



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710101714.1

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100524692C

[22] 申请日 2002.10.25

[21] 申请号 200710101714.1

分案原申请号 02821269.X

[30] 优先权

[32] 2001.10.26 [33] US [31] 60/346,086

[32] 2002.7.10 [33] US [31] 10/193,333

[32] 2002.7.18 [33] US [31] 10/199,415

[73] 专利权人 应用材料公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 陈岭 仲华 肖恩·M·瑟特尔

迈克尔·X·杨 奚明

文森特·库 吴典晔 艾伦·乌业

诺曼·纳卡希玛 巴里·金 张弘

[56] 参考文献

CN1244037A 2000.2.9

US6270572B1 2001.8.7

US5221449A 1993.6.22

WO01/29891A1 2001.4.26

审查员 张弘

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有  
限责任公司

代理人 肖善强

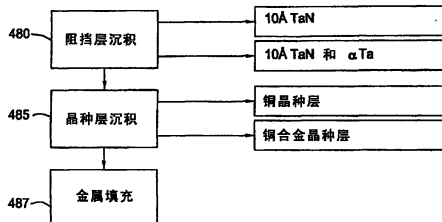
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 6 页

[54] 发明名称

在衬底上形成金属互连的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用于在衬底上形成金属互连的方法。一方面，本方法包括沉积含难熔金属的阻挡层，所述阻挡层的厚度小于 2nm 使得其呈现类晶体结构，并足以抑制至少一部分金属层上的原子迁移；通过交替地引入一次或多次含金属化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分阻挡层上沉积晶种层；并在至少一部分晶种层上沉积第二金属层来生成互连。



1. 一种在衬底上形成金属互连的方法，包括：

在衬底表面上沉积第一金属层；

通过交替地引入一次或多次含金属化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分第一金属层上沉积含难熔金属的阻挡层，直至所述含难熔金属的阻挡层的厚度小于 20 埃，该阻挡层的厚度使得所述阻挡层呈现类晶体结构，并足以抑制原子迁移；

在至少一部分所述阻挡层上沉积铜合金晶种层；以及

在至少一部分所述铜合金晶种层上沉积第二金属层，其中所述第一金属层的晶粒生长延伸穿过所述阻挡层进入所述第二金属层内。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含难熔金属的阻挡层包括氮化钽。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中重复每次脉冲输入，直至所述含难熔金属的阻挡层的厚度小于 10 埃。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述交替的脉冲输入被重复 10-70 次来形成所述含难熔金属的阻挡层。

5. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在每次含金属化合物的脉冲和每次含氮化合物的脉冲过程中连续地流入清洗气。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述清洗气包括氩气、氮气、氦气或其组合。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中通过一时间延迟把每次含金属化合物的脉冲输入和含氮化合物的脉冲输入分开。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中每次时间延迟对于一定量的含金属化合物或一定量的含氮化合物吸附在所述衬底表面上是足够长的。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述时间延迟足够长以去除所述衬底表面上的未吸附的分子。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含氮化合物选自氨；肼；甲基肼；二甲基肼；t-丁基肼；苯肼；偶氮基异丁烷；叠氮基乙烷；其衍生

物；及其组合。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含金属化合物选自四（二甲基氨基）钛；四（乙基甲基氨基）钛；四（二乙基氨基）钛；四氯化钛；四碘化钛；四溴化钛；t-丁基亚氨基-三（二乙基氨基）钽；五（乙基甲基氨基）钽；五（二甲基氨基）钽；五（二乙基氨基）钽；t-丁基亚氨基-三（二乙基甲基氨基）钽；t-丁基亚氨基-三（二甲基氨基）钽；二（环戊二烯基）钽化三氢；二（甲基环戊二烯基）钽化三氢；其衍生物；及其组合。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一金属层和第二金属层各个都包括钨或铜。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述铜合金晶种层包括沉积在所述阻挡层上的第一晶种层和沉积在所述第一晶种层上的第二晶种层。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述第一晶种层包括铜和选自铝、镁、钛、锆、锡及其组合的金属，且所述第二晶种层包括铜。

15. 一种在衬底上形成金属互连的方法，包括：

在衬底表面上沉积第一金属层；

通过交替地引入一次或多次含钛化合物的脉冲、一次或多次含硅化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分所述第一金属层上沉积厚度小于 20 埃的钛硅氮化物层；

沉积铜合金晶种层；以及

在至少一部分所述铜合金晶种层上沉积第二金属层，其中所述第一金属层的晶粒生长延伸穿过所述钛硅氮化物层进入所述第二金属层内。

16. 一种在衬底上形成金属互连的方法，包括：

在至少一部分金属层上沉积厚度小于 20 埃的双层阻挡层，所述双层阻挡层包括：

通过交替地引入一次或多次含钽化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲而沉积的第一氮化钽层；和

第二 $\alpha$ 相钽层；

沉积铜合金晶种层；以及

在至少一部分所述铜合金晶种层上沉积第二金属层，其中所述金属层的晶粒生长延伸穿过所述双层阻挡层进入所述第二金属层内。

17. 一种在衬底上形成金属互连的方法，包括：

在衬底表面上沉积第一金属层；

通过交替地引入一次或多次含钽化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分所述第一金属层上沉积厚度小于 20 埃的氮化钽阻挡层；

沉积铜合金晶种层；以及

在至少一部分所述铜合金晶种层上沉积第二金属层，其中所述第一金属层的晶粒生长延伸穿过所述氮化钽阻挡层进入所述第二金属层内。

## 在衬底上形成金属互连的方法

本申请是中国发明专利申请 No. 02821269.X（国际申请号：PCT/US02/34277，国际申请日：2002年10月25日）的分案申请。

### 技术领域

本发明的实施例涉及用于制备集成电路器件的方法。更具体地，本发明的实施例涉及利用一个或多个循环沉积工艺来形成金属互连结构。

### 背景技术

由于集成电路（IC）器件的结构尺寸按比例降至亚 1/4 微米的范围，所以电阻和电流密度已成为急需考虑并改善的因素。多层互连结构提供了贯穿 IC 器件的导电路径，其中的 IC 器件被形成在高宽比（aspect ratio）较高的构造（feature）中，包括接头、插塞、通孔、线（line）、导线和其他构造。在衬底（substrate）上形成互连的典型方法包括沉积一层或多层，蚀刻其中的至少一层来形成一个或多个构造，在构造中沉积阻挡层，并沉积一层或多层来填满构造。通常，构造在设置于下层导电层和上层导电层之间的介电层内形成。互连在构造内形成以连接上层导电层和下层导电层。可靠地形成这些互连构造对电路的生成，以及单个衬底和模片（die）上的电路密度和质量的提高是重要的。

近来，由于铜及其合金的电阻率小于铝，所以铜已成为填充亚微米、高宽比较高的互连构造的首选金属。但是，铜更容易扩散进周围的材料内，并能改变相邻层的电子器件特性（例如形成层间的导电路径），从而降低了整个电路的可靠性，并可能导致器件损坏。

因此，在铜金属化之前沉积阻挡层来防止或阻碍铜原子的扩散。阻挡层通常含有难熔金属，例如钨、钛、钽及其氮化物，所有这些材料的电阻率都大于铜。为在构造内沉积阻挡层，阻挡层必须沉积在构造的底面及其

侧壁上。因此，构造底部上的阻挡层的附加量不仅增加了构造的总电阻，而且成为多层互连结构的上层金属互连和下层金属互连之间的障碍。

因此，需要一种使互连的电阻最小的形成金属互连结构的改进方法。

## 发明内容

本发明提供了一种用于在衬底上形成金属互连的方法。一方面，本方法包括沉积含难熔金属的阻挡层，所述阻挡层的厚度呈现类晶体结构，并足以抑制至少一部分金属层上的原子迁移。通过交替地引入一次或多次含金属化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分阻挡层上沉积晶种层，并在至少一部分晶种层上沉积第二金属层来生成互连。

另一方面，本方法包括在衬底表面上沉积第一金属层；通过交替地引入一次或多次含钛化合物的脉冲、一次或多次含硅化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分第一金属层上沉积厚度小于约 20 埃的钛硅氮化物层；沉积双合金晶种层，并在至少一部分双合金晶种层上沉积第二金属层。

另一方面，本方法还包括在至少一部分金属层上沉积厚度小于约 20 埃的双层阻挡，沉积双合金晶种层，并在至少一部分双合金晶种层上沉积第二金属层。双层阻挡包括通过交替地引入一次或多次含钽化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲而沉积的第一氮化钽层和第二 $\alpha$ 相钽层。

