57) 要約: 成膜原料としてニッケルアミジネートを用い、還元ガスとしてアンモニア、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種を用いたCVDにより基板上に窒素を含むN i 膜を成膜する工程と、成膜された窒素を含むN i 膜に水素ガスを供給して、N i を触媒として原子状水素を生成させ、生成した原子状水素により前記窒素を含むN i 膜から窒素を脱離させる工程とを含むサイクルを、1回または複数回行う。

原子状水素により前記窒素を含むN i 膜から窒素を脱離させる工程とを含むサイクルを、1回または複数回行う。

WO 2011/040385 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：Ni膜の成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学蒸着法（CVD）によりNi膜を成膜するNi膜の成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 近時、半導体デバイスには、一層の動作の高速化と低消費電力化が求められており、例えば、MOS型半導体のソースおよびドレインのコンタクト部やゲート電極の低抵抗化を実現するために、シリサイドプロセスによりシリサイドを形成している。このようなシリサイドとして、シリコンの消費量が少なく、低抵抗化が可能なニッケルシリサイド（NiSi）が注目されている。

[0003] NiSi膜の形成には、Si基板またはポリシリコン膜上にスパッタリング等の物理蒸着法（PVD）によりニッケル（Ni）膜を成膜した後、不活性ガス中でアニールして反応させる方法が多用されている（例えば特開平9-153616号公報）。

[0004] また、Ni膜自体をDRAMのキャパシタ電極に使用しようとする試みもなされている。

[0005] しかし、半導体デバイスの微細化にともなってPVDではステップカバレッジが悪いという欠点があり、Ni膜をステップカバレッジが良好なCVDにより成膜する方法が検討されている（例えば国際公開第2007/116982号）。

発明の概要

[0006] Ni膜をCVDで成膜する際の成膜原料（プリカーサ）としては、ニッケルアミジネートを好適に用いることができるが、ニッケルアミジネートをプリカーサとして用いてNi膜を成膜する場合には、膜中にNが取り込まれてNi膜成膜の際に同時にニッケルナイトライド（Ni_xN）が形成され、得ら

れる膜は窒素を含有したN i 膜となり、また、膜中にはその他にO（酸素）等の不純物も残存して、膜の抵抗は高いものになってしまう。

[0007] したがって、本発明の目的は、ニッケルアミジネートを成膜原料として不純物の少ないN i 膜を成膜するN i 膜の成膜方法を提供することにある。

[0008] 本発明によれば、成膜原料としてニッケルアミジネートを用い、還元ガスとしてアンモニア、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種を用いたCVDにより基板上に窒素を含むN i 膜を成膜することと、前記窒素を含むN i 膜に水素ガスを供給して、N i を触媒として原子状水素を生成させ、生成した原子状水素により前記窒素を含むN i 膜から窒素を脱離させることとを含むサイクルを、1回または複数回行う、N i 膜の成膜方法が提供される。

[0009] また、本発明によれば、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、成膜原料としてニッケルアミジネートを用い、還元ガスとしてアンモニア、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種を用いたCVDにより基板上に窒素を含むN i 膜を成膜することと、前記窒素を含むN i 膜に水素ガスを供給して、N i を触媒として原子状水素を生成させ、生成した原子状水素により前記窒素を含むN i 膜から窒素を脱離させることとを含むサイクルを、1回または複数回行う、N i 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記憶媒体が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る金属膜の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る金属膜の成膜方法のシーケンスを示すタイミングチャートである。

[図3A]処理温度160℃のときのサイクル数とS i ウエハ上に得られたN i 膜の比抵抗との関係を示す図である。

[図3B] 処理温度 160℃のときのサイクル数と SiO₂ ウエハ上に得られた Ni 膜の比抵抗との関係を示す図である。

[図4] 処理温度 160℃のときの各サイクル数で成膜した Ni 膜の X 線回折 (XRD) チャートである。

[図5] 処理温度 160℃のときのサイクル数 1 回、4 回、10 回で成膜した Ni 膜の表面の SEM 写真である。

[図6A] 処理温度 200℃のときのサイクル数と Si ウエハ上に得られた Ni 膜の比抵抗との関係を示す図である。

[図6B] 処理温度 200℃のときのサイクル数と SiO₂ ウエハ上に得られた Ni 膜の比抵抗との関係を示す図である。

[図7] 処理温度 200℃のときのサイクル数 1 回、2 回、4 回で成膜した Ni 膜の表面の SEM 写真である。

[図8] 温度を変化させて SiO₂ 膜の上に Ni 膜を成膜したときの、X 線回折 (XRF) における Ni ピーク強度の変化を示す図である。

[図9] 温度を変化させて SiO₂ 膜の上に Ni 膜を成膜したときの、表面の SEM 写真である。

[図10] 温度、圧力、処理時間を変えて H₂ 処理を行ったときの比抵抗値 R_s の減少量を把握した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

本実施形態では、金属膜としてニッケル膜を形成する場合について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る金属膜の成膜方法を実施するための成膜装置の一例を示す模式図である。

[0012] この成膜装置 100 は、気密に構成された略円筒状のチャンバー 1 を有しており、その中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サセプタ 2 が、後述する排気室の底部からその中央下部に達する円筒状の支持部材 3 により支持された状態で配置されている。このサセプタ 2 は AlN 等のセラミックスからなっている。また、サセプタ 2 にはヒーター 5 が埋め込ま

れており、このヒーター5にはヒーター電源6が接続されている。一方、サセプタ2の上面近傍には熱電対7が設けられており、熱電対7の信号はヒーターコントローラ8に伝送されるようになっている。そして、ヒーターコントローラ8は熱電対7の信号に応じてヒーター電源6に指令を送信し、ヒーター5の加熱を制御してウエハWを所定の温度に制御するようになっている。サセプタ2の内部のヒーター5の上方には、高周波電力印加用の電極27が埋設されている。この電極27には整合器28を介して高周波電源29が接続されており、必要に応じて電極27に高周波電力を印加してプラズマを生成し、プラズマCVDを実施することも可能となっている。なお、サセプタ2には3本のウエハ昇降ピン（図示せず）がサセプタ2の表面に対して突没可能に設けられており、ウエハWを搬送する際に、サセプタ2の表面から突出した状態にされる。

[0013] チャンバー1の天壁1aには、円形の孔1bが形成されており、そこからチャンバー1内へ突出するようにシャワーヘッド10が嵌め込まれている。シャワーヘッド10は、後述するガス供給機構30から供給された成膜用のガスをチャンバー1内に吐出するためのものであり、その上部には、成膜原料ガスとして、例えばNi(II)N、N'-ジーターシャリブチルアミジネート(Ni(II)(tBu-AMD)₂)のようなニッケルアミジネートが導入される第1の導入路11と、チャンバー1内に還元ガスとしてのNH₃ガスまたは熱処理ガスとしてのH₂ガスが導入される第2の導入路12とを有している。

[0014] なおニッケルアミジネートとしては、他に、Ni(II)N、N'-ジイソプロピルアミジネート(Ni(II)(iPr-AMD)₂)、Ni(II)N、N'-ジエチルアミジネート(Ni(II)(Et-AMD)₂)、Ni(II)N、N'-ジメチルアミジネート(Ni(II)(Me-AMD)₂)等を挙げることができる。

[0015] シャワーヘッド10の内部には上下2段に空間13、14が設けられている。上側の空間13には第1の導入路11が繋がっており、この空間13か

ら第1のガス吐出路15がシャワーヘッド10の底面まで延びている。下側の空間14には第2の導入路12が繋がっており、この空間14から第2のガス吐出路16がシャワーヘッド10の底面まで延びている。すなわち、シャワーヘッド10は、成膜原料としてのNi化合物ガスとNH₃ガスまたはH₂ガスとがそれぞれ独立して吐出路15および16から吐出するようになっている。

[0016] チャンバー1の底壁には、下方に向けて突出する排気室21が設けられている。排気室21の側面には排気管22が接続されており、この排気管22には真空ポンプや圧力制御バルブ等を有する排気装置23が接続されている。そしてこの排気装置23を作動させることによりチャンバー1内を所定の減圧状態とすることが可能となっている。

[0017] チャンバー1の側壁には、ウエハWの搬入出を行うための搬入出口24と、この搬入出口24を開閉するゲートバルブ25とが設けられている。また、チャンバー1の壁部には、ヒーター26が設けられており、成膜処理の際にチャンバー1の内壁の温度を制御可能となっている。

