

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 14 日 (14.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/230100 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 21/768 (2006.01) **H01L 23/538** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/129331

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 2 日 (02.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310516214.3 2023年5月9日 (09.05.2023) CN

(71) 申请人: 北京超弦存储器研究院
(**BEIJING SUPERSTRING ACADEMY OF MEMORY TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。

(72) 发明人: 栾庆洁 (**LUAN, Qingjie**); 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。项金娟 (**XIANG, Jinjuan**); 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。袁鹏 (**YUAN, Peng**); 中国

北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。焦正赢 (**JIAO, Zhengying**); 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。王桂磊 (**WANG, Guilei**); 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。赵超 (**ZHAO, Chao**); 中国北京市大兴区北京经济技术开发区科创十街18号院11号楼四层401室, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 华进联合专利商标代理有限公司 (**ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE**); 中国广东省广州市天河区珠江东路6号4501房(部位: 自编01-03和08-12单元)(仅限办公用途), Guangdong 510623 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

(54) **Title:** MANUFACTURING METHOD FOR METAL INTERCONNECT STRUCTURE, METAL INTERCONNECT STRUCTURE, AND SEMICONDUCTOR ASSEMBLY

(54) 发明名称: 金属互连结构的制备方法、金属互连结构及半导体组件

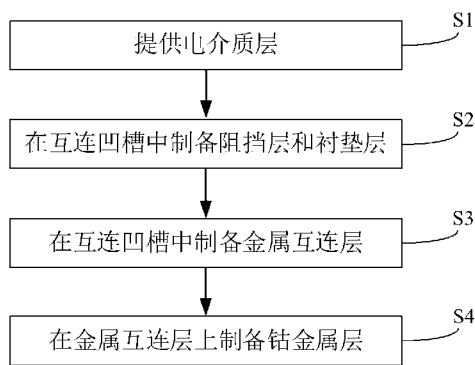


图 1

(57) **Abstract:** The present application relates to a manufacturing method for a metal interconnect structure, a metal interconnect structure, and a semiconductor assembly. The manufacturing method for a metal interconnect structure comprises the following steps: providing a dielectric layer (110), the dielectric layer (110) being internally provided with an interconnect groove (111); manufacturing a metal interconnect layer (150) in the interconnect groove (111); and manufacturing a cobalt metal layer (160) on the metal interconnect layer (150) by means of an atomic layer deposition method by using raw materials comprising a cobalt organic compound.

(57) **摘要:** 本申请涉及一种金属互连结构的制备方法、金属互连结构及半导体组件。该金属互连结构的制备方法包括如下步骤: 提供电介质层(110), 电介质层(110)中具有互连凹槽(111); 在互连凹槽(111)中制备金属互连层(150); 以及, 采用包括钴有机化合物的原料, 通过原子层沉积法在金属互连层(150)上制备钴金属层(160)。

- S1 Provide a dielectric layer
S2 Manufacture a barrier layer and a liner layer in an interconnect groove
S3 Manufacture a metal interconnect layer in the interconnect groove
S4 Manufacture a cobalt metal layer on the metal interconnect layer

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

金属互连结构的制备方法、金属互连结构及半导体组件

相关申请

本公开实施例要求 2023 年 5 月 9 日申请的，申请号为 CN202310516214.3，名称为“金属互连结构的制备方法、金属互连结构及半导体组件”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本公开涉及金属互连技术领域，尤其涉及一种金属互连结构的制备方法、金属互连结构及半导体组件。

背景技术

金属互连结构是半导体器件中的一种常见结构，金属互连结构通常包括介质层和被介质层隔开的互连线，互连线通常用于在多个器件之间实现电连接，为了提高互连线的导电性，互连线的材料通常为金属，例如铜。金属的原子容易扩散至介质层中，这可能会导致器件失效，因此金属互连结构通常还会在介质层与互连线之间引入阻挡层。

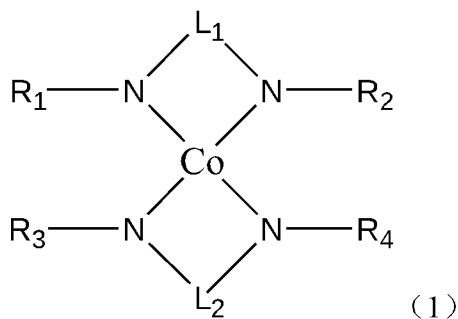
目前通常采用化学气相沉积法制备钴膜作为阻挡层材料。然而，随着集成电路制造工艺的不断发展，半导体器件的关键尺寸也在不断缩小，钴膜制备的可控程度以及薄膜质量也逐渐难以满足半导体器件的需要。

发明内容

根据本公开的一些实施例，提供了一种金属互连结构的制备方法，其包括如下步骤：
提供电介质层，所述电介质层中具有互连凹槽；
在所述互连凹槽中制备金属互连层；以及，

采用包括钴有机化合物的原料，通过原子层沉积法在所述金属互连层上制备钴金属层，在所述钴有机化合物中，钴原子与四个氮原子以单键键合，四个所述氮原子两两成对，每对所述氮原子之间以有机基团相连接。

在本公开的一些实施例中，所述钴有机化合物具有如通式（1）所示的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自取代或未取代的 C1~C20 的烷基、取代或未取代的 C2~C20 的烯基、取代或未取代的 C2~C20 的炔基、取代或未取代的 C3~C20 的环烷基；

L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 C1~C20 的亚烷基、取代或未取代的 C2~C20 的亚烯基、取代或未取代的 C2~C20 的亚炔基；

且当 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 和 L_2 的基团存在取代时，取代基包括 R_5 ， R_5 每次出现，独立地选自烷基、卤原子、C1~C10 的烷氧基、C1~C10 的卤代烷基、C1~C10 的卤代烷氧基或 C6~C20 的芳基。

在本公开的一些实施例中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

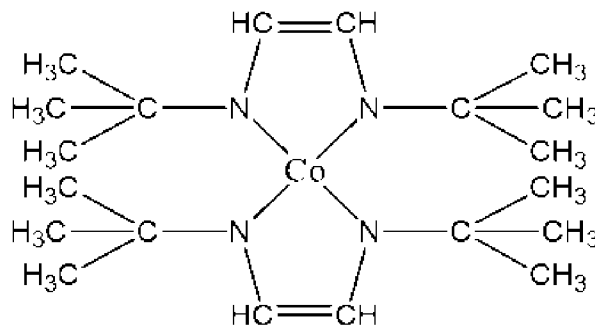
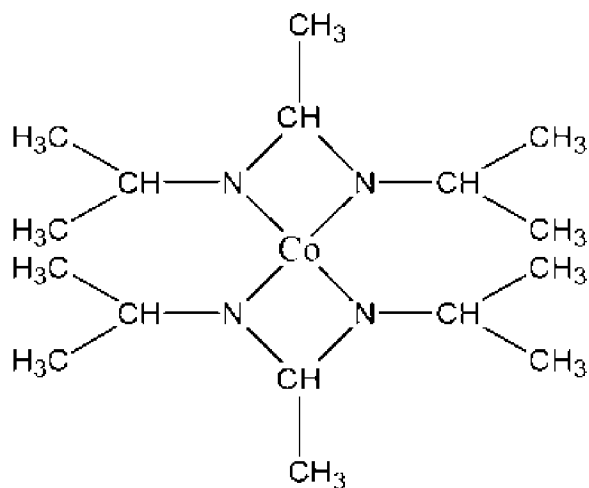
在本公开的一些实施例中， L_1 和 L_2 各自独立地选自亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙烯基或乙炔基。

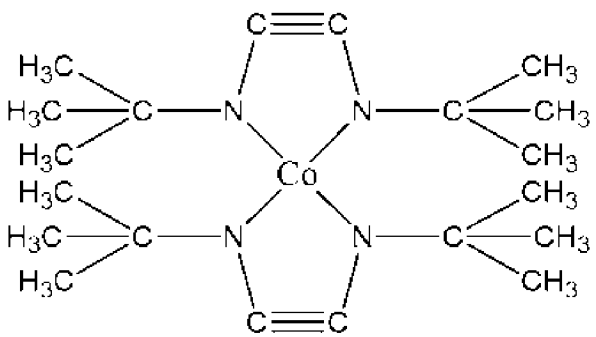
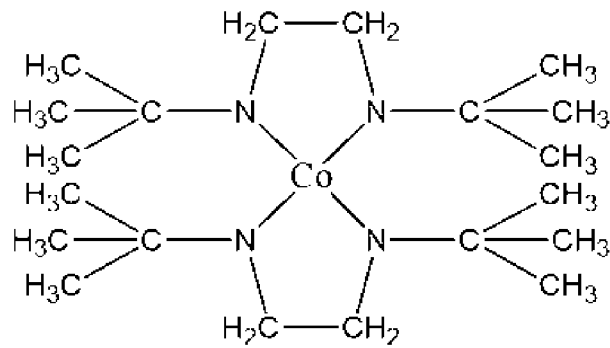
在本公开的一些实施例中， R_1 和 R_2 为相同的基团。