另一方面，本方法包括在衬底表面上沉积第一金属层；通过交替地引入一次或多次含钽化合物的脉冲和一次或多次含氮化合物的脉冲，在至少一部分第一金属层上沉积厚度小于约 20 埃的氮化钽阻挡层；沉积双合金晶种层，其包括铜和选自铝、镁、钛、锆、锡及其组合的金属；并在至少一部分双合金晶种层上沉积第二金属层。

## 附图说明

为能详细地获悉并理解本发明的上述特征，可参照在附图中所说明的其实施例，从而对以上简短概括的本发明进行更具体的描述。但是，应该注意附图仅说明了本发明的典型实施例，因此不应认为是限制其范围，因

为本发明包括其他等效的实施例。

图 1 图示了根据这里所描述的各种实施例的处理工艺顺序。

图 2A-2D 是根据这里所描述的实施例的互连制备的不同阶段的示例性晶片的示意性横截面视图。

图 3 图示了根据这里所描述循环沉积技术用来形成薄阻挡层的示例性处理室 200 的示意性部分横截面。

图 4 图示了适于进行这里所描述的互连制备顺序的示例性集束工具的示意性平面图。

图 5 是其中具有根据这里所描述的沉积技术而沉积的氮化钛阻挡层的构造的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

图 6 是表示多层互连结构的部分横截面视图的 TEM 图像。

### 具体实施方式

本发明提供了形成一个或多个互连结构的工艺过程序列。与现有技术的互连相比较，根据这里所描述的实施例而形成的互连结构具有更低的总电阻率和更好的电性能，尤其适用于制造存储器以及集成电路制备中用到的逻辑结构。所述互连结构的形成包括至少部分沉积在底层 (underlying) 金属层上的薄阻挡层、至少部分沉积在所述阻挡层上的晶种层、以及至少部分沉积在所述晶种层上的本体金属层的形成。这里所用的术语“互连”指集成电路内形成的任意导电路径。这里所用的术语“本体金属 (bulk metal)”指相对于用来形成互连结构所沉积的其他金属，这里沉积的金属量更大。

图 1 图示了根据本发明的实施例的工艺流程顺序。首先，例如如步骤 480 所示，薄阻挡层至少部分沉积在底层衬底表面上，例如下层金属互连或金属栅。根据这里所描述的循环层沉积技术进行阻挡层沉积，以便提供优异的阻挡性能，并允许底层金属层持续生长穿过阻挡层而进入上层金属互连或随后沉积的金属层内。一方面，阻挡层是含难熔金属层，例如钽、钛和钨，并且可包括难熔金属氮化物材料，例如氮化钽 (TaN)。另一方面，阻挡层是 TaN 和  $\alpha$ 相钽的薄双层。另一方面，阻挡层还可以是由含难

熔金属的化合物、含硅化合物和含氮化合物而形成的三元材料。阻挡层也可作为后续的金属化过程的润湿层、粘合层或胶层。

这里所用的“薄层”指沉积在衬底表面上的材料层，厚度约 20 埃或更少，例如约 10 Å。阻挡层的厚度如此薄以致相邻的金属互连的电子能够隧穿过阻挡层。因此，阻挡层通过降低总电阻率，提供优良的器件可靠性从而显著提高了金属互连的电性能。

根据这里所述的循环沉积方法而沉积的薄阻挡层显示出外延生长的现象。换句话说，阻挡层呈现与底层相同或基本相同的结晶特性。结果，生长出的基本是单晶，使得阻挡层和底层之间的界面没有空隙形成。同样，随后沉积在阻挡层上的金属层呈现相同或基本相同的外延生长特性，即继续形成单晶。因此，在这个界面处没有生成空隙。所得的类似单晶的结构消除了空隙的形成，从而显著增加了器件的可靠性。单晶结构在仍能提供优异的阻挡性能的同时，还减小了互连的总电阻。而且，我们相信由于互连材料界面上相似且均匀的晶体取向，单晶的生长减小了对电迁移和应力迁移的敏感度。

这里所用的“循环沉积”指连续地引入两种或多种反应性化合物以在衬底表面上沉积出单层材料。这两种或多种反应性化合物是交替地引入处理室的反应区的。通过时间延迟来分开各种反应性化合物，以使每种化合物粘附在衬底表面上并/或在衬底表面上反应。一方面，第一前体或化合物 A 被脉冲输入反应区内后，进行第一时间延迟。接着，第二前体或化合物 B 被脉冲输入反应区内后，进行第二时间延迟。如果例如钛硅氮化物的三元材料是所期望的，则例如第三化合物（C）被定量/脉冲输入反应区内后，进行第三时间延迟。在每次时间延迟期间，例如氩气的惰性气体被引入处理室内，来清洗反应区或去除反应区的任意残留反应性化合物。或者，清洗气在整个沉积过程中可连续地流动，使得在反应性化合物脉冲输入之间的时间延迟期间仅有清洗气流动。反应性化合物被交替地脉冲输入，直至衬底表面上形成所期望的膜或膜层厚度。

这里所用的“衬底表面”指在其上进行膜处理的任意衬底表面。例如，取决于应用，衬底表面可包括硅、硅氧化物、掺杂硅、锗、砷化镓、



玻璃、蓝宝石和例如金属、金属氮化物、金属合金和其他导电材料的任意其他材料。衬底表面还可包括例如二氧化硅和碳掺杂硅氧化物的介电材料。

这里所用的“脉冲输入”或“定量输入”意指一定量的特定化合物被间歇地或非连续地引入处理室的反应区内。取决于脉冲的持续时间，每次脉冲内的特定化合物的量可随时间变化。每次脉冲的持续时间是可变的，这取决于许多因素，例如所用的处理室的体积容量、耦合到所述处理室的真空系统及特定化合物本身的挥发性/反应性。

术语“化合物”意在包括一种或多种前体、氧化剂、还原剂、反应物和催化剂，及其组合。术语“化合物”也意在包括一组化合物，例如当两种或多种化合物同时被引入处理装置时。例如，一组化合物可包括一种或多种催化剂，以及一种或多种前体。术语“化合物”还意在包括例如通过解离或离子化而呈活化态或激发态的一种或多种前体、氧化剂、还原剂、反应物、和催化剂，或其组合。

我们相信在衬底表面上物理吸附、吸附、吸收或化学吸附单层反应物所用的表面吸引力是自限式的，这是因为由于衬底表面具有有限个反应物可利用的位点，所以在给定脉冲期间仅有一个单层被沉积在衬底表面上。一旦有限个位点被反应物占据，则反应物的进一步沉积将受阻。可重复这个循环来达到所期望厚度的层。

仍参照图 1，如步骤 485 所示的，晶种层至少部分沉积在阻挡层上。可利用任意传统沉积技术，例如化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、电镀、或无电镀来沉积晶种层。优选地，晶种层保形地（conformally）沉积在底层阻挡层上，所形成的厚度在约 100 Å - 500 Å 之间。一方面，晶种层是传统的铜晶种层。另一方面，晶种层是双合金晶种层。示例性的双合金晶种层包括：1) 利用含有未掺杂的铜的目标材料而沉积的未掺杂的铜，2) 利用含有约 2.0 原子百分比的铝的铜-铝目标材料而沉积的含有约 2.0 原子百分比的铝的铜合金，3) 利用含有约 2.0 原子百分比的锡的铜-锡目标材料而沉积的含有约 2.0 原子百分比的锡的铜合金，及 4) 利用含有约 2.0 原子百分比的锆的铜-锆目标材料而沉积的含有约 2.0

原子百分比的锆的铜合金。

如步骤 487 所示的，本体金属层至少被部分沉积在晶种层上。也可利用任意传统沉积技术，例如化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、电镀、或无电镀来沉积金属层。金属层优选包括任意导电材料，例如铝、铜、钨或其组合。

图 2A-2D 是在制备的不同阶段的示例性互连结构的示意图。图 2A 示出了其上形成有介电层 112 的底层金属层 110。图 2B 示出了至少部分沉积在底层金属层 110 上的阻挡层 130。底层金属层 110 可含有任意导电金属，例如铝、铜、钨或其组合，并且可形成为互连构造的一部分，例如插塞、通孔、接头、线、导线，而且还可作为金属栅电极的一部分。图 2C 示出了至少部分沉积在阻挡层 130 上的晶种层 140，且图 2D 示出了至少部分沉积在晶种层 140 上的本体金属层 142。

参照图 2A，介电层 112 可以是任意介电材料，包括无论是目前已知的或是将要被发现的低介电常数的介电材料（ $k \leq 4.0$ ）。例如，介电层 112 可以是硅的氧化物或碳掺杂的硅氧化物。利用传统的公知技术，介电层 112 已被蚀刻来形成其中的构造 114。构造 114 可以是插塞、通孔、接头、线、导线、或任意其他互连元件。一般地，构造 114 具有垂直的侧壁 116 和底面 118，其高宽比约 4:1 或更大，例如约 6:1。底面 118 暴露出下层金属互连 110 的至少一部分。