[0018] ガス供給機構30は、ニッケルアミジネート、例えばNi(II)N、N'-ジーターシャリブチルアミジネート(Ni(II)(tBu-AMD)₂)を成膜原料として貯留する成膜原料タンク31を有している。成膜原料タンク31の周囲にはヒーター31aが設けられており、タンク31内の成膜原料を適宜の温度に加熱することができるようになっている。

[0019] 成膜原料タンク31には、上方からバブリングガスであるArガスを供給するためのバブリング配管32が成膜原料に浸漬されるようにして挿入されている。バブリング配管32にはArガス供給源33が接続されており、また、流量制御器としてのマスフローコントローラ34およびその前後のバルブ35が介装されている。また、成膜原料タンク31内には原料ガス送出配管36が上方から挿入されており、この原料ガス送出配管36の他端はシャワーヘッド10の第1の導入路11に接続されている。原料ガス送出配管36にはバルブ37が介装されている。また、原料ガス送出配管36には成膜

原料ガスの凝縮防止のためのヒーター 38 が設けられている。そして、バブリングガスである Ar ガスが成膜原料に供給されることにより成膜原料タンク 31 内で成膜原料がバブリングにより気化され、生成された成膜原料ガスが、原料ガス送出配管 36 および第 1 の導入路 11 を介してシャワーヘッド 10 内に供給される。

[0020] なお、バブリング配管 32 と原料ガス送出配管 36 との間は、バイパス配管 48 により接続されており、このバイパス配管 48 にはバルブ 49 が介装されている。バブリング配管 32 および原料ガス送出配管 36 におけるバイパス配管 48 接続部分の下流側にはそれぞれバルブ 35a, 37a が介装されている。そして、バルブ 35a, 37a を閉じてバルブ 49 を開くことにより、Ar ガス供給源 33 からのアルゴンガスを、バブリング配管 32、バイパス配管 48、原料ガス送出配管 36 を経て、パージガス等としてチャンバー 1 内に供給することが可能となっている。

[0021] シャワーヘッド 10 の第 2 の導入路 12 には、配管 40 が接続されており、配管 40 にはバルブ 41 が設けられている。この配管 40 は分岐配管 40a, 40b に分岐しており、分岐配管 40a には還元ガスである NH_3 ガスを導入するための NH_3 ガス供給源 42 が接続され、分岐配管 40b には H_2 ガス供給源 43 が接続されている。また、分岐配管 40a には流量制御器としてのマスフローコントローラ 44 およびその前後のバルブ 45 が介装されており、分岐配管 40b には流量制御器としてのマスフローコントローラ 46 およびその前後のバルブ 47 が介装されている。なお、還元ガスとしては、 NH_3 の他、ヒドラジンや、 NH_3 誘導体、ヒドラジン誘導体を用いることができる。

[0022] また必要に応じて電極 27 に高周波電力を印加してプラズマ CVD を実施する場合には、図示されていないが、配管 40 にはさらに分岐配管が増設され、この分岐配管にマスフローコントローラおよびその前後のバルブを介設して、プラズマ着火用の Ar ガス供給源を設けることが好ましい。

[0023] この成膜装置は、各構成部、具体的にはバルブ、電源、ヒーター、ポンプ

等を制御する制御部50を有している。この制御部50は、マイクロプロセッサ（コンピュータ）を備えたプロセスコントローラ51と、ユーザーインターフェース52と、記憶部53とを有している。プロセスコントローラ51には成膜装置100の各構成部が電氣的に接続されて制御される構成となっている。ユーザーインターフェース52は、プロセスコントローラ51に接続されており、オペレータが成膜装置の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作などを行うキーボードや、成膜装置の各構成部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っている。記憶部53もプロセスコントローラ51に接続されており、この記憶部53には、成膜装置100で実行される各種処理をプロセスコントローラ51の制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて成膜装置100の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムすなわち処理レシピや、各種データベース等が格納されている。処理レシピは記憶部53の中の記憶媒体（図示せず）に記憶されている。記憶媒体は、ハードディスク等の固定的に設けられているものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ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レシピを適宜伝送させるようにしてもよい。

[0024] そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース52からの指示等にて所定の処理レシピを記憶部53から呼び出してプロセスコントローラ51に実行させることで、プロセスコントローラ51の制御下で、成膜装置100での所望の処理が行われる。

[0025] 次に、成膜装置100により実施される本発明の一実施形態に係るニッケル膜の成膜方法について説明する。

まず、ゲートバルブ25を開け、図示せぬ搬送装置によりウエハWを、搬入出口24を介してチャンバー1内に搬入し、サセプタ2上に載置する。次いで、チャンバー1内を排気装置23により排気してチャンバー1内を所定の圧力にし、サセプタ2を所定温度に加熱し、その状態で図2に示すように、成膜原料ガスであるニッケルアミジネートと還元ガスとを供給してNを含

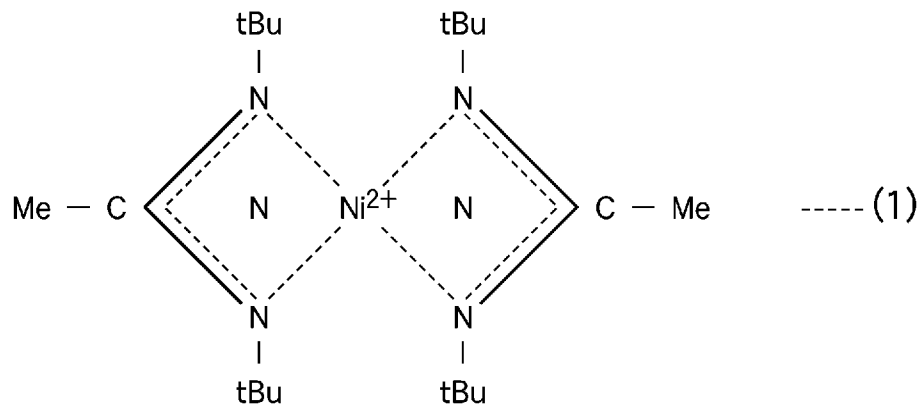
有するNi膜を成膜する成膜工程（ステップ1）と、成膜されたNを含有するNi膜にH₂ガスを供給してその膜からNを脱離させる脱窒素工程（ステップ2）とを、パージ工程（ステップ3）を挟んで、1サイクル行うか、または2サイクル以上繰り返して行う。

[0026] ステップ1の成膜工程では、成膜原料タンク31内に貯留された成膜原料としてのニッケルアミジネート、例えばNi(II)N、N'-ジーターシャリブチルアミジネート(Ni(II)(tBu-AMD)₂)にバブリングガスとしてのArガスを供給して、その成膜原料としてのNi化合物をバブリングにより気化させ、原料ガス送出配管36、第1の導入路11、シャワーヘッド10を介してチャンバー1内へ供給し、還元ガスとしてのNH₃ガスをNH₃ガス供給源42から分岐配管40a、配管40、第2の導入路12、シャワーヘッド10を介してチャンバー1内に供給する。なお、還元ガスとしては、NH₃の他、ヒドラジン、NH₃誘導体、ヒドラジン誘導体を用いることができる。すなわち、還元ガスとしては、NH₃、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種を用いることができる。アンモニア誘導体としては例えばモノメチルアンモニウムを用いることができ、ヒドラジン誘導体としては例えばモノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンを用いることができる。これらの中ではアンモニアが好ましい。これらは、非共有電子対を有する還元剤であり、ニッケルアミジネートとの反応性が高く、比較的低温でNを含有するNi膜を得ることができる。

[0027] この際の成膜反応について以下に説明する。

成膜原料として用いるニッケルアミジネートは、Ni(II)N、N'-ジーターシャリブチルアミジネート(Ni(II)(tBu-AMD)₂)を例にとると、以下の(1)式に示す構造を有している。

[化1]