在本公开的一些实施例中， R_3 和 R_4 为相同的基团。

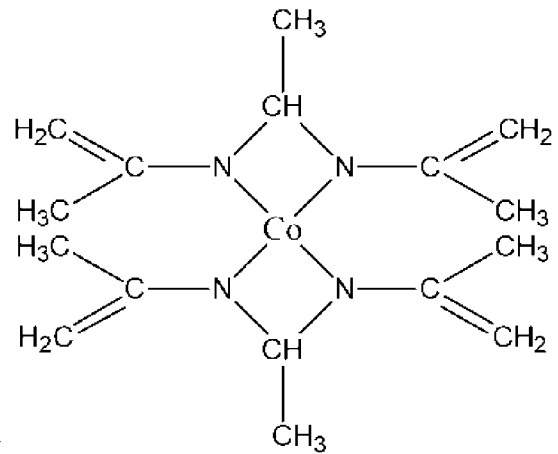
在本公开的一些实施例中， L_1 和 L_2 为相同的基团。

在本公开的一些实施例中，所述钴有机化合物选自如下结构之一：





和



在本公开的一些实施例中，在制备所述钴金属层的步骤中，所述原料还包括能够与所述钴有机化合物反应的反应物料，所述反应物料包括叔丁基胺和二乙胺中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，在沉积所述钴金属层的过程中，控制沉积过程的反应温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

在本公开的一些实施例中，沉积钴金属层的过程包括一个或多个沉积循环，每一个沉积循环包括通入钴有机化合物、吹扫钴有机化合物、通入反应物料以及吹扫反应物料，其中，通入钴有机化合物的持续时间为 $1\text{s}\sim 30\text{s}$ ，吹扫钴有机化合物的持续时间为 $1\text{s}\sim 30\text{s}$ ，通入反应物料的持续时间为 $1\text{s}\sim 30\text{s}$ ，吹扫反应物料的持续时间为 $1\text{s}\sim 30\text{s}$ 。

在本公开的一些实施例中，在沉积钴金属层的过程中，控制沉积循环的数量 ≤ 300 。

在本公开的一些实施例中，沉积钴金属层的过程在还原性气体的氛围中进行。

在本公开的一些实施例中，在沉积钴金属层之后，还包括采用还原性气体或等离子体处理所述钴金属层。

在本公开的一些实施例中，所述电介质层的材料选自二氧化硅、硅基聚合物材料和碳掺杂氧化硅中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，所述金属互连层的材料选自铂、钴、铜和钌中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，在所述互连凹槽中制备金属互连层之前，还包括：

制备覆盖所述互连凹槽槽壁的阻挡层；

在所述阻挡层上制备衬垫层，所述金属互连层制备于所述衬垫层上。

进一步地，本公开还提供了一种金属互连结构，所述金属互连结构包括：电介质层、金属互连层和钴金属层；所述电介质层中具有互连凹槽，所述金属互连层位于所述互连凹槽中，所述钴金属层设置于所述金属互连层上，所述钴金属层通过原子层沉积法在所述金属互连层上制备。

在本公开的一些实施例中，在制备所述钴金属层的步骤中，所述原料还包括能够与所述钴有机化合物反应的反应物料，所述反应物料包括叔丁基胺和二乙胺中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，在所述原料中，在沉积所述钴金属层的过程中，控制沉积过程的反应温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

在本公开的一些实施例中，所述钴金属层的厚度 $\leq 30\text{nm}$ ，且所述钴金属层的表面的粗糙度 $\leq 2\text{nm}$ 。

在本公开的一些实施例中，所述钴金属层中钴原子的占比 $\geq 90\%$ 。

在本公开的一些实施例中，所述电介质层的材料选自二氧化硅、硅基聚合物材料和碳掺杂氧化硅中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，所述金属互连层的材料选自铂、钴、铜和钌中的一种或多种。

在本公开的一些实施例中，所述金属互连结构还包括设置于所述金属互连层与所述电介质层之间的阻挡层、衬垫层和金属种子层，所述阻挡层、所述衬垫层和所述金属种子层自所述电介质层至所述金属互连层的方向依次叠置。

进一步地，本公开还提供了一种半导体组件，所述半导体组件包括如上述任意实施例所述的金属互连结构以及多个半导体器件，多个所述半导体器件之间通过所述金属互连结构电连接。

在本公开的一些实施例中，所述半导体组件为存储器。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本公开的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他实施例的附图。

图 1 为本公开的一种金属互连结构的制备方法的步骤示意图；

图 2 为本公开提供的电介质层的结构示意图；

图 3 为在图 2 所示结构的基础上制备阻挡层的结构示意图；

图 4 为在图 3 所示结构的基础上制备衬垫层的结构示意图；

图 5 为在图 4 所示结构的基础上制备金属种子层和金属互连层的结构示意图；

图 6 为在图 5 所示结构的基础上进行平坦化处理后的结构示意图；

图 7 为在图 6 所示结构的基础上制备钴金属层的结构示意图；

其中，各附图标记及其含义如下：

110、电介质层；111、互连凹槽；120、阻挡层；130、衬垫层；140、金属种子层；150、金属互连层；160、钴金属层。

具体实施方式

为了便于理解本公开，下面将参照相关附图对本公开进行更全面的描述。附图中给出了本公开的首选实施例。但是，本公开可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本公开的公开内容更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本公开的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本公开的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本公开。本文所使用的术语“及 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

空间关系术语例如“在...下”、“在...下面”、“下面的”、“在...之下”、“在...之上”、“上面的”等，在这里可为了方便描述而被使用从而描述图中所示的一个元件或特征与其它元件或特征的关系。应当明白，除了图中所示的取向以外，空间关系术语意图还包括使用和操作中的器件的不同取向。例如，如果附图中的器件翻转，然后，描述为“在其它元件下面”或“在其之下”或“在其下”元件或特征将取向为在其它元件或特征“上”。因此，示例性术语“在...下面”和“在...下”可包括上和下两个取向。器件可以另外地取向(旋转 90 度或其它取向)并且在此使用的空间描述语相应地被解释。

在此使用的术语的目的仅在于描述具体实施例并且不作为本公开的限制。在此使用时，单数形式的“一”、“一个”和“所述/该”也意图包括复数形式，除非上下文清楚指出另外的方式。还应明白术语“组成”和/或“包括”，当在该说明书中使用时，确定所述特征、整数、步骤、操作、元件和/或部件的存在，但不排除一个或更多其它的特征、整数、步骤、操作、元件、部件和/或组的存在或添加。在此使用时，术语“和/或”包括相关所列项目的任何及所有组合。

在本文中，以开放式描述的技术方案中，可以包括包含所列举技术特征的开放式技术方案，也可以包括所列举特征组成的封闭式技术方案。

在本文中，烷基指的是包含伯（正）碳原子、仲碳原子、叔碳原子、季碳原子或其组合的、具有一个键合位点的饱和烃基。烷基可以认为是对应的烷烃中少去一个氢原子并对应产生一个键合位点的烃基。包含该术语的短语，例如“C1~C20 的烷基”是烷基部分包含 1~20 个碳原子。合适的示例包括但不限于：甲基（ $-\text{CH}_3$ ）、乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、1-丙基（正丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、2-丙基（异丙基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、1-丁基（正丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、2-甲基-1-丙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、2-丁基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、1,1-二甲基乙基（叔丁基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ）、1-戊基（正戊基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、2-戊基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、3-戊基（ $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ）、2-甲基-2-丁基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、3-甲基-2-丁基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、3-甲基-1-丁基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、2-甲基-1-丁基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、1-己基（正己基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、2-己基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、3-己基（ $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ）、2-甲基-2-戊基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、3-甲基-2-戊基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、4-甲基-2-戊基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、3-甲基-3-戊基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ）、2-甲基-3-戊基（ $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、2,3-二甲基-2-丁基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）、3,3-二甲基-2-丁基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ）和辛基（ $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ）。