参照图 2B，阻挡层 130 保形地沉积在构造 114 的底面 118 及侧壁 116 上。优选地，通过向其内设置有衬底的反应区以约 100 sccm-1000 sccm 的流速在约 1.0 秒或更短的时段内提供一个或多个含钽化合物的脉冲，并以约 100 sccm-1000 sccm 的流速在约 1.0 秒或更短的时段内提供一个或多个含氮化合物的脉冲，阻挡层含有沉积厚度约 20 Å 或更薄的氮化钽，优选约 10 Å。示例性含钽化合物包括：t-丁基亚氨基-三（二乙基氨基）钽（TBTDET）；五（乙基甲基氨基）钽（PEMAT）；五（二甲基氨基）钽（PDMAT）；五（二乙基氨基）钽（PDEAT）；t-丁基亚氨基-三（二乙基甲基氨基）钽（TBTMET）；t-丁基亚氨基-三（二甲基氨基）钽（TBTDMT）；二（环戊二烯基）钽化三氢（ $(Cp)_2TaH_3$ ）；二（甲基环戊

二烯基) 钽化三氢 ((CpMe)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>)；其衍生物；及其组合。示例性含氮化合物包括：氨；肼；甲基肼；二甲基肼；t-丁基肼；苯肼；偶氮基异丁烷 (azoisobutane)；叠氮基乙烷；其衍生物；及其组合。

应该理解，这些化合物或任意其他以上未列出的化合物在室温下可以是固体、液体或气体。例如，PDMAT 在室温下是固体，而 TBTDET 在室温下是液体。因此，在引入处理室之前，非气相前体要经过升华或蒸发步骤，而这都是本领域公知的。如本领域公知的，例如氩气、氦气、氮气、氢气或其混合物的载气也可用来帮助将化合物输入处理室内。

按顺序进行每个脉冲输入，并伴随着速度在约 200 sccm-1000 sccm 之间的单独的非反应性气体流。单独的非反应性气体流可在每个反应性化合物的脉冲输入之间脉冲地输入，或者可在整个沉积过程中连续地引入单独的非反应性气体流。无论是脉冲的还是连续的，单独的非反应性气体流起到去除反应区的任意多余反应物的作用，从而防止反应性化合物进行不必要的气相反应，并且也起到去除处理室的任意反应副产物的作用，类似于清洗气。除了这些作用，连续的非反应性气体的单独流动帮助将反应性化合物脉冲地传输到衬底表面，类似于载气。这里所用的术语“非反应性气体”指不会参与金属层形成的一种气体或气体混合物。示例性的非反应性气体包括氩气、氦气、氮气、氢气或其组合。

“反应区”意在包括与正在被处理的衬底表面流体连接的任意空间。反应区可包括在气源和衬底表面之间的处理室内的任意空间。例如，反应区包括衬底设置在其中的定量阀下游的任意空间。

每次脉冲输入/定量输入的持续时间是可变的，并可被调节，例如可借此来适应处理室的体积容量及与其耦合的真空系统的容量。此外，化合物的定量输入时间可根据化合物的流速、化合物的压力、化合物的温度、定量阀的类型、所用控制装置的类型、及化合物在衬底表面上的吸附能力而变化。定量输入时间也可基于正被形成的层的类型和正被形成的器件的几何结构而变化。

一般地，每次脉冲输入的持续时间或“定量输入时间”一般为 1.0 秒或更少。但是，定量输入时间可在几微秒到几毫秒，到几秒，甚至到几分

钟的范围内。一般，定量输入时间应足够长，从而为一定体积的化合物提供充足的时间吸附/化学吸附到衬底的整个表面上，并在其上形成化合物层。

图 3 图示了示例性处理室 200 的示意性部分横截面，该处理室能够利用循环层沉积、原子层沉积、数字化学气相沉积和快速化学气相沉积技术来形成阻挡层。术语“循环层沉积”、“原子层沉积”、“数字化学气相沉积”和“快速化学气相沉积”这里可互相交换地使用，指气相沉积技术，通过该技术两种或多种化合物被按顺序引入处理室的反应区内，并在衬底表面上沉积出薄层材料。这种处理室 200 可从位于加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得，其简短说明如下。更详细的说明可在 2001 年 12 月 21 日提交的题为“Gas Delivery Apparatus and Method For Atomic Layer Deposition”的共同受让的美国专利申请 No. 10/032,284 中找到，作为参考资料这里引用了其内容。

处理室 200 可被集成进集成处理平台内，例如也可从应用材料公司获得的 Endura™ 平台。Endura™ 平台的细节在 1999 年 11 月 30 日提交的题为“Integrated Modular Processing Platform”的共同受让的美国专利申请 No. 09/451,628 中有描述，作为参考资料这里引用了其内容。

参照图 3，室 200 包括室体 202 和设置在其内的衬底支架 212，室体 202 具有在其侧壁 204 中形成的条阀 208。衬底支架 212 安装在提升电机 214 上，来升高和降低衬底支架 212 及设置在其上的衬底 210。衬底支架 212 也可包括在处理过程中用来将衬底 210 固定在衬底支架 212 上的真空吸盘、静电吸盘、或夹持环。而且，可利用嵌入的加热元件，例如电阻加热器来加热衬底支架 212，或可利用例如设置在衬底支架 212 上的加热灯的辐射热来加热衬底支架 212。清洗环 222 可设置在衬底支架 212 上，从而限定出清洗通道 224，其提供清洗气以防止在衬底 210 的周边部分上的沉积。

输气装置 230 设置在室体 202 的上部，用来向室 200 提供气，例如处理气和/或清洗气。真空装置 278 与抽吸通道 279 相连，用来抽空室 200 中的气体，并帮助维持室 200 的抽吸区 266 内所期望的压力或所期望的压力

范围。

输气装置 230 包括室盖 232，其具有在其中间部分内形成的膨胀通道 234。室盖 232 还包括从膨胀通道 234 延伸到室盖 232 的周边部分的底面 260。底面 260 的大小和形状可充分地覆盖设置在衬底支架 212 上的衬底 210。膨胀通道 234 的内径从上部 237 向邻近室盖 232 的底面 260 的下部 235 逐渐增加。随着气体流过膨胀通道 234，由于气体的膨胀，通过它流动的气体速度会减小。减小的气速降低了吹走吸附在衬底 210 的表面的反应物的可能性。

输气装置 230 还包括至少两个具有一个或多个端口的高速启动阀 242。至少一个阀 242 是每种反应性化合物专用的。例如，第一阀是含难熔金属的化合物专用的，例如钽和钛，而第二阀是含氮化合物专用的。如果希望三元材料，则第三阀是另一种化合物专用的。例如，如果硅化物是所期望的，则另一种化合物可以是含硅的化合物。

阀 242 可以是任意能够精确并重复地将短脉冲的化合物输入室体 202 内的阀。在某些情况下，阀 242 的开/关循环周期或脉冲可约为 100 毫秒或更短。阀 242 可由系统计算机直接控制，例如大型机，或由面向特定的室/应用的专用控制器来控制，例如在 2001 年 3 月 7 日提交的题为“Valve Control System For ALD Chamber”的共同待审的美国专利申请 No. 09/800,881 中详细描述的可编程逻辑计算机 (PLC)，作为参考资料这里引用了其内容。例如，阀 242 可以是电控 (EC) 阀，如日本 Fujikin 公司市售的部件号为 FR-21-6.35 UGF-APD 的阀。

为方便控制并自动操作整个装置，集成处理装置可包括含有中央处理单元 (CPU) 142、存储器 144 和支持电路 146 的控制器 140。CPU 142 可以是一种任意形式的计算机处理器，其用在工业环境中来控制各种传动和压力。存储器 144 与 CPU 142 连接，可以是一种或多种容易获得的存储器，例如随机访问存储器 (RAM)、只读存储器 (ROM)、软盘、硬盘、或任意其他形式的数字存储器、本地或远程存储器。软件指令和数据可被编码，并存储在存储器 144 内，用来指示 CPU 142。支持电路 146 也与 CPU 142 连接，用来以传统方式支持处理器 142。支持电路 146 可包括