すなわち、核となるNiにアミジネート配位子が結合しており、Niは実質的にNi²⁺として存在している。

[0028] 非共有電子対を有する還元剤、例えばNH₃は、上記構造のニッケルアミジネートのNi²⁺として存在しているNi核と結びつき、アミジネート配位子は分解する。この際の反応はNi核に対するNH₃の求核置換反応であると考えられ、良好な反応性をもって窒素を含むNi化合物であるNi_xN (x=3または4)を生成させる。したがって、ニッケルアミジネートと還元ガス、例えばNH₃がチャンバー1内に供給されることにより、サセプタ2により加熱されたウエハWの表面に上記反応に基づく熱CVDによりNi_xNを主体とする膜が成膜される。

[0029] このようにこの成膜反応は良好な反応性を有しているので、低温成膜が可能であり、その際のウエハ温度は160～200℃が好ましい。ウエハ温度が160℃未満では成膜反応が遅く、十分な成膜速度が得られない。また200℃を超えると膜が凝集してしまうおそれがある。

[0030] 他の条件について、チャンバー1内の圧力は133～665Pa (1～5 Torr)、Arガスの流量は100～500mL/min (sccm)、還元ガスであるNH₃ガスの流量は400～4500mL/min (sccm)が好ましい。また、成膜工程1回あたりのNi膜の厚さは2～20nmが好ましい。これにより、ステップ2のH₂ガスによる脱窒素を行いやすくなる。1回の成膜工程の時間は成膜しようとする膜の膜厚に応じて適宜決定され

る。

- [0031] なお、ステップ 1 において、上記成膜反応を補助するため、必要に応じて、高周波電源 29 からサセプタ 2 内の電極 27 に高周波電力を印加してプラズマ CVD により Ni 膜を成膜してもよい。
- [0032] ステップ 1 の成膜工程が終了した後、ステップ 3 のパージ工程を行うが、このステップ 3 においては、バルブ 35a、37a、41、45 を閉じて Ni 化合物ガスおよび NH₃ ガスの供給を停止した後、排気装置 23 により急速排気を行いながら、バルブ 49 を開いて Ar ガスをバイパス配管 48、原料ガス送出配管 36 を介してチャンバー 1 内に Ar ガスを供給してチャンバー 1 内をパージする。このときの Ar ガス流量は 1000~5000 mL/min (sccm) が好ましい。パージ工程の時間は 5~20 sec が好ましい。
- [0033] ステップ 1 で成膜された膜には、上述したように N が残存しており、その他に O (酸素) 等の不純物も残存する。このため、成膜したままの膜は比抵抗が高いものになってしまう。したがって、ステップ 2 の脱窒素工程 (H₂ 処理) では、H₂ ガスを供給することにより、ステップ 1 で成膜した膜中から N を脱離させる。この際に、O 等の不純物も除去される。このため、膜質が良好で比抵抗の低い Ni 膜を得ることができる。
- [0034] 以下、この脱窒素工程のメカニズムについて説明する。
- ステップ 1 において成膜された膜は、微視的にみると、N 原子の周囲を複数の Ni 原子が取り囲んだ構造を有している。このため、成膜の後、パージに引き続き、in-situ で H₂ 処理を行うと、膜に供給された H₂ ガスが膜中の Ni を触媒として原子状 H となる反応が生じる。原子状 H は極めて反応性が高いため、膜中の N と反応して膜中から速やかに N を離脱させることができる。この際に、O 等の不純物も原子状 H と反応して速やかに除去される。
- [0035] Ni x N からの N 脱離は、H₂ 処理によらなくても 300℃程度に加熱することにより達成されるが、この加熱により Ni の凝集が生じ、連続膜が得ら

れない。これは、 300°C 付近ではNiはクラスターを形成しており、NがNiクラスターを結合する構造をとっており、Nが脱離することによりNiクラスターの粒界において、Ni-Ni結合が形成され難くなって、各Niクラスターが分離するためと考えられる。

[0036] しかし、ステップ2の H_2 処理では 200°C 以下の低温でも十分に膜からNを脱離させることができ、Niの凝集を生じさせずに、良好な表面状態のNi膜とすることができる。

[0037] ステップ2の H_2 処理を行うに際しては、パージ後、サセプタ2によりウエハWを加熱したままとし、Arガスをチャンバー1内に $1000\sim3000\text{ mL/min (sccm)}$ 程度の流量で流したまま、またはバルブ49を閉じてArガスの供給を停止した状態で、バルブ41、47を開いてチャンバー1内に H_2 ガスを供給する。

[0038] このときの H_2 ガスの流量は $1000\sim4000\text{ mL/min (sccm)}$ が好ましい。また、この際のウエハ温度は、高いほど反応性が上がるが、上述したように 200°C 以下でも十分に脱窒素反応が進行し、 200°C 以下であれば膜の凝集も起こらず、一方、 160°C よりも低いと反応性が低下し、処理時間が長くなるため、成膜の際の温度と同様 $160\sim200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、この際のウエハ温度は、ステップ1の成膜工程と同じ温度にすることが好ましい。これにより一連の処理において、サセプタ2の加熱温度を一定にすることができるので、スループットを高めることができる。さらに、チャンバー1内の圧力はArガスの供給を停止した状態で、 $400\sim6000\text{ Pa (3}\sim45\text{ Torr)}$ であることが好ましい。ステップ2の好ましい温度範囲および好ましい圧力範囲内では、温度が高くかつ圧力が高いほうが好ましい。このステップ2の H_2 処理の時間は $180\sim1200\text{ sec}$ が好ましい。

[0039] その後、上記ステップ3のパージ工程を行い、成膜処理を終了してもよいが、Ni膜成膜－パージ－ H_2 処理－パージを1サイクルとして、これを複数サイクル繰り返すことが好ましい。これにより、不純物の除去効果をより高

めることができる。すなわち、このように複数サイクル繰り返す場合には、薄いN i 膜を成膜した後にH₂ガス雰囲気での脱窒素処理を行うこととなるので、膜中から不純物が抜けやすくなる。繰り返し回数は、多ければ多いほど不純物除去効果は高く、比抵抗がより低くなるが、繰り返し数が多くなりすぎると、トータルの成膜処理時間が長くなってしまう。このため、繰り返し回数は2～10回とすることが好ましく、4～10回がより好ましい。また、同様の観点から、1回の成膜の膜厚は、2～5 nmであることが好ましい。また、膜中から不純物を有効に除去するためには、H₂ガス雰囲気での脱窒素処理の時間はある程度長いほうがよいが、長すぎるとスループットが低下してしまう。そのような観点から、上述したようにH₂処理の時間は180～1200 secとすることが好ましい。

[0040] 最終のパージ工程が終了した後、ゲートバルブ25を開けて成膜後のウエハWを搬送装置（図示せず）により搬入出口24を介して搬出する。

[0041] このように、ニッケルアミジネートを成膜原料として用い、NH₃等を還元ガスとして用いてCVDにより基板であるウエハ上に窒素を含有するN i 膜を成膜する工程と、H₂ガスを供給して膜からNを脱離させる脱窒素工程とを含むサイクルを1回または複数回行うので、膜からNおよびその他の不純物を速やかに除去することができ、不純物の少ないN i 膜を得ることができる。

[0042] 次に、本発明に至った経緯および本発明による効果を示す実験結果について説明する。

ここでは、300 mmウエハのシリコン基板上に100 nmのt h - S i O₂膜（熱酸化膜）を形成したウエハ（S i O₂ウエハ）、およびシリコン基板の表面を希フッ酸洗浄したウエハ（S i ウエハ）に対し、図1に示した成膜装置を用いて、成膜（ステップ1）－パージ（ステップ3）－H₂処理（ステップ2）－パージ（ステップ3）を1サイクルとして、これを所定サイクル行って所定厚さのN i 膜を成膜した。

[0043] ステップ1の成膜においては、チャンバー内の圧力を665 Pa（5 T o

rr)とし、成膜原料としてNi(II)N、N'-ジーターシャリブチルアミジネート(Ni(II)(tBu-AMD)₂)を成膜原料タンク31内に貯留し、ヒーター31aにより成膜原料の温度を95℃に維持し、Arガスを100mL/min(sccm)で供給し、バブリングによりNi(II)(tBu-AMD)₂ガスをチャンバー内に供給するとともに、NH₃ガス供給源からNH₃ガスを800mL/min(sccm)の流量で供給し、CVDによりNi膜を成膜した。