在本文中，亚烷基指的是具有两个键合位点的饱和烃基。亚烷基可以认为是对应的烷烃中少去两个氢原子并对应产生两个键合位点的烃基。包含该术语的短语，例如“C1~C20 的亚烷基”是亚烷基部分包含 1~20 个碳原子。亚烷基可以是在上述烷基的基础上少去一个氢原子并在对应位置形成键合位点的基团。合适的示例包括但不限于：亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）、亚乙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）和 1,2-亚乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）。

在本文中，烯基也可以称作烯羟基，指的是包含具有一个或多个碳碳双键的、且具有一个键合位点的不饱和烃基。烯基可以认为是对应的烯烃中少去一个氢原子并对应产生一个键合位点的烃基。包含该短语的术语，例如“C1~C20 的烯基”是烯基部分包含 1~20 个碳原子。烯基可以是在上述烷基的基础上少去两个氢原子并使得两个碳原子之间形成双键的烃基。合适的示例包括但不限于：乙烯基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）和烯丙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）。

在本文中，亚烯基指的是具有一个或多个碳碳双键的、且具有两个键合位点的不饱和烃基。亚烯基可以认为是对应的烯烃中少去两个氢原子并对应产生两个键合位点的烃基。包含该术语的短语，例如“C1~C20 的亚烯基”是亚烯基部分包含 1~20 个碳原子。亚烯基可以是在上述烯基的基础上少去一个氢原子并在对应位置形成键合位点的基团。合适的示例包括但不限于：1,2-亚乙烯基（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）和 1-甲基-1,2-亚乙烯基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ ）。

在本文中，炔基也可以称作炔烃基，指的是包含具有一个或多个碳碳三键的、且具有一个键合位点的不饱和烃基。炔基可以认为是对应的炔烃中少去一个氢原子并对应产生一个键合位点的烃基。包含该短语的术语，例如“C1~C20 的炔基”是炔基部分包含 1~20 个碳原子。炔基可以是在上述烷基的基础上少去四个氢原子并使得两个碳原子之间形成三键的烃基。合适的示例包括但不限于：乙炔基（ $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ）和炔丙基（ $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ）。

在本文中，亚炔基指的是具有一个或多个碳碳三键的、且具有两个键合位点的不饱和烃基。亚炔基可以认为是对应的炔烃中少去两个氢原子并对应产生两个键合位点的烃基。包含该术语的短语，例如“C1~C20 的亚炔基”是亚炔基部分包含 1~20 个碳原子。亚炔基可以是在上述炔基的基础上少去一个氢原子并在对应位置形成键合位点的基团。合适的示例包括但不限于：亚乙炔基（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）和亚炔丙基（ $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ ）。

在本文中，“烷氧基”指的是连接有氧原子的烷基的基团，即如上所定义的烷基经由氧原子连接至母核的结构。“卤代烷氧基”指的是烷氧基中的烷基部分的氢原子由卤原子取代后形成的结构。

在本文中，“卤原子”是指 F、Cl、Br 或 I。

本公开提供了一种金属互连结构的制备方法，其包括如下步骤：

提供电介质层，电介质层中具有互连凹槽；

在互连凹槽中制备金属互连层；以及，

采用包括钴有机化合物的原料，通过原子层沉积法在金属互连层上制备钴金属层，在钴有机化合物中，钴原子与四个氮原子以单键键合，四个氮原子两两成对，每对氮原子之间以有机基团相连接。

其中，金属互连结构指的是同时与多个器件连接的、用于实现导电的结构。在目前的工艺中，金属互连结构通常包括电介质层以及制备于电介质层中的金属互连层。金属互连结构中还包括位于金属互连层上的钴金属层，钴前驱体可以用于制备该钴金属层。

对于制备钴金属层来说，要求钴金属层能够选择性地仅沉积在金属互连层上，而基本不沉积在电介质层上。而受限于具体的原料以及实际的制备工艺，传统技术中仅能够通过化学气相沉积法的方式实现选择性制备，并且一直未能实现通过原子层沉积法的方式进行钴的选择性制备。然而随着器件的关键尺寸的不断缩小，化学气相沉积法的可控性较差、钴薄膜的质量较差等问题都愈发突出。

可以理解，电介质层的材料应当为绝缘材料，通常为非金属的绝缘材料。

其中，具有上述结构的钴有机化合物能够选择性地吸附于不同材质的基底上。具体地，该钴有机化合物能够选择性地吸附于包括铜、钎和铂等在内的金属材料上，而难以吸附至

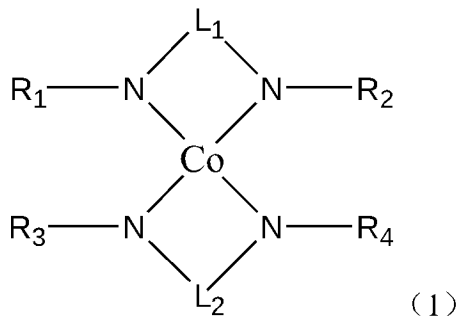
包括硅、二氧化硅和氮化硅在内的非金属的电介质材料上。原子层沉积法的制备工艺恰好需要前驱体材料先吸附至沉积基底上，因此采用该类钴有机化合物作为前驱体，能够使得钴膜选择性地形成于金属互连层上，而电介质层上基本不具有钴原子或难以形成钴膜。

于本公开提供的金属互连结构的制备方法中，采用包括钴有机化合物的原料，通过原子层沉积法在金属互连层上制备钴金属层，在该钴有机化合物中，钴原子与四个氮原子以单键键合，且四个氮原子两两成对，每对氮原子之间以有机基团相连接。具有上述结构的钴有机化合物能够作为原子层沉积法的反应原料，并且在原子层沉积的过程中，该钴有机化合物能够选择性地吸附于金属互连层上而基本不吸附于电介质层上，使得形成的钴膜也选择性地形成于金属互连层上。相较于传统技术，通过原子层沉积法的方式制备钴膜，能够有效提高钴膜的制备可控性以及薄膜质量。

可以理解，钴膜的制备可控性可以包括钴膜的最小厚度、表面粗糙度以及钴金属层中的钴原子占比等参数。通常，钴膜的制备可控性越高，有利于制备得到更薄的、表面粗糙度更低的和/或钴原子占比更高的钴膜。

可以理解，在采用该钴前驱体制备钴金属膜的过程中，通常还需要能够与该钴前驱体发生反应的反应物料。

进一步地，在该实施例的一些示例中，钴有机化合物具有如通式（1）所示的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自取代或未取代的 C1~C20 的烷基、取代或未取代的 C2~C20 的烯基、取代或未取代的 C2~C20 的炔基、取代或未取代的 C3~C20 的环烷基；

L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 C1~C20 的亚烷基、取代或未取代的 C2~C20 的亚烯基、取代或未取代的 C2~C20 的亚炔基；

且当 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 和 L_2 的基团存在取代时，取代基包括 R_5 ， R_5 每次出现，独立地选自烷基、卤原子、C1~C10 的烷氧基、C1~C10 的卤代烷基、C1~C10 的卤代烷氧基或 C6~C20 的芳基。

可以理解，式（1）所提供的钴有机化合物中，钴原子以单键与四个氮原子相键合，并

且，四个氮原子两两成对，一对的两个氮原子之间通过有机链段相连接，并且每个氮原子上还可以连接有取代基。

在该实施例的一些示例中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自独立地选自 C1~C10 的烷基、C2~C10 的烯基或 C2~C10 的炔基。进一步地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自独立地选自 C1~C5 的烷基、C2~C5 的烯基或 C2~C5 的炔基。通过选取碳原子数较少的基团，有助于使得钴有机化合物在制备过程中更易于气化并吸附至金属互连层上，提高钴金属层的均匀性和制造效率。

在该实施例的一些示例中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C3~C4 的烷基，例如正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。其中，正丙基的结构式为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，异丙基的结构式为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ，正丁基的结构式为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，异丁基的结构式为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，叔丁基的结构式为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