缓存、电源、时钟电路、输入/输出电路、子系统等。

在具体实施例中，通过向衬底表面循环地引入 PDMAT 和氨而形成 TaN 阻挡层。为开始 TaN 层的循环沉积，例如氩气的载气/惰性气体被引入处理室 200 内以稳定其压力和温度。在沉积过程中允许载气连续地流动，使得仅有氩气在每种化合物的脉冲输入之间流动。在室内温度和压力已分别稳定在约 200°C-300°C 和约 1 Torr-5 Torr 之后，由气源 238 以约 100 sccm-400 sccm 的流速，脉冲时间约为 0.6 秒或更短来提供 PDMAT 的第一脉冲输入。然后由气源 239 以约 200 sccm-600 sccm 的流速，脉冲时间约为 0.6 秒或更短来提供氨的脉冲输入。

PDMAT 和氨的脉冲输入之间可暂停约 1.0 秒或更短，优选暂停约 0.5 秒或更短，更优选暂停约 0.1 秒或更短。在各个方面，脉冲输入之间的时间减少至少提供了更高的处理量。结果，脉冲输入氨之后也暂停约 1.0 秒或更短，约 0.5 秒或更短，或者约 0.1 秒或更短。气源 240 通过各个阀 242 连续地提供在约 100 sccm-1000 sccm 之间流动的氩气，例如约 100 sccm-400 sccm。一方面，当氨的脉冲进入时，PDMAT 的脉冲可能仍在室内。一般，载气和/或抽吸排空的持续时间应足够长以防止在反应区中 PDMAT 和氨的脉冲混合在一起。

室压约 1.0-5.0 Torr 时，加热器的温度维持在约 100°C-300°C。优选地，沉积温度在约 200°C-250°C 之间。由 PDMAT 的脉冲输入、暂停、氨的脉冲输入和暂停组成的每个循环周期提供了每循环厚度在约 0.3 Å-1.0 Å 之间的钽氮化物层。可重复这个交替的顺序，直至达到所期望的厚度，即少于约 20 Å，例如约 10 Å。因此，该沉积方法需要 10-70 个循环周期，更具体地是 20-30 个循环周期。

另一方面，通过提供一个或多个含难熔金属的化合物的脉冲输入、一个或多个含氮化合物的脉冲输入及一个或多个含硅化合物的脉冲输入，沉积出厚度小于约 20 Å（例如 10 Å）的三元阻挡层。调节每次脉冲以提供所期望的组成、含硅量、厚度、密度和难熔金属-硅的氮化物层的阶梯覆盖（step coverage）。这里所用的“三元阻挡层”指包括三种主要元素的组合物的材料，例如钛、氮和硅。示例性的“三元阻挡层”也可包括钽、氮

和硅。

在上述相同的工艺条件下，按顺序进行每次脉冲输入，并伴随有单独的载气/惰性气体流。单独的载气/惰性气体流可在每次反应性化合物的脉冲输入之间脉冲地引入，或者可在整个沉积工艺过程中连续地引入。

优选地，三元阻挡层含有钛硅氮化物。在这个实施例中，每个循环周期包括含钛化合物的脉冲输入、暂停、含硅化合物的脉冲输入、暂停、含氮化合物的脉冲输入和暂停。示例性的含钛化合物包括四（二甲基氨基）钛（TDMAT）、四（乙基甲基氨基）钛（TEMAT）、四（二乙基氨基）钛（TDEAT）、四氯化钛（ $TiCl_4$ ）、四碘化钛（ $TiI_4$ ）、四溴化钛（ $TiBr_4$ ）和其他钛的卤化物。示例性的含硅化合物包括硅烷、乙硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、氯代硅烷（ $SiH_3Cl$ ）、二氯代硅烷（ $SiH_2Cl_2$ ）和三氯代硅烷（ $SiHCl_3$ ）。示例性的含氮化合物包括：氨、胼；甲基胼；二甲基胼；t-丁基胼；苯胼；偶氮基异丁烷；叠氮基乙烷；其衍生物；及其组合。

为开始  $Ti_xSi_yN$  层的循环沉积，将氩气引入处理室 200 来稳定其中的压力和温度。这种单独的氩气流在整个沉积工艺过程中连续地流动，使得在每种化合物的脉冲输入之间仅有氩气流动。单独的氩气流以约 100 sccm-1000 sccm 流动，例如在约 100 sccm-400 sccm 之间。一方面，在室内温度和压力已分别稳定在约 250°C 和约 2 Torr 之后，以约 10 sccm-1000 sccm 的流速，脉冲时间约为 0.6 秒或更短来提供 TDMAT 的脉冲输入。然后以约 5 sccm-500 sccm 的流速，脉冲时间约为 1 秒或更短来提供硅烷的脉冲输入。然后以约 100 sccm-5000 sccm 的流速，脉冲时间约为 0.6 秒或更短来提供氨的脉冲输入。

TDMAT 和硅烷的脉冲输入之间可暂停约 1.0 秒或更短，优选暂停约 0.5 秒或更短，更优选暂停约 0.1 秒或更短。硅烷和氨的脉冲输入之间可暂停约 1.0 秒或更短，优选暂停约 0.5 秒或更短，更优选暂停约 0.1 秒或更短。脉冲输入氨之后也暂停约 1.0 秒或更短，约 0.5 秒或更短，或者约 0.1 秒或更短。一方面，当硅烷的脉冲进入时，TDMAT 的脉冲可能仍在室内，且当氨的脉冲进入时，硅烷的脉冲可能仍在室内。

室压约 1.0-5.0 Torr 下，加热器的温度维持在约 100°C-300°C。由 TDMAT 的脉冲输入、暂停、硅烷的脉冲输入、暂停、氨的脉冲输入和暂停组成的每个循环周期提供了每循环厚度在约 0.3 Å-1.0 Å 之间的钛硅氮化物层。可重复这个交替的工艺顺序，直至达到所期望的厚度，即少于约 20 Å，例如约 10 Å。因此，该沉积方法需要 10-70 个循环周期。

另一方面，厚度约为 20 Å 或更少，例如约 10 Å 的 α 相钽 (α-Ta) 层可沉积在至少一部分已先沉积的二元层 (TaN) 或三元层 (TiSiN) 上。可利用传统技术，例如 PVD 和 CVD 来沉积 α-Ta 层，以形成双层叠层。例如，双层叠层可包括通过上述循环层沉积而沉积的 TaN 部分，和通过高密等离子物理气相沉积 (HDP-PVD) 而沉积的 α-Ta 部分。相对于 β 相钽，由于 α 相钽的电阻较低，所以 α 相是优选的。

进一步说明，叠层的 α-Ta 部分可利用离子化金属等离子 (IMP) 室沉积，例如可从加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得的 Vectra™ 室。IMP 室包括目标材料、线圈和偏置衬底支架部件，并也可被集成进也可从应用材料公司获得的 Endura™ 平台内。约 0.5 kW-5 kW 的功率应用在目标材料上，约 0.5 kW-3 kW 的功率应用在线圈上。频率约 13.56 MHz，约 200 W-500 W 的功率还应用在衬底支架部件以使衬底偏置。氩气以约 35 sccm-85 sccm 的速率流进室内，并以约 5 sccm-100 sccm 的速率向室内加入氮气。室压通常在约 5 mTorr-100 mTorr 之间，而室温在约 20°C-300°C 之间。

上述阻挡层膜可从后沉积处理工艺中受益，例如等离子处理工艺或化学处理工艺。等离子处理工艺可降低电阻，提高产率。典型的等离子处理可包括氩等离子、氮等离子、或氮和氢等离子。等离子处理可在发生阻挡层沉积的同一沉积室中或不同的室中进行。如果等离子处理在同一室中发生，则等离子体可以是原位等离子体或由远程等离子源发送的等离子体，例如远程感应耦合源或微波源。

虽然不希望被理论所限，但我们相信例如氮化钽膜的等离子处理通过喷溅出氮而降低了一个或多个亚层的氮含量，从而降低了电阻率。例如，我们认为相对于非等离子处理过的氮化钽层，等离子处理使得氮化钽层含



有更多的钽。换句话说，利用等离子处理工艺，1:1 的 Ta: N 膜可转变为 2:1 的 Ta: N 膜。可获得对于 0.004 微米（40 埃）厚的膜，其层电阻约等于 1200 微欧姆厘米或更低的氮化钽膜。

因此，其他非化学反应性气体可用来从阻挡层物理地置换氮，例如氖气（Ne）、氙气（Xe）、氦气（He）和氢气（H<sub>2</sub>）。一般地，为了优先喷射出 N，更希望等离子气体原子或分子的原子质量接近 N 的原子质量，而不是接近 Ta。但是，如果特定气体优先进行反应来去除 N，而留下 Ta 时，则可利用化学反应工艺过程。