[0044] また、ステップ2のH₂処理においては、チャンバー内の圧力を400Pa(3Torr)とし、H₂ガスを3000mL/min(sccm)で供給した。

[0045] そして、これらステップ1およびステップ2のウエハ温度は、両工程で同じ温度とし、160℃および200℃で実験を行った。

[0046] ウエハ温度160℃の実験においては、上記サイクルの回数を1回、2回、4回、10回、20回とし、ターゲット膜厚20nmとした。1回あたりのステップ1の成膜時間およびターゲット膜厚は、サイクル数が1回のときには590secおよび20nm、サイクル数が2回のときには350secおよび10nm、4回のときには210secおよび5nm、10回のときには100secおよび2nm、20回のときには60secおよび1nmとした。また、H₂処理の時間をサイクル数4回までは180secおよび1200secとし、10回および20回は1200secのみとした。

[0047] ウエハ温度200℃の実験においては、上記サイクルの回数を1回、2回、4回とし、ターゲット膜厚を同じく20nmとした。1回あたりのステップ1の成膜時間およびターゲット膜厚は、サイクル数が1回のときには290secおよび20nm、サイクル数が2回のときには175secおよび10nm、4回のときには110secおよび5nmとした。また、H₂処理の時間を1200secのみとした。

[0048] これらについて、比抵抗を測定し、表面の電子顕微鏡(SEM)写真を撮影した。また、下地のシリコンと反応しないSiO₂ウエハの160℃で実験

したものについては、X線回折（XRD）測定を行った。

[0049] 図3A、図3Bは、160℃で実験を行ったときの、上記工程のサイクル数と得られたNi膜の比抵抗との関係を示す図であり、図3AはSiチップの結果、図3BはSiO₂ウエハの結果を示すものである。これらの図に示すように、サイクル数が増加するにつれて比抵抗が低下しているが、サイクル数4回あたりを境として低下の傾きが緩やかになることが確認された。また、比抵抗を低下させる効果は、H₂処理の時間が180secよりも1200secのほうが大きいことが確認された。具体的には、H₂処理1200secでサイクル数10回の比抵抗が34μΩ-cm、20回が27μΩ-cmと低い値となった。

[0050] 図4は、160℃で実験を行ったときの各サイクル数で成膜したNi膜（H₂処理時間1200sec）のX線回折（XRD）チャートである。縦軸は回折線の強度を任意単位（a. u）で示し、横軸は回折線の角度を示し、各グラフは重ならないように上下方向にずらして描かれている。図4に示すように、成膜したまま（as depo）ではNi₃Nのピークが見られるが、H₂処理を行うことによりNi₃Nのピークが消滅することが確認された。また、回折角度（2θ）が45度の付近ではNi₃NとNiの回折角度がほぼ重なっていて判別しにくい、as depoで検出されたNi₃Nのピークが1回のH₂処理で減少し、その後H₂処理の回数が増加するにつれてこれがNiに変化してゆき、さらにこのピークが大きくなって、より不純物の少ない健全なNi膜となっているものと推測される。なおas depoとは、1回の成膜で所定の膜厚まで成膜し、その後H₂処理を施さないものである。

[0051] 図5は、160℃で実験を行ったときのサイクル数1回、4回、10回で成膜したNi膜（H₂処理時間1200sec）の表面のSEM写真である。このSEM写真から、サイクル数1回では膜の表面にマイクロクラックがみられるが、サイクル数が4回、10回の膜では、as depoよりもきめが細かくスムーズな膜が得られ、マイクロクラックも発生していないことが確認された。

- [0052] 図6A、図6Bは、200℃で実験を行ったときの、上記工程のサイクル数と得られたNi膜の比抵抗との関係を示す図であり、図6AはSiウエハの結果、図6BはSiO₂ウエハの結果を示すものである。これらの図に示すように、サイクル数が増加するにつれて比抵抗が低下していることが確認された。また、160℃で実験を行ったときよりも比抵抗を低下させる効果が大きく、サイクル数2回でほぼ飽和した値に達し、 $23.8\mu\Omega\text{-cm}$ 、4回で $20.6\mu\Omega\text{-cm}$ と160℃の20サイクルよりも低い値となった。これは、Ni成膜およびH₂処理の温度が上昇したことにより、不純物がより少なくなったためと推測される。
- [0053] 図7は、200℃で実験を行ったときのサイクル数1回、2回、4回で成膜したNi膜（H₂処理時間1200sec）の表面のSEM写真である。このSEM写真から、as de poでは膜の表面状態（モフォロジー）が非常に悪いが（特にSiチップ上）、サイクル数1回で膜の表面状態がやや改善され、サイクル数2回で大幅に改善され、サイクル数2回以上できめが細かく極めてスムーズな表面が得られた。また、マイクロクラックも見られない。
- [0054] 次に、成膜温度とH₂処理の温度を変化させて実験を行った。図8は、温度を変化させて、上述した成膜－パージ－H₂処理（3 Torr, 180sec）－パージのサイクルを所定回行って、SiO₂膜の上にNi膜を成膜したときの、X線回折（XRF）におけるNiピーク強度の変化を示す図である。この図から90℃以上でNiピークが現れ、成膜には90℃以上の温度が必要であることが確認された。ただし、温度が160℃未満では十分な成膜速度が得られず、成膜温度は160℃以上が好ましい。温度を160℃、200℃、300℃、400℃と変化させて上述した成膜－パージ－H₂処理（3 Torr, 180sec）を所定サイクル行ってSiO₂膜の上にNi膜を成膜したときの、表面のSEM写真である。この図から200℃で、わずかにマイクロクラックが観察されたが、これは繰り返し成膜で影響がないため、200℃までは表面状態を良好に維持することができることが確認された。

しかし、300℃以上では顕著な凝集が発生し、繰り返し成膜を行っても連続膜を成膜できないことが確認された。これらのことから、成膜温度およびH₂処理温度は160～200℃が好ましいことが確認された。

[0055] 次に、上述したような成膜条件で20nm成膜した後、温度、圧力、処理時間を変えてH₂処理を行ったときの比抵抗値R_sの減少量を把握した結果について説明する。図10は、横軸に処理時間を取り、縦軸に比抵抗値R_sの減少量をとって、温度および圧力を変化させた場合のこれらの関係を示す図である。この図から、いずれの温度・圧力においても処理時間が180～1200secで比抵抗値R_sが減少していることが確認された。また、処理時間が長くなるほど比抵抗値R_sの減少量が大きくなる傾向にあることも確認された。また、実験では、処理温度は160℃および180℃の2水準、圧力は0.15 Torr、3 Torr、45 Torrの3水準としたが、温度は180℃のほうが比抵抗値の減少量が大きくなる傾向にあり、圧力は0.15 Torrから3 Torrに上昇することにより急激に比抵抗値の減少量が大きくなり、45 Torrではさらに比抵抗値の減少量が大きくなることが確認された。このことから、圧力は3～45 Torrが良好であり、実験の範囲内では処理時間および圧力が最も高い180℃、45 Torrが比抵抗値R_sの減少量が最も大きくなることが確認された。

[0056] なお、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施の形態においては、成膜原料であるニッケルアミジネートとして、Ni(II)(tBu-AMD)₂を例示したが、これに限らず他のニッケルアミジネートであってもよい。

[0057] また、成膜装置の構造も上記実施形態のものに限らず、成膜原料の供給手法についても上記実施形態の手法に限定する必要はなく、種々の方法を適用することができる。