在该实施例的一些示例中， L_1 和 L_2 各自独立地选自 C1~C10 的亚烷基、C2~C10 的亚烯基或 C2~C10 的亚炔基。进一步地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自独立地选自 C1~C5 的亚烷基、C2~C5 的亚烯基或 C2~C5 的亚炔基。通过选取较短的链段，有助于提高该钴有机化合物的反应活性，提高钴金属层的均匀性和制造效率。

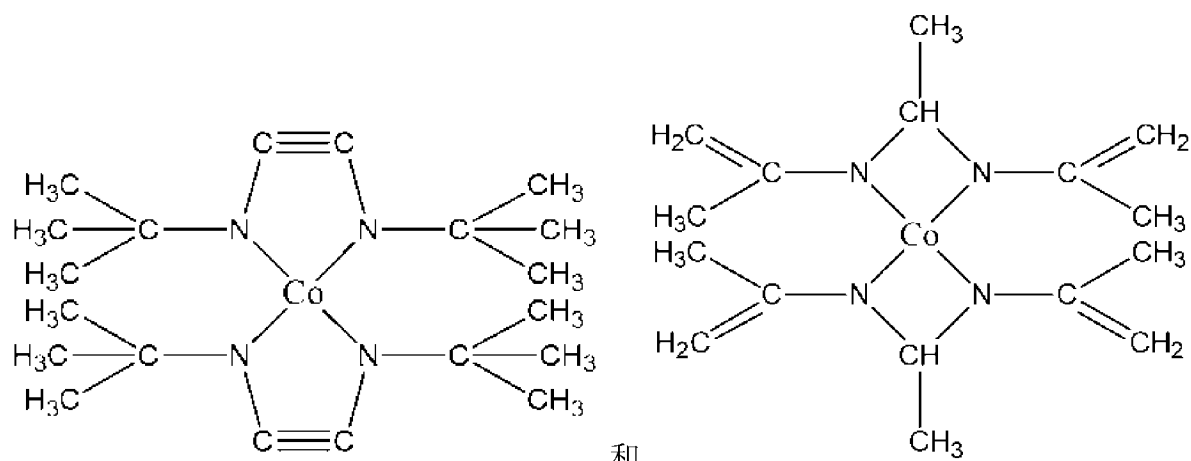
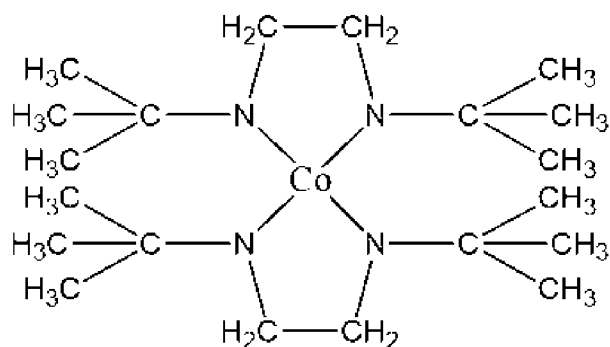
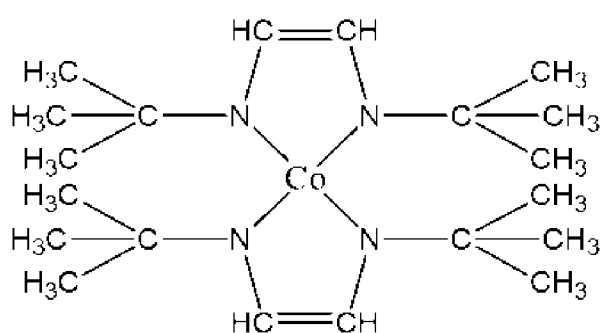
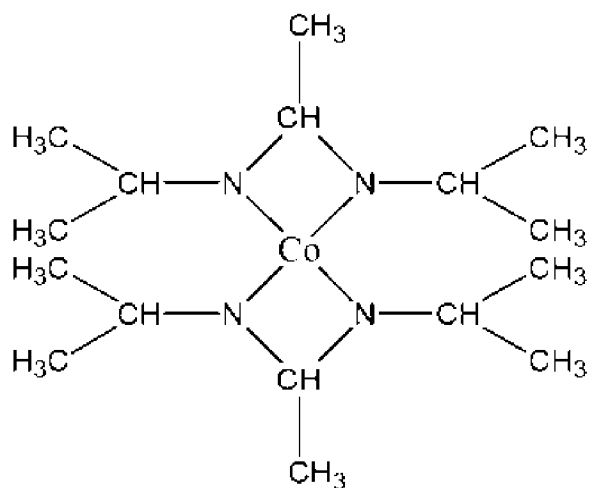
在该实施例的一些示例中， L_1 和 L_2 各自独立地选自 C1~C2 的亚烷基、C2 的亚烯基以及 C2 的亚炔基。例如， L_1 和 L_2 各自独立地选自亚甲基 ($-\text{CH}_2-$)、1,2-亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、1,1-亚乙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)、1,2-亚乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 或乙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)。

其中，通过如上基团的选取，能够使得该钴前驱体具有较高的反应活性，并且使得反应副产物较为容易被去除。

在该实施例的一些示例中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自相同的基团，例如 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 共同为异丙基或叔丁基。

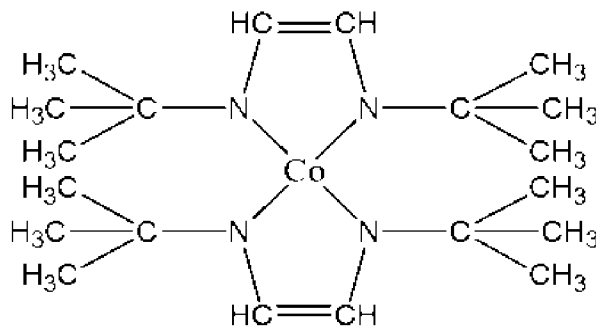
在该实施例的一些示例中， L_1 和 L_2 也选自相同的基团，例如 L_1 和 L_2 可以共同为 1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-亚乙烯基或亚乙炔基。

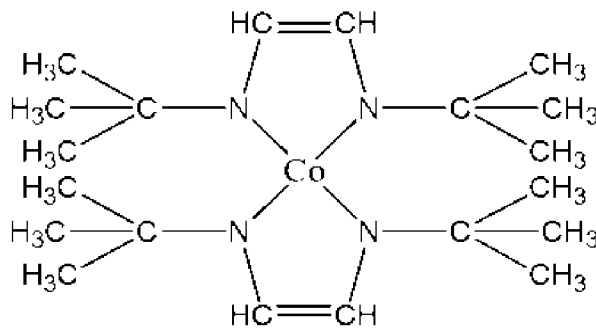
在该实施例的一些实例中，通式 (1) 选自如下结构之一：



其中，如上述结构式所示出的钴前驱体，特别适用于原子层沉积法，其能够在例如铂、铜和钌等金属基底上沉积形成钴原子含量超过 90% 的钴薄膜，而在例如硅和二氧化硅等基

底上不发生沉积。



其中，以结构式  为例，以结构式表示 L_1 和 L_2 均为 1,2-亚乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)。但得益于较为对称的结构，两对氮原子以及所连接的链段之间能够发生共轭并产生离域电子对，从而使得如上述式中的结构更为稳定。

在该实施例的一些示例中，该金属互连结构的制备过程包括如下步骤：

提供电介质层，电介质层中具有互连凹槽；

在互连凹槽中制备金属互连层；以及，

在金属互连层上制备钴金属层，制备所述钴金属层的步骤包括：采用包括所述钴前驱体的原料，通过原子层沉积法在所述金属互连层上沉积所述钴金属层。

本公开提供的钴前驱体可以作为原子层沉积法所需的钴原料，并且能够选择性地沉积于金属基底上而不沉积于介质层上。相较于传统的化学气相沉积法的制备方式，采用该钴前驱体以原子层沉积法的方式能够实现钴金属层的逐层制备，提高钴金属层在膜层厚度以及薄膜均匀性方面的可控性，并且还有利于获得质量更高的钴金属层，满足更小尺寸器件的需要。

为了便于理解上述钴前驱体在制备金属互连结构中的应用方式，本公开还提供了一种如图 1 所示的金属互连结构的制备方法的步骤示意图。参照图 1 所示，该金属互连结构的制备方法包括步骤 S1~步骤 S5。