化学处理工艺过程也能降低电阻，提高产率。典型的化学处理可包括暴露于铝化合物或硅化合物。这些化合物可包括但不限于 DMAH、TMA、硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和其他有机硅烷化合物。化学处理通常在约 1 Torr-10 Torr 的压力下、约 200°C-400°C 的温度下进行。化学处理之后，已观察到根据上述方法沉积的氮化钽膜相对于未进行化学处理的膜，其去湿能力得以改善。

后续沉积处理工艺过程可在形成阻挡层之后进行。或者，该处理可在各个单层的沉积之间进行，或在每个循环周期的沉积之间进行。例如，处理工艺过程可在每形成约 0.003-0.005 微米（30-50 埃）的层之后进行，或在约每 7-10 个循环周期后进行。

而且，在沉积阻挡层 130 之前，可清洗已图案化的或蚀刻过的衬底介电层 112 来去除表面的自然氧化物或其他污染物。例如，在远程等离子源（例如可从位于加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得的反应预清洗室）内，反应性气体被激发成等离子体。通过将远程等离子源连接到金属 CVD 或 PVD 室，也可在这些室内完成预清洗。或者，具有输气装置的金属沉积室可改为通过现有的气体入口（例如位于衬底上方的气体分配喷头）来传送预清洗气体等离子体。

一方面，反应预清洗工艺过程形成来自一种或多种反应性气体的等离子体的自由基，例如氙气、氦气、氢气、氮气、含氟化合物及其组合。例如，反应性气体可包括四氟化碳（CF<sub>4</sub>）和氧气（O<sub>2</sub>）的混合物，或氦气（He）和三氟化氮（NF<sub>3</sub>）的混合物。更优选地，反应性气体是氦气和三

氟化氮的混合物。

氩气等离子处理之后，室压增加到约 140 mTorr，基本由氢气和氦气组成的处理气体被引入处理区。优选地，这种处理气体包括约 5%的氢气和约 95%的氦气。通过应用约 50 瓦-500 瓦的功率来产生氢等离子体。将氢等离子体维持约 10 秒-300 秒。

再参照图 2C，可利用高密等离子物理气相沉积（HDP-PVD）来沉积晶种层 140，以能实现较好的保形覆盖。HDP-PVD 室的一个实例是可从加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得的自离子化等离子 SIP™ 室，可将其集成进从应用材料公司获得的 Endura™ 平台。当然，也可利用其他技术，例如物理气相沉积、化学气相沉积、无电镀和电镀。

典型的 SIP™ 室包括目标材料、线圈和偏置衬底支架部件。为形成铜晶种层，约 0.5 kW-5 kW 的功率应用在目标材料上，约 0.5 kW-3 kW 的功率应用在线圈上。并应用频率约 13.56 MHz 下约 200 W-500 W 的功率来偏置衬底。氩气以约 35 sccm-85 sccm 的速率流进室内，并以约 5 sccm-100 sccm 的速率向室内加入氮气。室压通常在约 5 mTorr-100 mTorr 之间。

或者，可通过任意合适技术，例如物理气相沉积、化学气相沉积、无电沉积或其组合技术，来沉积含有铜合金的晶种层 140。优选地，铜合金晶种层 140 含有铝，且是利用上述 PVD 技术沉积的。在沉积过程中，处理室的压力维持在约 0.1 mtorr-10 mtorr 之间。目标材料包括铜和原子重量百分比在约 2-10 之间的铝。目标材料可以是在约 5 kW-100 kW 的功率下直流偏置的。支架可以是在约 10 W-1000 W 的功率下射频偏置的。铜合金晶种层 140 的沉积厚度至少约 5 Å，且在约 5 Å-500 Å 之间。

参照图 2D，可利用化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、电镀或其组合来形成金属层 142。例如，由含有二甲基氢化铝（DMAH）和氢气（H<sub>2</sub>）或氩气（Ar）的气体混合物或其他含 DMAH 的混合物的反应可沉积铝（Al）层，由含有 Cu<sup>+2</sup>(hfac)<sub>2</sub>（六氟乙酰丙酮铜）、Cu<sup>+2</sup>(fod)<sub>2</sub>（七氟二甲基辛二烯炔铜）、Cu<sup>+1</sup>hfac TMVS（六氟乙酰丙酮铜三甲基烯基硅烷）或其组合的气体混合物可沉积 CVD 铜层，并且由含有六氟化钨（WF<sub>6</sub>）和还原气体的气体混合物可沉积 CVD 钨层。由

铜目标材料、铝目标材料或钨目标材料可沉积 PVD 层。

而且，金属层 142 可以是难熔金属化合物，包括但不限于钛 (Ti)、钨 (W)、钽 (Ta)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钼 (Mo)、铌 (Nb)、钒 (V) 和铬 (Cr) 等。通常，难熔金属与反应组分结合，例如氯 (Cl) 或氟 (F)，并与另一种气体一起提供以形成难熔金属化合物。例如，四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ )、六氟化钨 ( $\text{WF}_6$ )、五氯化钽 ( $\text{TaCl}_5$ )、四氯化锆 ( $\text{ZrCl}_4$ )、四氯化铪 ( $\text{HfCl}_4$ )、五氯化钼 ( $\text{MoCl}_5$ )、五氯化铌 ( $\text{NbCl}_5$ )、五氯化钒 ( $\text{VCl}_5$ ) 或四氯化铬 ( $\text{CrCl}_4$ ) 可作为含难熔金属的化合物气体。

优选地，金属层 142 是铜，在电镀单元内形成，例如可从加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得的 Electra™ Cu ECP 装置。Electra™ Cu ECP 装置也可集成进也可从应用材料公司获得的 Endura™ 平台。

在题为“Electro-deposition Chemistry”的共同受让的美国专利 No. 6,113,771 中描述了铜电解质溶液和铜电镀技术，作为参考文献这里引用了其内容。一般地，电镀浴的铜浓度大于约 0.7 M，硫酸铜浓度约为 0.85，pH 值约为 1.75。电镀浴也可包含各种本领域公知的添加剂。浴温在约 15 °C-25 °C 之间。偏压在约 -15 伏到 15 伏之间。一方面，正偏压在约 0.1 伏到 10 伏之间，而负偏压在约 -0.1 到 -10 伏之间。

可选地，金属层 142 沉积之后，可进行热退火工艺过程，使晶片处于约 100 °C-400 °C 温度下约 10 分钟到 1 小时，优选约 30 分钟。以约 100 sccm-10000 sccm 的速率引入例如氦气、氢气、氮气或其混合物的载气/清洗气。室压维持在约 2 Torr-10 Torr 之间。射频功率在约 13.56 MHz 的频率下约为 200 W-1000 W，且衬底间距优选在约 300 密尔-800 密尔之间。

沉积之后，可对所得结构的顶部进行平坦化。可用化学机械抛光 (CMP) 装置，例如可从加利福尼亚的圣克拉拉的应用材料公司获得的 Mirra™ 装置。可选地，在上述后续层的沉积之间可对结构的中间表面进行平坦化。

图 4 是示例性多室处理装置 600 的示意性俯视图，其适于用来进行以上公开的沉积序列。这种处理装置 600 可以是加利福尼亚的圣克拉拉的应用

用材料公司市售的 Endura™ 装置。在 1993 年 2 月 16 日授权的题为 “Stage Vacuum Wafer Processing System and Method” 的美国专利 No. 5,186,718 中公开了类似的多室处理装置，作为参考文献这里引用了其内容。

装置 600 一般包括用来将衬底送入装置 600 和从装置 600 中取出衬底的负荷固定室 602、604。通常，由于装置 600 处于真空条件下，所以负荷固定室 602、604 可将引入装置 600 内的衬底“吸出”（pump down）。第一机械手 610 可在负荷固定室 602、604 与第一套一个或多个衬底处理室 612、614、616、618（所图示的有四个）之间传送衬底。每个处理室 612、614、616、618 可配备成能进行许多衬底处理操作，例如循环层沉积、化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、蚀刻、预清洗、脱气、定位和其他衬底工艺过程。第一机械手 610 还能将衬底传递到一个或多个传送室 622、624，并从传送室中取出衬底。

传送室 622、624 在允许将衬底在装置 600 内传递的同时，并被用来维持超高真空状态。第二机械手 630 可在传送室 622、624 与第二套一个或多个衬底处理室 632、634、636、638 之间传送衬底。类似于处理室 612、614、616、618，处理室 632、634、636、638 可配备成能进行多种不同衬底处理操作，例如循环层沉积、化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、蚀刻、预清洗、脱气、定位。衬底处理室 612、614、616、618、632、634、636、638 中的任一个如果对于装置 600 进行的具体工艺过程是不需要的，都可从装置 600 中除去。