[0058] さらに、被処理基板として半導体ウエハを用いた場合を説明したが、これに限らず、フラットパネルディスプレイ(FPD)基板等の他の基板であってもよい。

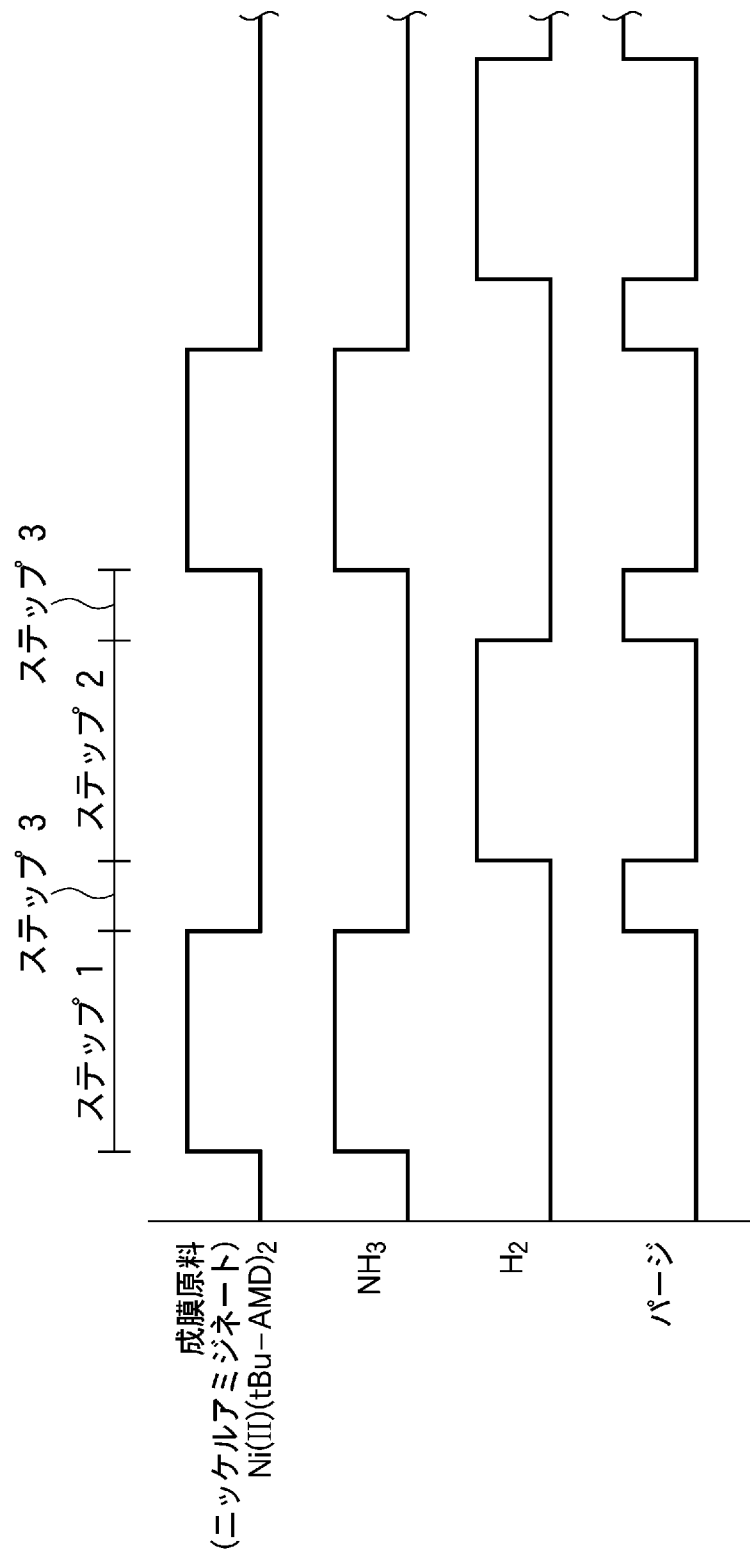
請求の範囲

- [請求項1] 成膜原料としてニッケルアミジネートを用い、還元ガスとしてアンモニア、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種を用いたCVDにより基板上に窒素を含むNi膜を成膜することと、
- 前記窒素を含むNi膜に水素ガスを供給して、Niを触媒として原子状水素を生成させ、生成した原子状水素により前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることと
- を含むサイクルを、1回または複数回行う、Ni膜の成膜方法。
- [請求項2] 前記窒素を含むNi膜を成膜することと、前記前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることとは、パージ工程を挟んで1サイクルまたは複数サイクル行う、請求項1に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項3] 前記サイクルの回数は2～10回である、請求項1に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項4] 前記窒素を含むNi膜を成膜することと、前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることとは、同じ温度で行われる、請求項1に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項5] 前記窒素を含むNi膜を成膜することと、前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることとは、160～200℃で行なわれる、請求項4に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項6] 前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることを実施する時間は、180～1200secである、請求項1に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項7] 前記窒素を含むNi膜から窒素を脱離させることを実施する際の圧力は、3～45Torrである、請求項1に記載のNi膜の成膜方法。
- [請求項8] 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、成膜原

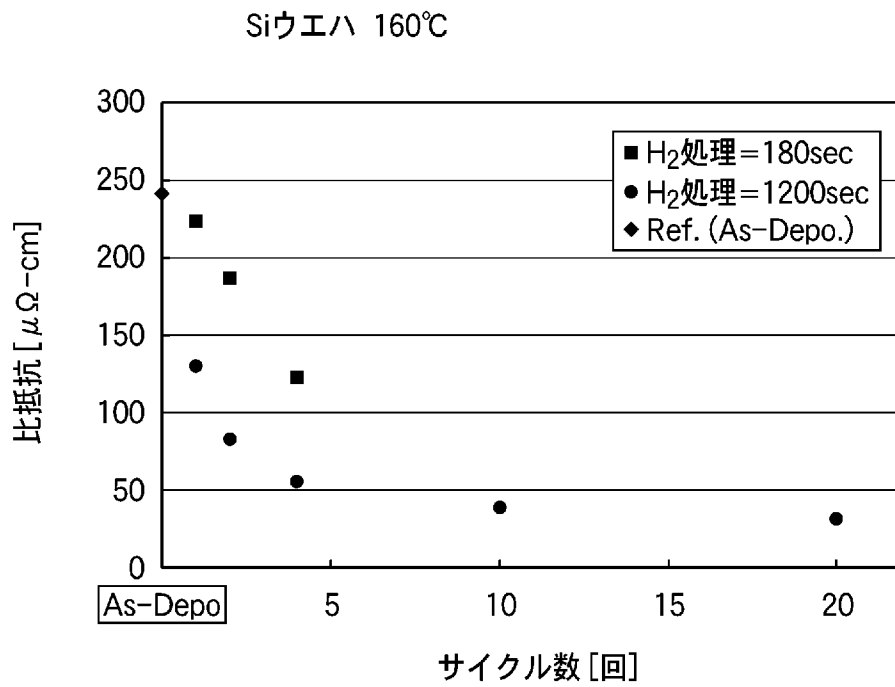
料としてニッケルアミジネートを用い、還元ガスとしてアンモニア、ヒドラジン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも１種を用いたＣＶＤにより基板上に窒素を含むＮｉ膜を成膜することと、前記窒素を含むＮｉ膜に水素ガスを供給して、Ｎｉを触媒として原子状水素を生成させ、生成した原子状水素により前記窒素を含むＮｉ膜から窒素を脱離させることとを含むサイクルを、１回または複数回行う、Ｎｉ膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる記憶媒体。

The diagram illustrates a semiconductor manufacturing apparatus 100. It features a main reaction chamber 1 with a substrate 2 mounted on a pedestal 3. The chamber is divided into regions 1a and 1b. Gas inlets at the top include Ar (33), NH₃ (42), and H₂ (43), each passing through a valve (34, 45, 47) and an MFC (35, 44, 46) before entering the chamber through valves 37 and 37a. A waste gas treatment unit 30 is connected to the chamber via a line 38, containing a scrubber 31 with a liquid Ni(II)(tBu-AMD)₂ solution. The chamber is heated by a heater 5, connected to a power source 6 and a heater controller 8. A control system 50, including a processor/controller 51, memory 52, and user interface 53, manages the process. A waste gas treatment unit 23 with an exhaust device 27 is also shown. Other components include a pressure gauge 21, a temperature sensor 22, and various valves (40a, 40b, 41, 48, 49) and flow meters (44, 46) throughout the system.