步骤 S1，提供电介质层。

图 2 示出了本公开提供的电介质层 110 的结构示意图。参照图 2 所示，该电介质层 110 中设置有互连凹槽 111。

可以理解，该互连凹槽 111 用于供后续制备的金属互连层 150 填充。图 2 中示出的互连凹槽 111 呈多层阶梯状，但在实际的制备过程中，互连凹槽 111 也可以制备成其他形状，例如孔的截面可以呈梯形状、矩形状或不规则形状，只要能够填充制备金属互连层 150 即可。

在该实施例的一些示例中，电介质层 110 的材料可以是低介电常数材料（也称为 low-K 材料）。例如，电介质层 110 的材料的介电常数 ≤ 3.9 。进一步地，电介质层 110 的材料

的介电常数 ≤ 2.8 。通过选取介电常数更低的电介质层 110 材料，能够降低金属互连层 150 之间的寄生电容。

在该实施例的一些示例中，电介质层 110 的材料可以包括硅化合物。例如，电介质层 110 的材料可以选自二氧化硅、硅基聚合物材料、碳掺杂氧化硅和硅基气凝胶中的一种或多种。其中，硅基聚合物材料可以是例如 SiLK、HSQ (hydrogen silsesquioxane) 和 MSQ (methylsilsesquioxane) 中的一种或多种。碳掺杂氧化硅可以是例如 Black Diamond、Coral 和 Aurora 中的一种或多种。

在该实施例中，电介质层 110 的材料包括二氧化硅。

步骤 S2，在互连凹槽中制备阻挡层和衬垫层。

图 3 示出了在图 2 所示结构的基础上制备阻挡层 120 的结构示意图。参照图 3 所示，阻挡层 120 制备于互连凹槽 111 中，且覆盖互连凹槽 111 的槽壁。

其中，阻挡层 120 用于间隔电介质层 110 以及后续制备的金属互连层 150，阻挡金属互连层 150 中的金属原子向电介质中扩散。

在该实施例的一些示例中，阻挡层 120 的材料可以包括钽、氮化钽、钛、氮化钛和氮化钛硅中的一种或多种。在该实施例中，阻挡层 120 的材料可以包括氮化钽。

另外，在该实施例的一些示例中，阻挡层 120 也可以是多种材料形成的复合层，例如，阻挡层 120 可以是由钽层和氮化钽层叠置形成的复合层。

在该实施例的一些示例中，制备阻挡层 120 的方法可以是化学气相沉积法或原子层沉积法。

参照图 3 所示，在该实施例的一些示例中，在制备阻挡层 120 时，阻挡层 120 的材料也可以一并沉积于互连凹槽 111 之外的电介质层 110 表面。

阻挡层 120 的厚度可以根据实际需求进行限制。在该实施例的一些示例中，阻挡层 120 的厚度可以是 0.5nm~10nm。进一步地，阻挡层 120 的厚度可以是 0.5nm~5nm。更进一步地，阻挡层 120 的厚度可以是 0.5nm~3nm。

图 4 示出了在图 3 所示结构的基础上制备衬垫层 130 的结构示意图。参照图 4 所示，衬垫层 130 制备于互连凹槽 111 中，且层叠设置于阻挡层 120 的表面。

可以理解，衬垫层 130 也可以用于间隔电介质与后续制备的金属互连层 150。另外，衬垫层 130 还可以作为后续制备的种子层的形核基底，提高后续制备的层的均匀程度以及填充能力。

在该实施例的一些示例中，衬垫层 130 的材料可以是钴和钌中的一种或多种。

在该实施例的一些示例中，制备衬垫层 130 的方法可以是化学气相沉积法或原子层沉

积法。

在该实施例的一些示例中，衬垫层 130 的厚度可以是 1nm~10nm。进一步地，衬垫层 130 的厚度可以是 1nm~5nm。更进一步地，衬垫层 130 的厚度可以是 1nm~3nm。

在该实施例的一些示例中，衬垫层 130 的材料可以包括钴。可以理解，通过采用原子层沉积法的方式制备钴，能够提高衬垫层 130 的制备可控性，以获得厚度更薄且更为均匀地衬垫层 130。

在该实施例的一些示例中，当衬垫层 130 的材料为钴时，可以控制衬垫层 130 的厚度为 1nm~10nm。

在该实施例的一些示例中，在制备衬垫层 130 之前，还可以采用等离子体轰击阻挡层 120 表面，以清洁阻挡层 120 表面，降低衬垫层 130 的制备难度。

在该实施例的一些示例中，在制备衬垫层 130 时，衬垫层 130 的材料也可以一并沉积于互连凹槽 111 之外。

步骤 S3，在互连凹槽中制备金属互连层。

图 5 示出了在图 4 所示结构的基础上制备金属种子层 140 和金属互连层 150 的结构示意图。参照图 5 所示，金属种子层 140 层叠设置于衬垫层 130 上，金属互连层 150 制备于互连凹槽 111 中且层叠设置于衬垫层 130 上。

在该实施例的一些示例中，制备金属互连层 150 的方式可以选自电镀法。电镀法能够使得金属互连层 150 尽可能均匀且充分地填充于互连凹槽 111 中。

在该实施例的一些示例中，在制备金属互连层 150 之前，还包括在互连凹槽 111 中制备金属种子层 140 的步骤。金属种子层 140 可以用作为制备金属互连层 150 时的种子，以使得金属互连层 150 能够更为充分地填充于互连凹槽 111 中。

在该实施例的一些示例中，金属种子层 140 的制备方式可以选自物理气相沉积法。

在该实施例的一些示例中，金属种子层 140 的材料与金属互连层 150 的材料相同。

在该实施例的一些示例中，金属互连层 150 的材料可以选自铂、钴、铜和钨中的一种或多种。在该实施例中，金属互连层 150 的材料为铜。

可以理解，在实际的制备过程中，金属种子层 140 和金属互连层 150 的材料也可能会沉积于互连凹槽 111 之外。因此，在该实施例的一些示例中，在制备金属互连层 150 之后，还包括对电介质层 110 以及位于电介质层 110 上的结构进行平坦化处理的步骤，以去除位于互连凹槽 111 之外的金属互连层 150、金属种子层 140、衬垫层 130 和阻挡层 120 的材料。

图 6 示出了在图 5 所示结构的基础上进行平坦化处理后的结构示意图。参照图 6 所示，

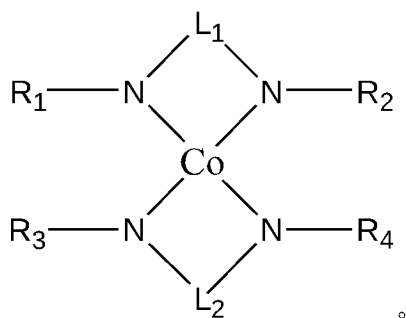
在该实施例的一些示例中,金属互连层 150 的顶面与电介质层 110 的槽口齐平。进一步地,金属种子层 140、衬垫层 130 和阻挡层 120 的顶面也均与电介质层 110 的槽口齐平。

在该实施例的一些示例中,平坦化处理的方式可以是化学机械抛光法 (Chemical Mechanical Polishing, CMP)。采用化学机械抛光法处理电介质层 110 及其表面上的层结构,能够使得处理后的电介质层 110 和金属互连层 150 尽可能平坦,便于后续的钴金属层 160 的制备。

步骤 S4, 在金属互连层上制备钴金属层。

图 7 示出了在图 6 所示结构的基础上制备钴金属层 160 的结构示意图。参照图 7 所示,钴金属层 160 层叠设置于金属互连层 150 上,并且介质层上不具有该钴金属层 160。

在该实施例中,钴金属层 160 可以采用钴有机化合物通过原子层沉积法的方式制备。该钴有机化合物的结构具有如下的通式:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 R_5 取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}2\sim\text{C}20$ 的烯基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}2\sim\text{C}20$ 的炔基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}20$ 的环烷基;

L_1 和 L_2 各自独立地选自 R_5 取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的亚烷基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}2\sim\text{C}20$ 的亚烯基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}2\sim\text{C}20$ 的亚炔基、 R_5 取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}20$ 的亚环烷基;

R_5 每次出现,各自独立地选自卤原子、 $\text{C}1\sim\text{C}10$ 的烷氧基、 $\text{C}1\sim\text{C}10$ 的卤代烷基、 $\text{C}1\sim\text{C}10$ 的卤代烷氧基或 $\text{C}6\sim\text{C}20$ 的芳基。