在一种结构方案中，每个处理室 632 和 638 可以是适于沉积晶种层的物理气相沉积室、化学气相沉积室或循环沉积室；每个处理室 634 和 636 可以是适于沉积阻挡层的循环沉积室、化学气相沉积室或物理气相沉积室；每个处理室 612 和 614 可以是适于沉积介电层的物理气相沉积室、化学气相沉积室或循环沉积室；并且每个处理室 616 和 618 可以是配备成能够为互连构造蚀刻孔或开口的蚀刻室。装置 600 的这种具体结构方案是用来说明本发明，并非用来限制本发明的范围。

我们相信厚度大于约 20 埃的难熔金属氮化物层将终止下层金属互连的生长模式。厚度大于或等于约 20 埃的难熔金属氮化物层将建立其自身

独特的生长模式，这种模式将被更高层的互连首先采用，直至更高层的互连达到特定厚度并建立其自身的模式，从而形成不同的晶体结构。这种现象发生是因为：在初始沉积阶段，后续沉积的层的生长模式通常类似于其底层的生长模式，但是一旦后续层达到特定厚度，则所述后续层将呈现其自身的内在模式。

例如氮化钽自然趋向于形成厚度不小于 20 埃的无定形结构。在厚度小于约 20 埃时，TaN 类似其底层的生长模式。因此，后续铜互连层令人惊讶地穿过阻挡层而生长，所述阻挡层是根据本发明的方法沉积的，呈现类似于底层铜互连的生长模式。换句话说，厚度小于或等于约 20 埃的 TaN 阻挡层使得铜粒能够较好地生长，使得铜粒能够穿过 TaN 阻挡层延伸生长，或简单地说，就是铜在氮化钽阻挡层上呈现出外延生长。

图 5 是构造 300 的透射电子显微镜 (TEM) 图像，构造 300 具有根据上述沉积技术而在其内沉积的氮化钽阻挡层 310。构造 300 的高宽比为 5:1，并在 200 mm 的晶片上形成。阻挡层 310 由氮化钽组成，并是在 250 °C、2 Torr 下沉积出的。每个循环周期持续约 2 秒，并进行了 30 个循环周期。氮化钽阻挡层 310 的厚度约为 15 埃。如所示的，阻挡层 310 是保形的 (conformal)，表明在整个构造 300 中阶梯覆盖较好。

图 6 是表示多层互连结构 400 的部分横截面的 TEM 图像。多层互连结构 400 包括下层铜互连 405、氮化钽阻挡层 410 和上层铜互连 420。下层铜互连 405 的铜粒生长穿过阻挡层 410，延伸进上层铜互连 420 内，从而表明氮化钽阻挡层 410 的外延生长。阻挡层 410 由氮化钽组成，并是在 250 °C、2 Torr 下沉积出的。每个循环周期持续约 2 秒，并进行了 30 个循环周期。阻挡层 410 的厚度约为 10 埃，这个厚度足以抑制铜迁移进介电层内。

利用 TEM 仪器测量参照图 3 和 4 所示和描述的阻挡层 310 和 410。应该理解，这种测量技术及任意其他用来测量沉积层厚度的技术都存在边缘误差。因此，这里所提供的厚度是近似的，且是根据目前已知的最好技术来量化的，但并非意在限制本发明的范围。

下面的实例意在提供本发明的一个实施例的非限制性说明。

## 实例：

利用循环沉积在下层铜层上沉积出厚约为 20 Å 的 TaN 层。通过物理气相沉积在 TaN 层上沉积出厚约为 100 Å 的铜合金晶种层。铜合金晶种层含有浓度约为 2.0 个原子百分比的铝，并且是通过 PVD，利用由浓度约为 2.0 个原子百分比的铝组成的铜-铝目标材料而沉积出的。然后利用 ECP 沉积本体铜层来填满构造。接着在氮气 (N<sub>2</sub>) 和氢气 (H<sub>2</sub>) 的环境中，约 380°C 的温度下将衬底热退火约 15 分钟。

构造总电阻显著降低，上层铜层令人惊讶地呈现出类似于下层铜层的晶粒生长。与 50 Å 的 PVD Ta 相比较，TaN 层的阻挡性能呈现出更长的无故障工作时间 (TTF)。另外，TaN 层表现出更低的接触电阻和紧密的扩散分布。TaN 层还呈现出优异的形态学特性，包括光滑的表面形态和针孔自由表面。

此外，根据这里所描述的 PDMAT 和氨工艺过程沉积的 TaN 膜表现出不同寻常的膜均匀性。膜厚度与沉积循环次数成线性比例，从而保证了精确的厚度控制。并发现在 200 mm 的衬底上，对于 10 埃，厚度均匀性是 1.8%；对于 100 埃，厚度均匀性是 2.1%。沉积膜呈现出非同寻常的保形覆盖，至少在某些结果中接近 100%。

最后，铜合金晶种层表现出对 TaN 层优异的粘合/润湿性能。

(PVD) 铜晶种层在沉积的阻挡层上呈现出优选的 {111} 取向。{111} 晶体取向是优选的，这是因为这种取向提供了较大的晶粒尺寸，并由于更大的晶粒尺寸从而呈现出较好的电迁移电阻。