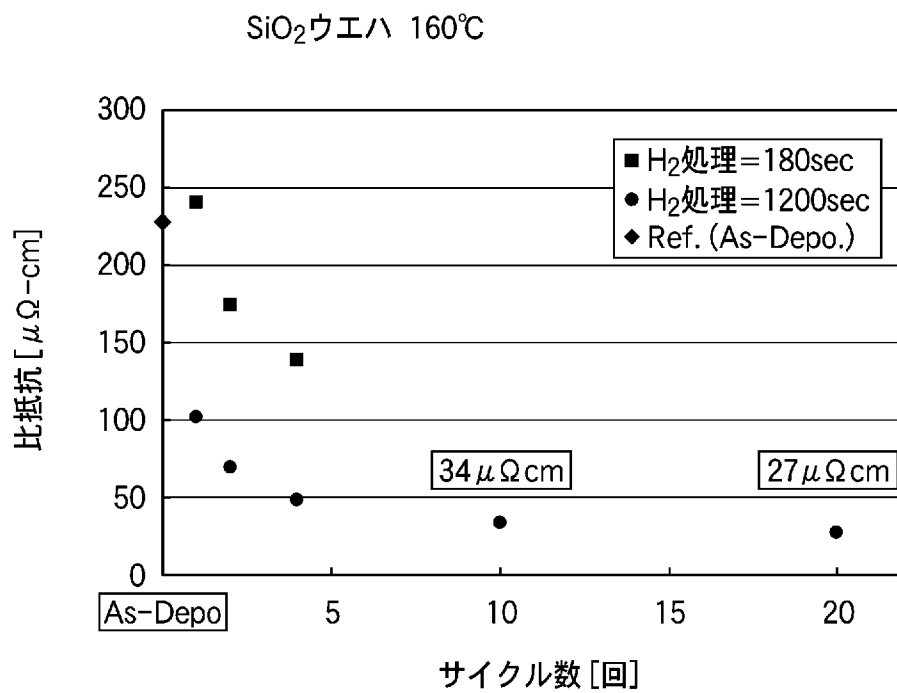
[図2]



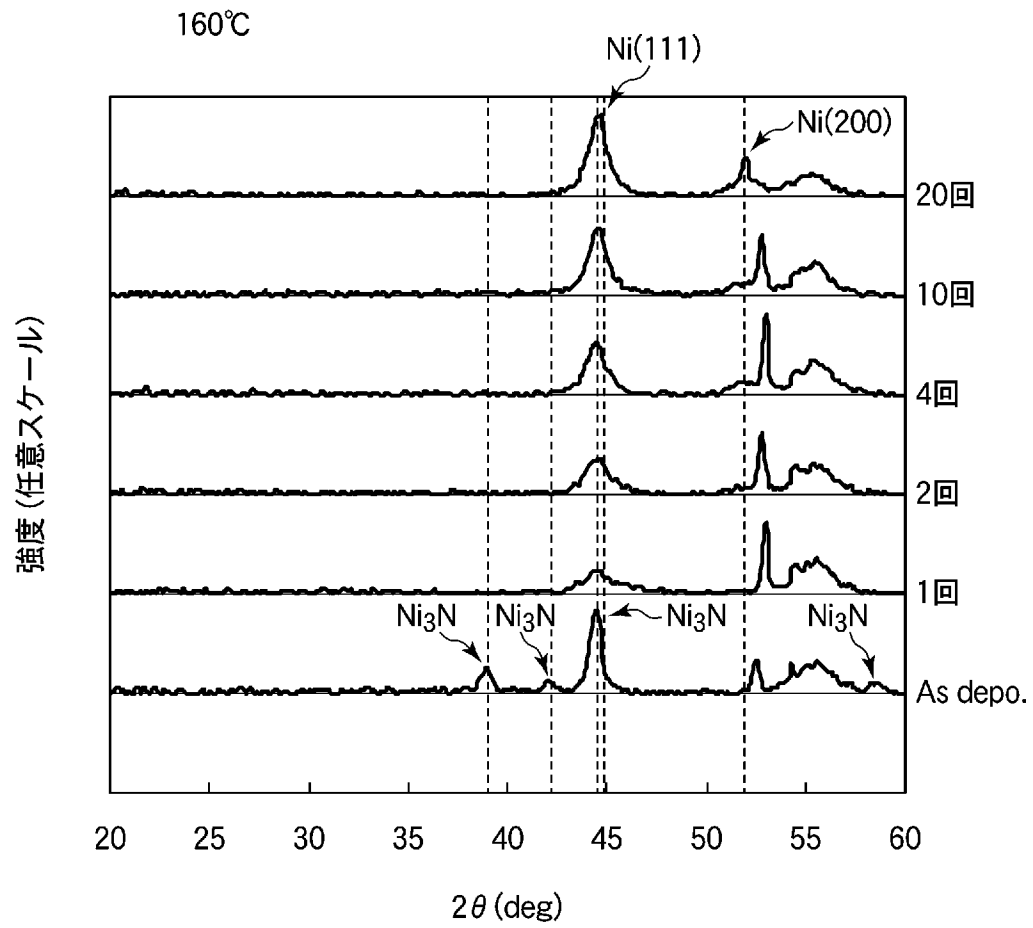
[図3A]



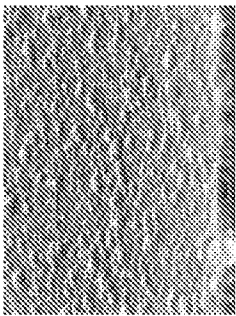
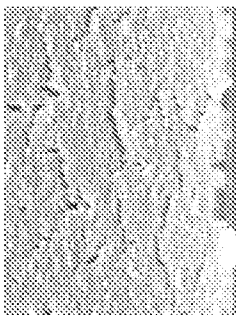
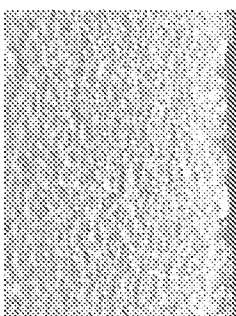
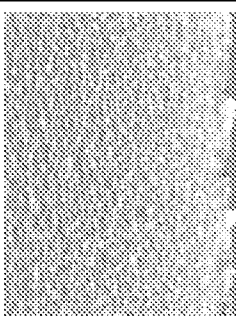
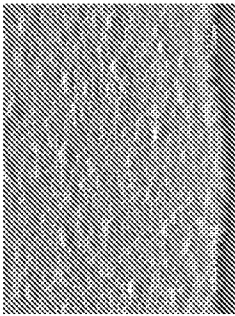
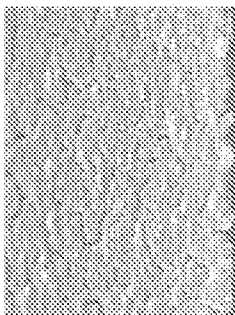
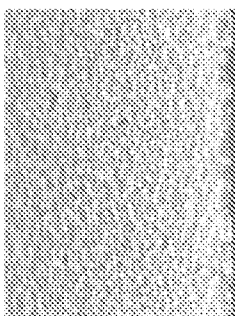
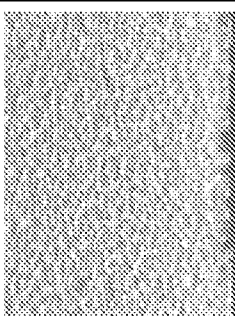
[図3B]



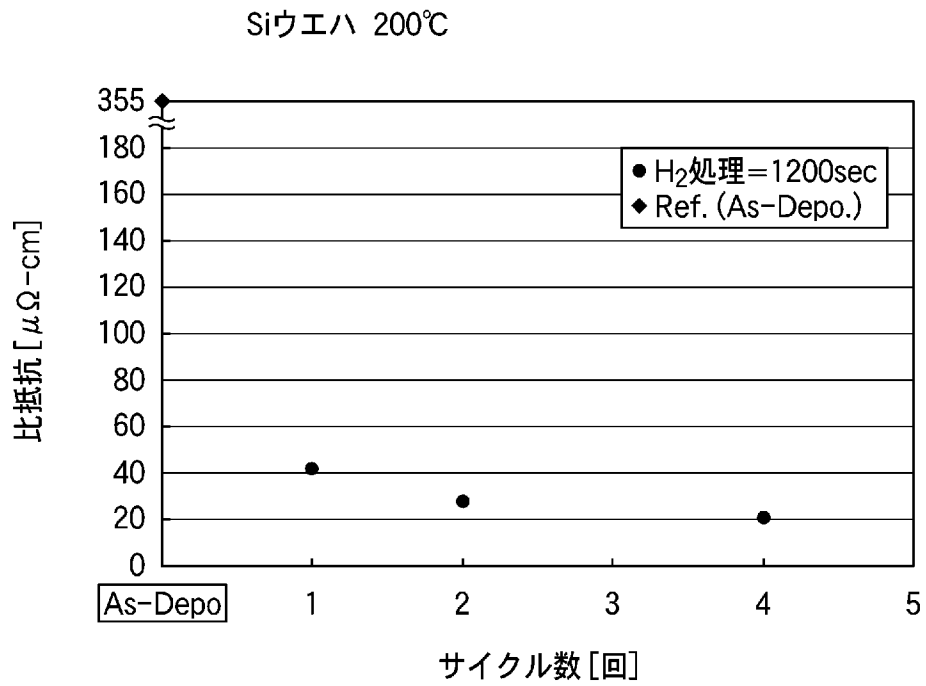
[図4]