可以理解,在该钴有机化合物中钴原子以单键与四个氮原子相键合,并且,四个氮原子两两成对,一对的两个氮原子之间通过有机链段相连接,并且每个氮原子上还可以连接有取代基。

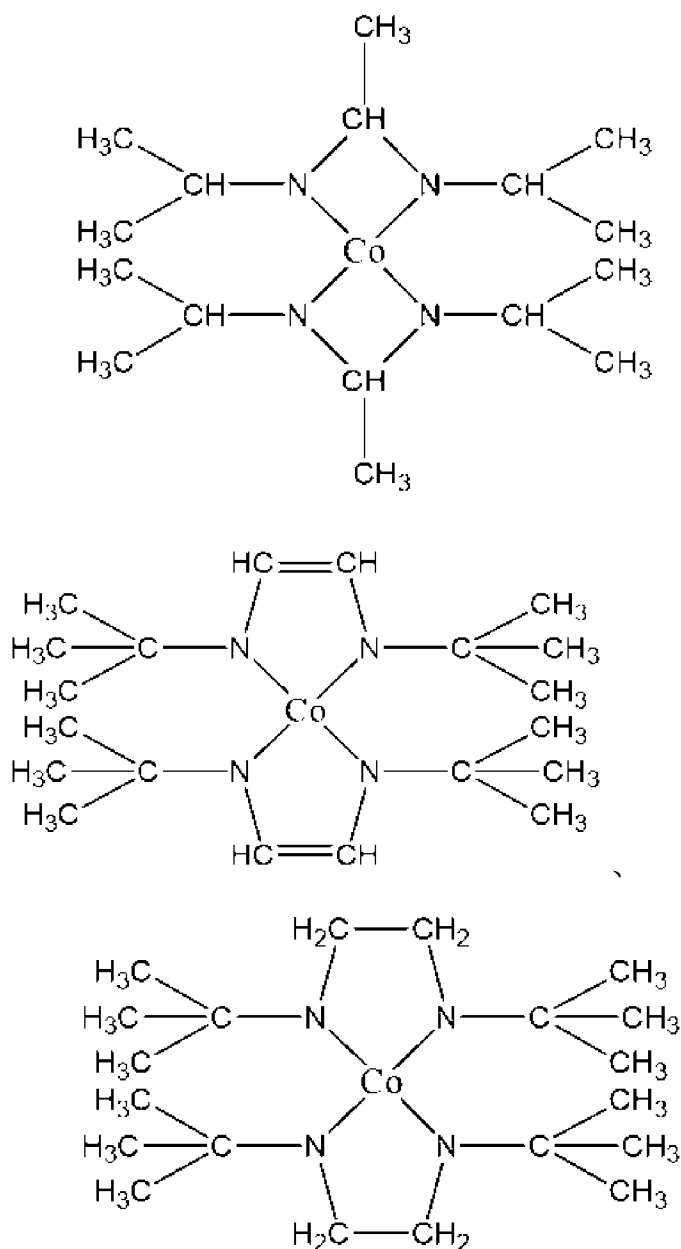
如式 (1) 所示的钴有机化合物能够作为制备钴金属的钴前驱体。例如,可以采用该钴有机化合物作为原子层沉积法中的原料,并在沉积过程中生成钴金属。特别的是,当该钴有机化合物在沉积反应中生成钴金属时,钴原子对于沉积基底具有较高的选择性,钴原子

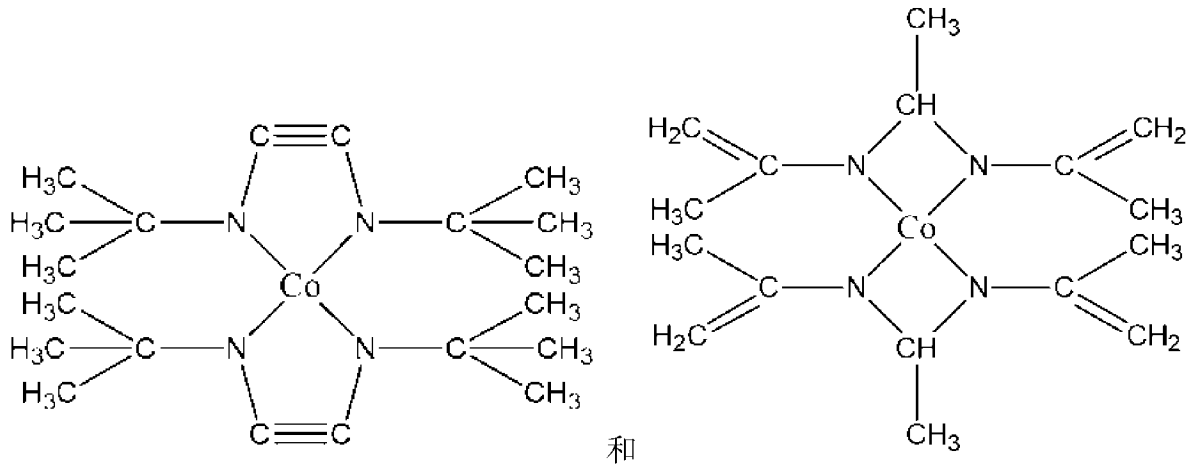
会沉积于例如铜、铂和钨等金属材料的表面，而不会沉积于例如硅和二氧化硅等一些非金属电介质材料的表面。由此，本公开想到了将该钴前驱体应用于制备金属互连结构中。钴金属通常在金属互连结构中作为阻挡金属原子扩散的阻挡材料，将该钴有机化合物应用于金属互连结构的制备中，能够利用钴有机化合物对于沉积基底的选择性，提高钴金属层在金属互连结构中的制备可控性。

在该实施例的一些示例中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自相同的基团，例如 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 共同为异丙基或叔丁基。

在该实施例的一些示例中， L_1 和 L_2 也选自相同的基团，例如 L_1 和 L_2 可以共同为 1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-亚乙烯基或亚乙炔基。

在该实施例的一些实例中，该钴前驱体选自如下结构之一：





具有上述结构的钴有机化合物特别适用于原子层沉积法，其能够选择性地在金属互连层 150 上沉积，并且形成钴原子含量超过 90% 的钴金属层 160，而在电介质层 110 上不发生沉积。并且，采用该钴有机化合物以原子层沉积法的方式能够实现钴金属层 160 的逐层制备，提高钴金属层 160 在膜层厚度以及薄膜均匀性方面的可控性，并且还有利于获得质量更高的钴金属层 160，满足更小尺寸器件的需要。

可以理解，原子层沉积法是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器并在沉积基体上化学吸附并反应而形成沉积膜的一种方法，因而原子层沉积法需要采用原料，该原料应当包括上述钴有机化合物。可以理解，在采用该钴有机化合物制备钴金属膜的过程中，通常还需要能够与该钴前驱体发生反应的反应物料。尽管该钴有机化合物能够选择性地吸附于金属互连层上，但若要制备更均匀、粗糙度更低以及钴原子占比更高的钴膜，还需要在钴有机化合物形成钴原子的过程中保证钴原子的均匀沉积，否则钴膜的质量仍然难以提升。

在该实施例的一些示例中，在制备钴金属层 160 的过程中，原料还包括能够与上述钴有机化合物反应的反应物料，该反应物料包括叔丁基胺($C(CH_3)_3NH_2$)和二乙胺($((CH_3CH_2)_2NH)$)中的一种或多种。通过该反应物料与上述钴有机化合物反应，更有利于钴原子的均匀沉积，以便于获得厚度更低、表面粗糙度更低以及钴原子占比更高的钴膜。

在该实施例的一些示例中，沉积钴金属层的过程包括一个或多个沉积循环，每一个沉积循环包括通入钴有机化合物、吹扫钴有机化合物、通入反应物料以及吹扫反应物料，其中，通入钴有机化合物的持续时间为 1s~30s，吹扫钴有机化合物的持续时间为 1s~30s，通入反应物料的持续时间为 1s~30s，吹扫反应物料的持续时间为 1s~30s。其中，可以采用保护性气体吹扫钴有机化合物和吹扫反应物料，保护性气体可以是氮气、氦气、氖气和氩气中的一种或多种。