虽然前述部分涉及本发明的实施例，但在不偏离本发明的基本范围以及由所附的权利要求所确定的范围的情况下，可设计本发明的其他进一步实施例。

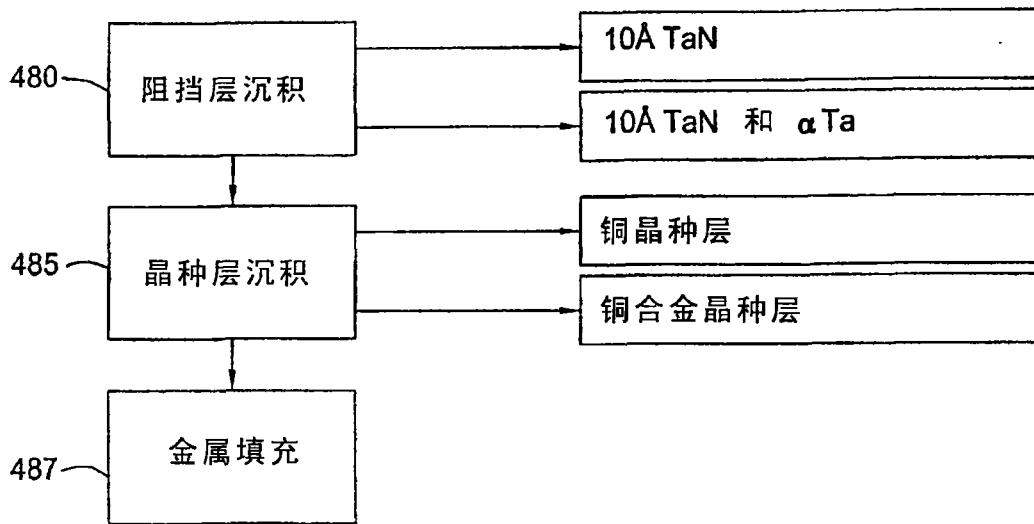


图1

图2A

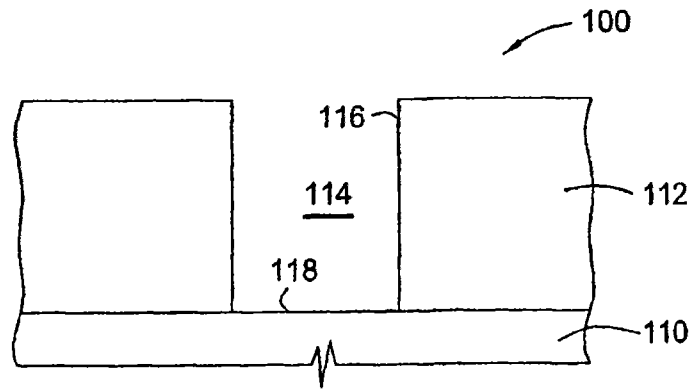


图2B

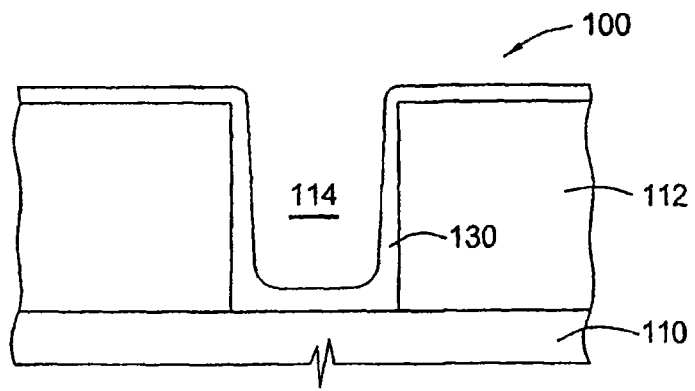


图2C

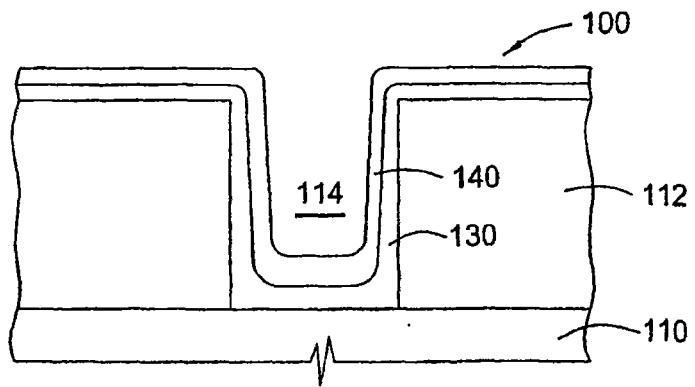
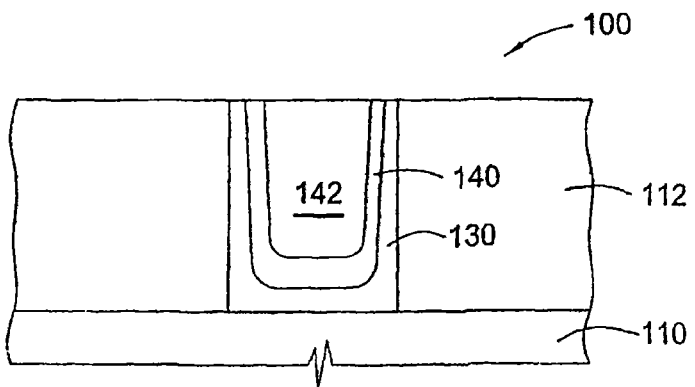