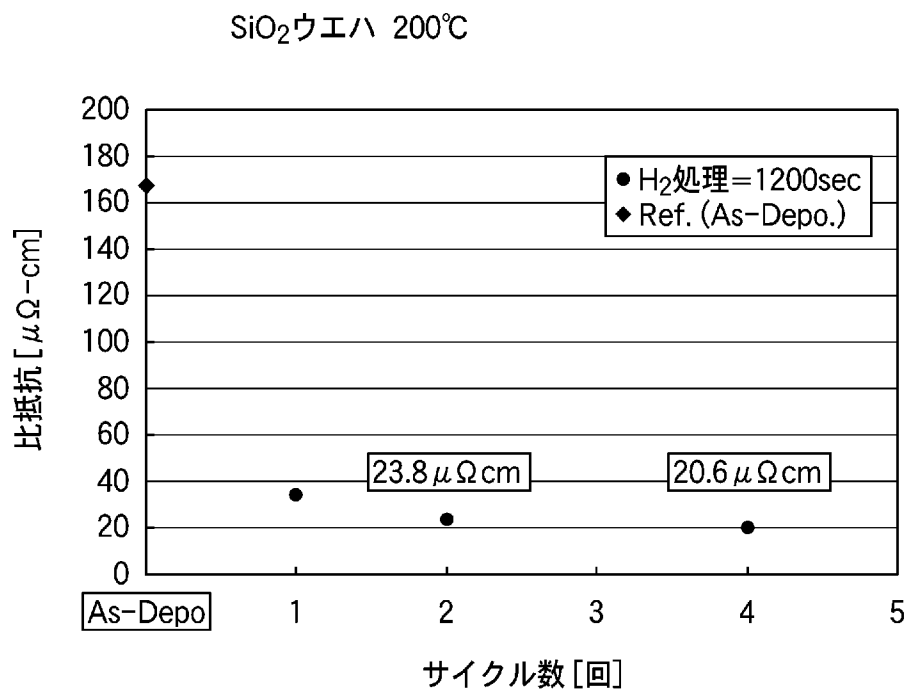
[図5]

160℃ H ₂ 処理1200sec					
サイクル数 (回)	As-Depo. (Ref.)	1	4	10	
SEM x200k SiO ₂ ウエハ					
SEM x200k Siウエハ					

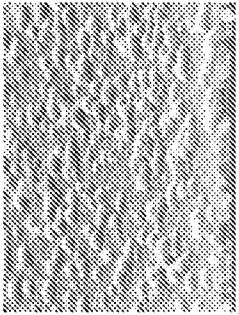
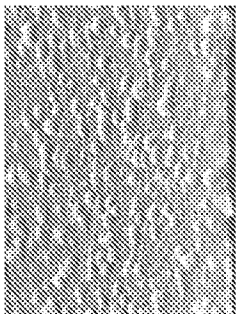
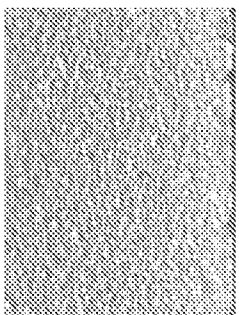
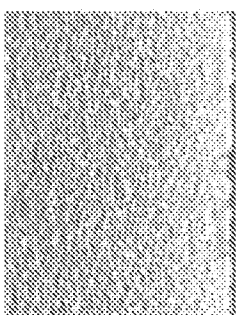
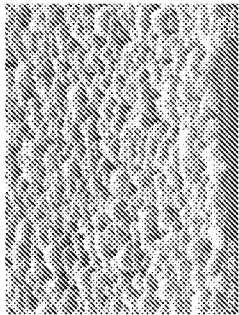
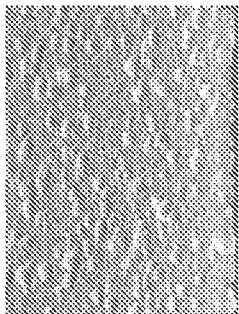
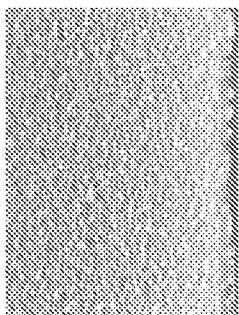
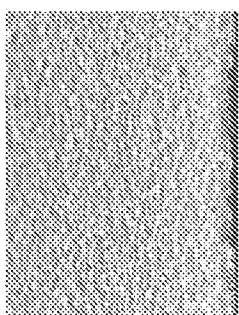
[図6A]



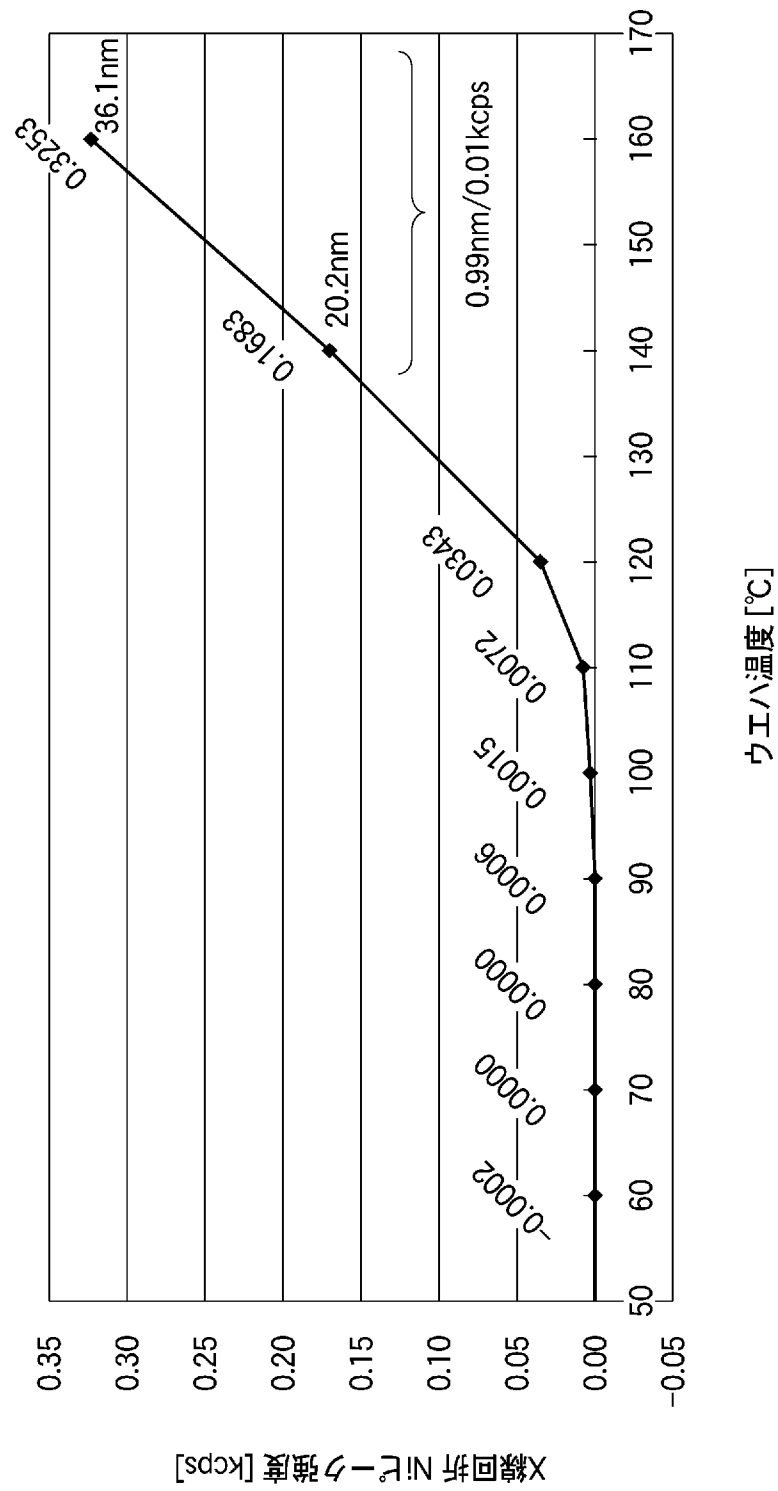
[図6B]