可以理解，在一个沉积循环中，通入钴有机化合物的作用在于使得钴有机化合物吸附于待镀膜衬底的表面，吹扫钴有机化合物的作用在于去除反应腔室中多余的钴有机化合物，

而只保留吸附于待镀膜衬底表面的钴有机化合物。控制通入钴有机化合物的持续时间以及吹扫钴有机化合物的持续时间，能够尽可能控制钴有机化合物充分且选择性地附着于金属互连层 150 上。通入反应物料的作用在于与附着的钴有机化合物反应并生成钴金属原子，吹扫反应物料的作用则在于清洗反应腔室并为下一次沉积循环做准备。控制通入反应物料的时间而持续时间能够使得钴有机化合物充分反应以形成完整覆盖于金属互连层 150 上的钴金属层 160。

在该实施例的一些示例中，在沉积钴金属层 160 的过程中，沉积循环的数量 ≤ 300 。当沉积循环过多时，已经制备的钴金属层 160 的原子可能会逐渐向电介质层 110 表面扩散，并且电介质层 110 的表面状态也可能发生改变，进而导致钴在沉积过程中的选择性下降。因此通过控制沉积循环的数量 ≤ 300 ，能够尽可能确保钴金属层 160 不沉积于电介质层 110 表面。

在该实施例的一些示例中，在沉积钴金属层 160 的过程中，可以控制沉积循环的数量 ≤ 300 。进一步地，可以控制沉积循环的数量为 10~300。例如，沉积循环的数量可以是 10、30、50、100、150、200、250、300。沉积循环的数量也可以是上述数量之间的范围。

另外，可以理解，通过选取电介质层 110 的材料为硅基材料，也有利于在钴金属层 160 的制备过程中避免钴原子在电介质层 110 上的沉积。

在该实施例的一些示例中，在沉积钴金属层 160 的过程中，控制沉积过程的反应温度为 100℃~400℃。通过控制合适的反应温度，能够使得钴金属层 160 沉积得尽可能均匀，并且也有利于控制钴金属层 160 的沉积速率。

在该实施例的一些示例中，在沉积钴金属层 160 的过程中，控制钴金属层 160 的厚度为 1nm~30nm。

在该实施例的一些示例中，沉积钴金属层 160 的过程可以在还原性气体的氛围中进行，以保证钴金属层 160 的均匀性。可以理解，还原性气体有助于避免钴金属层 160 在制备过程中发生的氧化，并进而避免该钴有机化合物的选择性吸附和沉积导致的钴金属层 160 不均匀的问题。

在沉积钴金属层 160 之后，钴金属层 160 表面也可能产生少量氧化层。在该实施例的一些示例中，还包括去除钴金属层 160 表面的氧化层的步骤。

在该实施例的一些示例中，去除钴金属层 160 表面的自然氧化层方式可以是采用等离子体处理钴金属层 160 表面，也可以是采用还原性气体处理钴金属层 160 表面。其中，还原性气体可以是氢气。在采用还原性气体处理金属互连层 150 的过程中，还可以一并通过通入保护性气体，例如氮气。

在沉积钴金属层 160 之前，金属互连层 150 的表面可能存在少量自然氧化层，这可能会影响制备的钴金属层 160 的均匀性。因此，在该实施例的一些示例中，在制备钴金属层 160 之前，还包括去除金属互连层 150 表面的自然氧化层的步骤。

在该实施例的一些示例中，去除该金属互连层 150 表面的自然氧化层方式可以是采用等离子体处理金属互连层 150 表面，也可以是采用还原性气体处理金属互连层 150 表面。其中，还原性气体可以是氢气。在采用还原性气体处理金属互连层 150 的过程中，还可以一并通入保护性气体，例如氮气。

在该实施例的一些示例中，在沉积过程中，可以控制钴金属层的表面的粗糙度 $\leq 2\text{nm}$ 。其中，钴金属层表面的粗糙度定义为钴金属层的最高点与最低点之间的高度差，粗糙度可以通过原子力显微镜测试得到。

在该实施例的一些实例中，在沉积过程中，可以控制钴金属层的表面的粗糙度 $\leq 1\text{nm}$ 。进一步地，钴金属层的表面的粗糙度 $\leq 0.5\text{nm}$ 。

可以理解，尽管采用钴有机化合物制备钴金属层，但在实际的制备产物中，受到反应副产物或反应腔室等环境的影响，钴金属层并不一定仅包括钴原子，即钴金属层中钴原子的占比并不一定能够达到 100%。

通过选取合适的反应物料，该实施例所用的钴有机化合物能够制备得到较高钴原子占比的钴金属层。在该实施例的一些示例中，钴金属层中钴原子的占比 $\geq 90\%$ 。进一步地，钴金属层中钴原子的占比 $\geq 95\%$ 。更进一步地，钴金属层中钴原子的占比 $\geq 98\%$ 。

在该实施例的一些示例中，钴金属层 160 还可以层叠设置于金属种子层 140 和衬垫层 130 上。可以理解，这主要取决于钴原子是否能够沉积于金属种子层 140 和衬垫层 130 上，但这不影响钴金属层 160 的制备。

另外，在该实施例中，衬垫层 130 的材料包括钴，该步骤中制备的钴金属层 160 可以与衬垫层 130 相连接，钴金属层 160 与衬垫层 130 共同形成围绕金属互连层 150 的钴层，阻止金属互连层 150 的原子向四周电介质层 110 中扩散。

相较于传统的化学气相沉积法的制备方式，采用该钴有机化合物以原子层沉积法的方式能够实现钴金属层 160 的逐层制备，提高钴金属层 160 在膜层厚度以及薄膜均匀性方面的可控性，并且还有利于获得质量更高的钴金属层 160，满足更小尺寸器件的需要。

通过步骤 S1~步骤 S4，能够完成本公开的金属互连结构的制备。

采用该钴有机化合物通过原子层沉积法的方式制备得到的钴金属层具有厚度可控以及均匀性可控的特点，适用于更小尺寸器件的制备。

进一步地，本公开还提供了一种由上述实施例中的金属互连结构的制备方法制备得到

的金属互连结构。该金属互连结构的一个实施例可以参照图 7 所示。

参照图 7 所示,该金属互连结构包括:电介质层 110、金属互连层 150 和钴金属层 160;

电介质层 110 中具有互连凹槽 111, 金属互连层 150 位于互连凹槽 111 中, 钴金属层 160 位于金属互连层 150 的表面上且不接触电介质层 110。

在该实施例的一些示例中, 钴金属层 160 的厚度 $\leq 30\text{nm}$, 钴金属层 160 的表面的粗糙度 $\leq 2\text{nm}$ 。其中, 钴金属层 160 表面的粗糙度定义为钴金属层 160 的最高点与最低点之间的高度差, 粗糙度可以通过原子力显微镜测试得到。

在该实施例的一些实例中, 钴金属层 160 的表面的粗糙度 $\leq 1\text{nm}$ 。进一步地, 钴金属层 160 的表面的粗糙度 $\leq 0.5\text{nm}$ 。

在该实施例的一些示例中, 钴金属层 160 的厚度为 $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。例如, 钴金属层 160 的厚度可以是 1nm 、 2nm 、 3nm 、 5nm 、 8nm 、 10nm 。钴金属层 160 的厚度也可以是上述厚度之间的范围。

在该实施例的一些示例中, 钴金属层 160 中钴原子的占比 $\geq 90\%$ 。进一步地, 钴金属层 160 中钴原子的占比 $\geq 95\%$ 。更进一步地, 钴金属层 160 中钴原子的占比 $\geq 98\%$ 。

对于传统技术中通过化学气相沉积法制备的钴金属层 160 来说, 受限於化学气相沉积法的精度, 制备的钴金属层 160 表面的粗糙度通常超过 2nm 。并且, 如果要获得无空洞的薄膜, 化学气相沉积法制备的钴金属层 160 的厚度通常需要达到 30nm 以上。另外, 化学气相沉积法制备的钴金属层 160 中, 钴原子的占比通常也低于 90% 。

本公开采用上述钴有机化合物实现了钴金属层 160 的选择性原子层沉积。得益于在原子层沉积过程中逐层钴原子沉积的特点, 通过选取合适的反应物料及制备工艺, 在该钴金属层 160 的厚度达到 30nm 时, 其粗糙度也能够控制在 2nm 以下, 钴金属层 160 中钴原子的占比能够达到 90% 以上。因此, 相较于传统技术, 本公开提供的应用能够有效提高钴金属层 160 在制备过程中的可控程度, 薄膜的质量也能够得到有效提高。