图2D





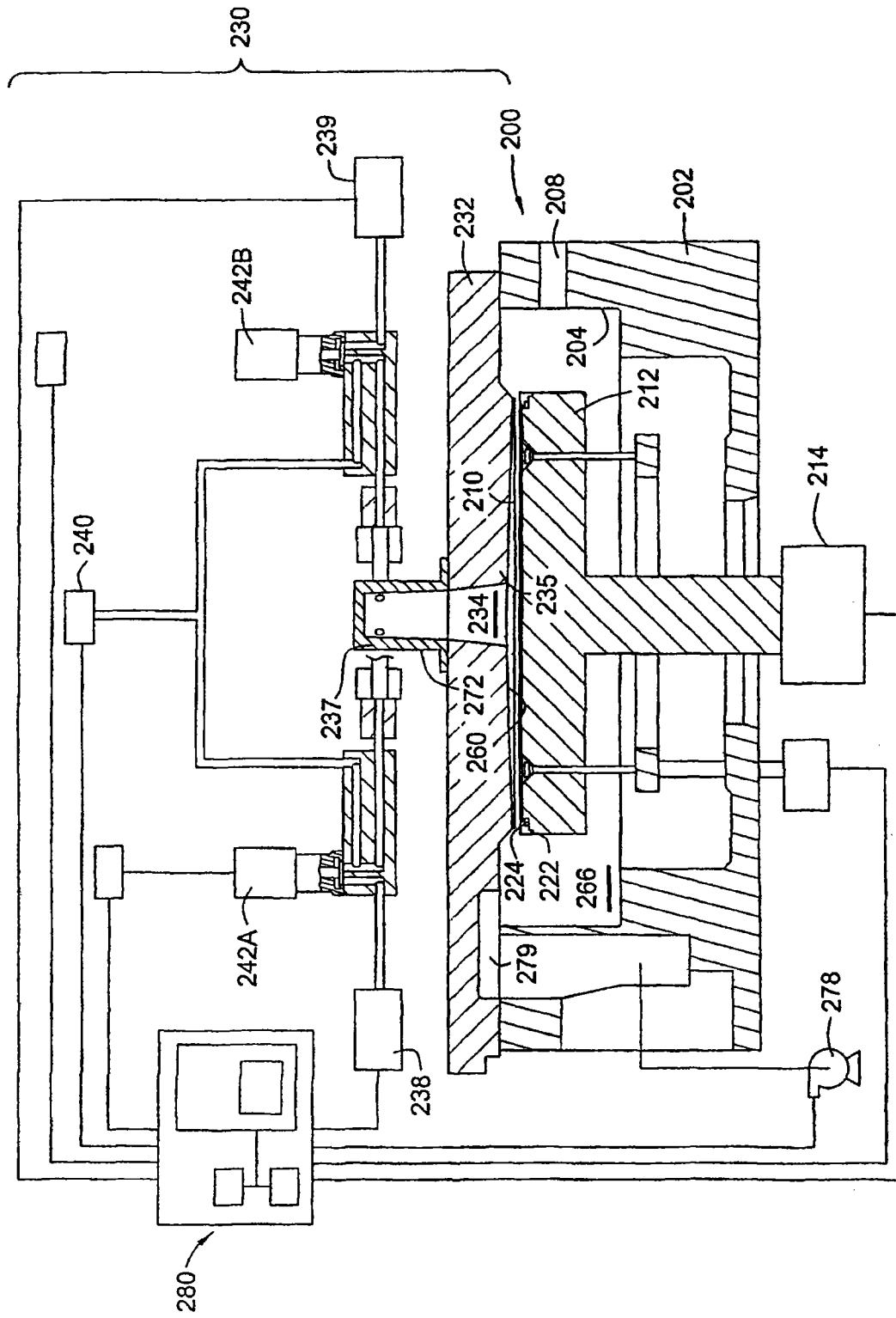


图3

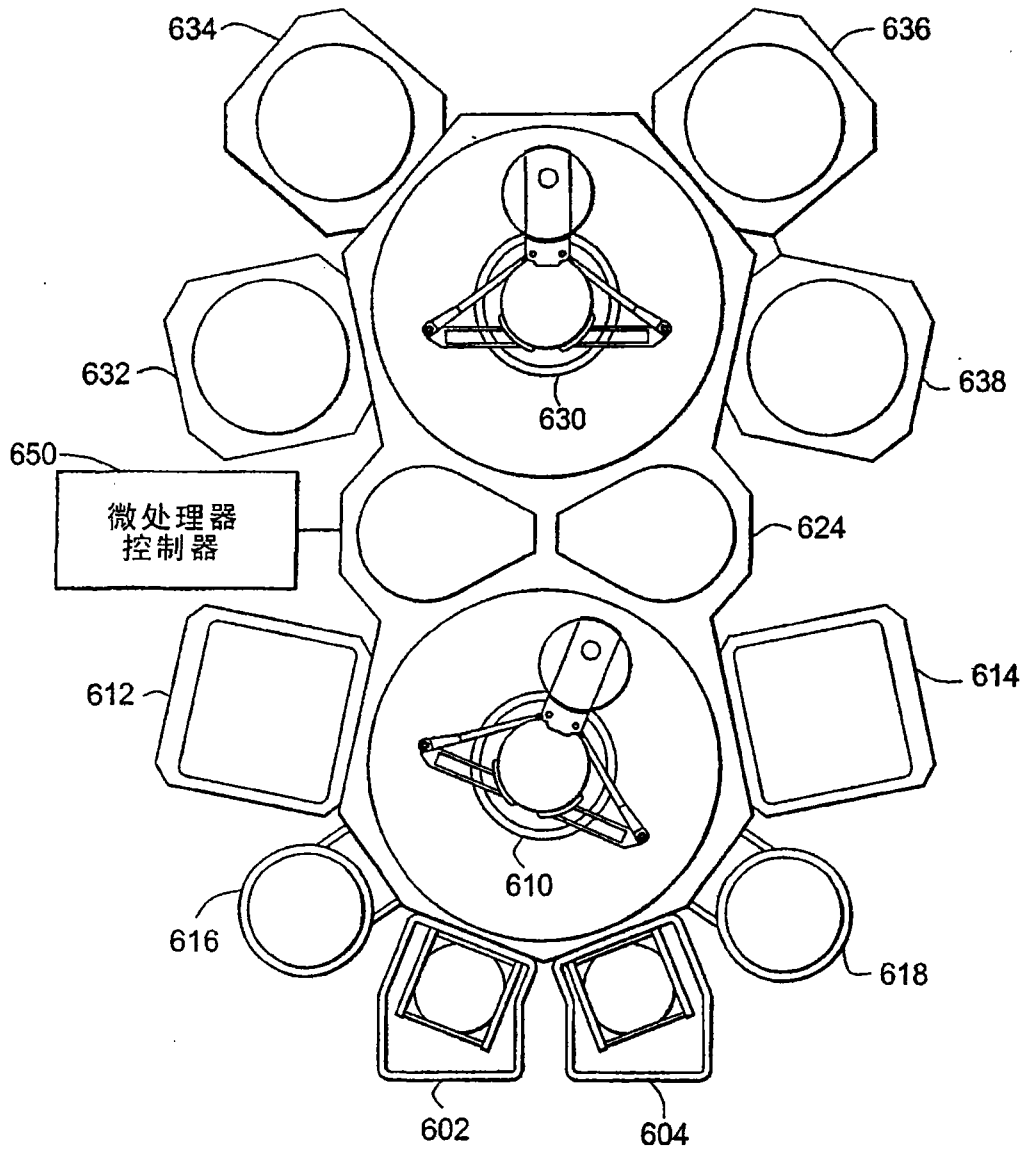


图4

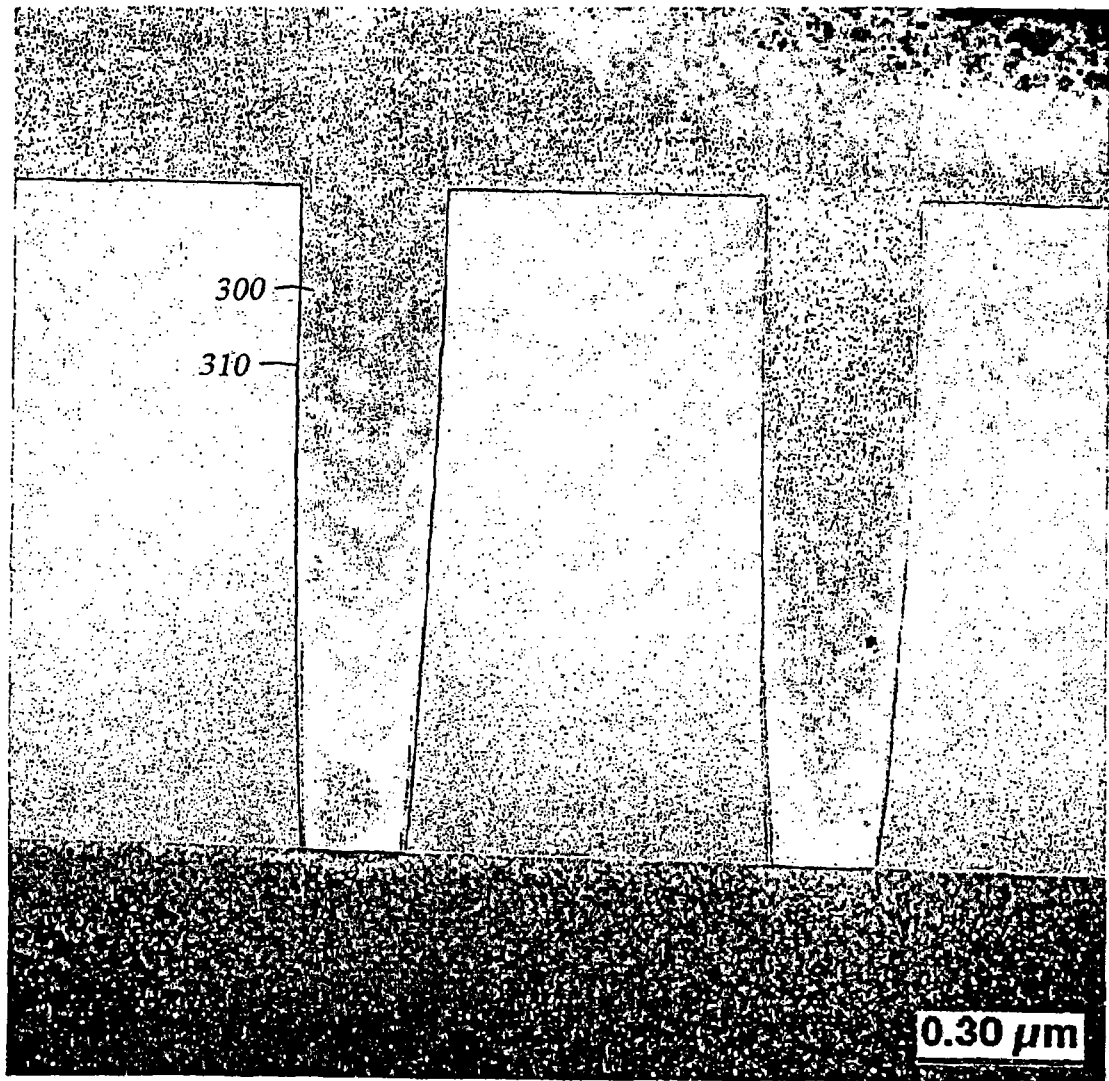


图5

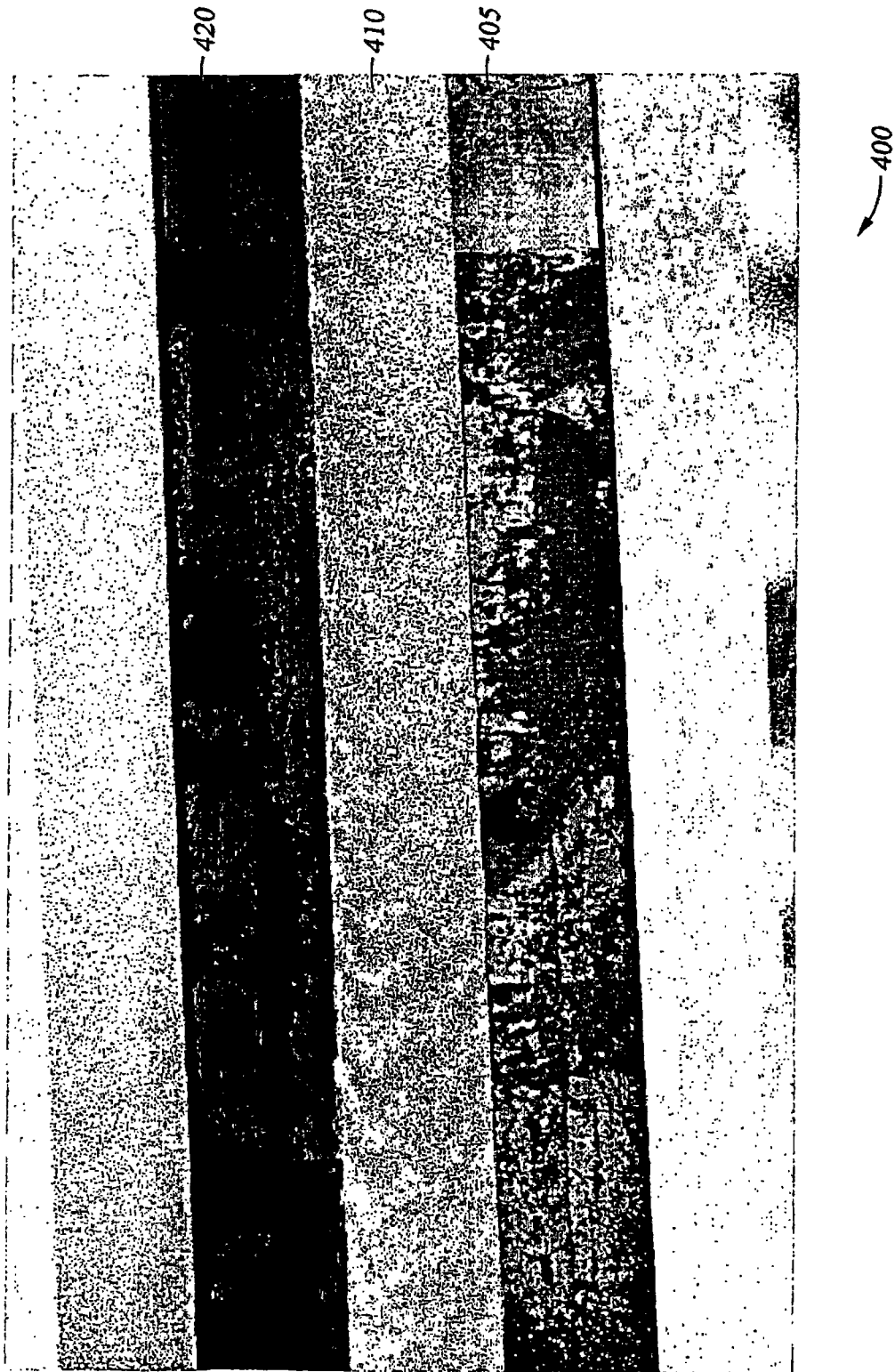


图6