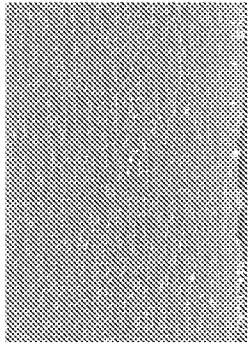
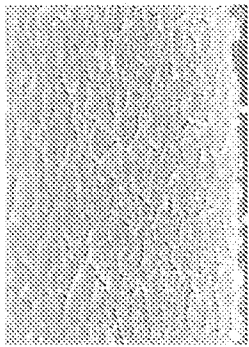
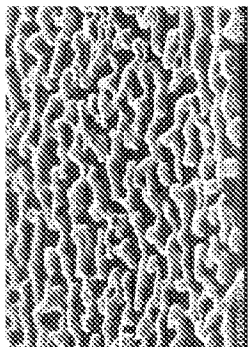
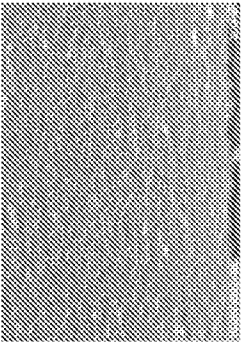
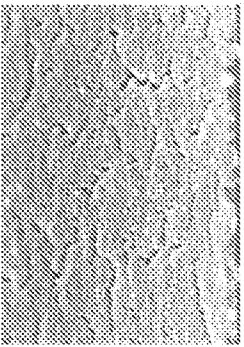
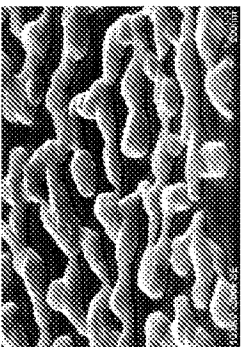
[図7]

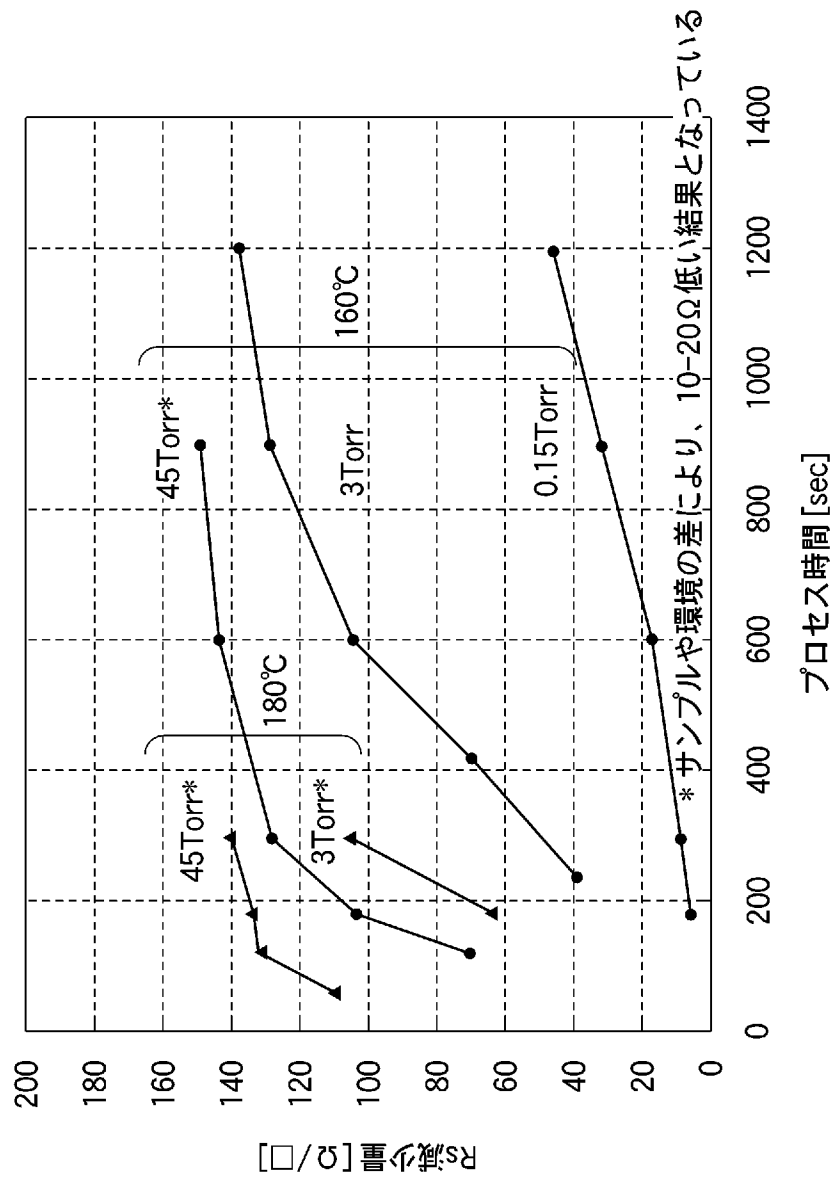
200℃ H ₂ 処理1200sec					
サイクル数 (回)	As-Depo. (Ref.)	1	2	4	
SEM x200k SiO ₂ ウエハ					
SEM x200k Siウエハ					

[図8]



[図9]

温度	160℃	200℃	300℃	400℃
	x100k			
	x200k			



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/18(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i

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)

C23C16/00-16/56, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/88-21/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/088522 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARVARD COLLEGE), 16 July 2009 (16.07.2009), entire text & JP 2010-524264 A & EP 2142682 A & CN 101687896 A & KR 10-2010-0016311 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family 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 application or patent 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
14 December, 2010 (14.12.10)Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-511716 A (President and Fellows of Harvard College), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text & JP 2010-156058 A & US 2006/0141155 A1 & US 7557229 B2 & US 2009/0291208 A1 & US 2010/0092667 A & EP 1563117 A & EP 2182088 A1 & WO 2004/046417 A2 & DE 60330896 D & KR 10-2005-0084997 A & CN 1726303 A & AT 454483 T & AU 2003290956 A	1-8
A	JP 2009-079285 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text & US 2008/0305260 A1 & EP 2000561 A1 & SG 148140 A & CN 101348900 A & KR 10-2008-0107296 A	1-8
A	JP 2002-069088 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 08 March 2002 (08.03.2002), entire text & EP 1142894 A2 & DE 60108289 D & DE 60108289 T & TW 490502 B & AT 286902 T & HK 1039944 A & KR 10-2001-0095246 A	1-8
A	WO 2008/015914 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text & JP 2008-31541 A & US 2009/0324827 A & KR 10-2009-0025379 A & CN 101495673 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/00-16/56, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/88-21/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/088522 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARVARD COLLEGE) 2009.07.16, 全文 & JP 2010-524264 A & EP 2142682 A & CN 101687896 A & KR 10-2010-0016311 A	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-511716 A (プレジデント アンド フェロウズ オブ ハーバード カレッジ) 2006. 04. 06, 全文 & JP 2010-156058 A & US 2006/0141155 A1 & US 7557229 B2 & US 2009/0291208 A1 & US 2010/0092667 A & EP 1563117 A & EP 2182088 A1 & WO 2004/046417 A2 & DE 60330896 D & KR 10-2005-0084997 A & CN 1726303 A & AT 454483 T & AU 2003290956 A	1-8
A	JP 2009-079285 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2009. 04. 16, 全文 & US 2008/0305260 A1 & EP 2000561 A1 & SG 148140 A & CN 101348900 A & KR 10-2008-0107296 A	1-8
A	JP 2002-069088 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 2002. 03. 08, 全文 & EP 1142894 A2 & DE 60108289 D & DE 60108289 T & TW 490502 B & AT 286902 T & HK 1039944 A & KR 10-2001-0095246 A	1-8
A	WO 2008/015914 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2008. 02. 07, 全文 & JP 2008-31541 A & US 2009/0324827 A & KR 10-2009-0025379 A & CN 101495673 A	8