在该实施例的一些示例中, 该金属互连结构还可以包括设置于金属互连层 150 与电介质层 110 之间的阻挡层 120、衬垫层 130 和金属种子层 140, 阻挡层 120、衬垫层 130 和金属种子层 140 自电介质层 110 至金属互连层 150 的方向依次叠置。

进一步地, 本公开还提供了半导体组件, 该半导体组件包括上述金属互连结构以及多个半导体器件, 多个半导体器件之间通过该金属互连结构电连接。

在该实施例的一些示例中, 该半导体组件可以是集成电路, 例如逻辑芯片或存储器。

在该实施例的一些示例中, 该半导体组件可以是存储器。

为了更易于理解及实现本发明, 以下还提供了如下较易实施的、更为具体详细的实施

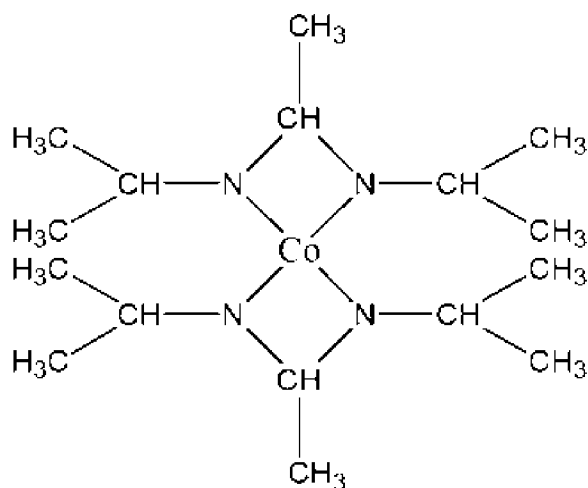
例及对比例作为参考。通过下述具体实施例和对比例的描述及性能结果，本发明的各实施例及其优点也将显而易见。在以下各试验例与对比例中，如无特殊说明，以下各实施例和对比例所用的原材料皆可从市场上常规购得。

其中，各实施例和对比例所用的衬底包括：电介质层，电介质层的材料为二氧化硅。电介质层中具有互连凹槽，互连凹槽的槽壁上依次层叠设置有阻挡层、衬垫层、金属种子层和金属互连层。其中，阻挡层包括叠置的钽/氮化钽薄膜，衬垫层包括钴薄膜，金属种子层和金属互连层的材料为铜，金属互连层的表面与电介质层的表面相齐平。

实施例 1

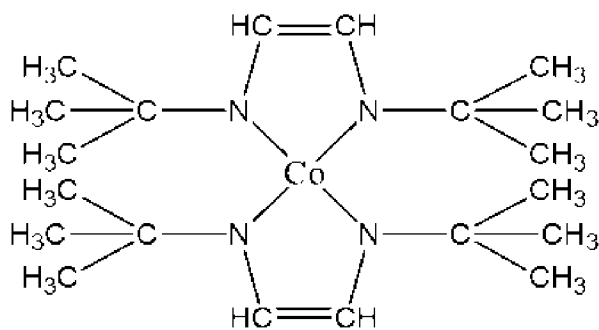
将衬底置于原子层沉积腔室中，采用钴有机化合物以及叔丁胺作为反应物料，采用氩气作为吹扫气体，在每一个沉积循环中，控制通入钴有机化合物的持续时间为 3s，吹扫钴有机化合物的持续时间为 10s，控制通入反应物料的持续时间为 5s，吹扫反应物料的持续时间为 15s，在 200℃ 下于衬底上沉积钴金属层，沉积循环的数量为 100。沉积完成后取出。

实施例 1 所用的钴有机化合物的结构式如下：



实施例 2

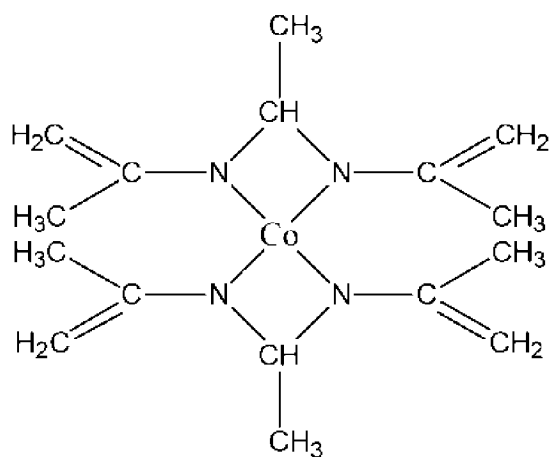
将衬底置于原子层沉积腔室中，采用钴有机化合物以及叔丁胺作为反应物料，采用氩气作为吹扫气体，在每一个沉积循环中，控制通入钴有机化合物的持续时间为 3s，吹扫的持续时间为 10s，控制通入反应物料的持续时间为 5s，吹扫反应物料的持续时间为 15s，在 200℃ 下于衬底上沉积钴金属层，沉积循环的数量为 100。沉积完成后取出。实施例 2 所用的钴有机化合物的结构式如下：



实施例 3

将衬底置于原子层沉积腔室中，采用钴有机化合物以及叔丁胺作为反应物料，采用氩气作为吹扫气体，在每一个沉积循环中，控制通入钴有机化合物的持续时间为 3s，吹扫钴有机化合物的持续时间为 10s，控制通入反应物料的持续时间为 5s，吹扫反应物料的持续时间为 15s，在 200℃ 下于衬底上沉积钴金属层，沉积循环的数量为 100；沉积完成后取出。

实施例 3 所用的钴有机化合物的结构式如下：



试验：通过原子力显微镜测试如上各实施例的钴金属层的厚度及表面粗糙度，以及通过原子能谱测试如上各实施例的钴金属层中的钴原子含量，结果可见于表 1。

表 1

	厚度	粗糙度	钴原子含量
实施例 1	10nm	0.3nm	98%
实施例 2	10nm	0.5nm	95%
实施例 3	10nm	1nm	90%

参照表 1 所示的结果，本公开的实施例中提供的钴有机化合物能够实现以原子层沉积法的方式选择性地沉积于金属互连层上。并且，在制备的钴金属层厚度为 10nm 的情况下，其粗糙度能够控制在 1nm 以下，钴金属层中的钴原子含量达到 90% 以上。可以理解，对于其他类似结构的钴有机化合物，制备的钴金属层也具有类似的效果。因此，本公开将上述

钴有机化合物应用于制备金属互连结构中，能够利用钴有机化合物对于沉积基底的选择性，提高钴金属在金属互连结构中的制备可控性，提高钴膜的制备可控程度以及薄膜质量，进而满足尺寸更小的器件的需求。

请注意，上述实施例仅出于说明性目的而不意味对本公开的限制。

应该理解的是，除非本文中有明确的说明，所述的步骤的执行并没有严格的顺序限制，这些步骤可以以其它的顺序执行。而且，所述的步骤的至少一部分步骤可以包括多个子步骤或者多个阶段，这些子步骤或者阶段并不必然是在同一时刻执行完成，而是可以在不同的时刻执行，这些子步骤或者阶段的执行顺序也不必然是依次进行，而是可以与其它步骤或者其它步骤的子步骤或者阶段的至少一部分轮流或者交替地执行。

本说明书中的各个实施例均采用递进的方式描述，每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处，各个实施例之间相同相似的部分互相参见即可。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

权利要求

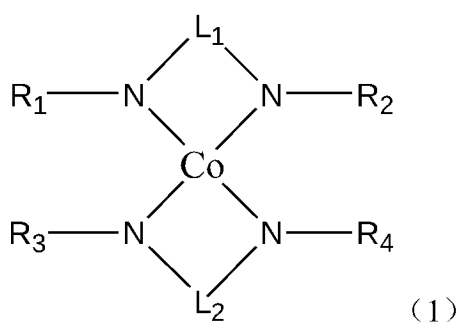
1.一种金属互连结构的制备方法，其包括如下步骤：

提供电介质层，所述电介质层中具有互连凹槽；

在所述互连凹槽中制备金属互连层；以及，

采用包括钴有机化合物的原料，通过原子层沉积法在所述金属互连层上制备钴金属层，在所述钴有机化合物中，钴原子与四个氮原子以单键键合，四个所述氮原子两两成对，每对所述氮原子之间以有机基团相连接。

2.根据权利要求1所述的金属互连结构的制备方法，所述钴有机化合物具有如通式(1)所示的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烯基、取代或未取代的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的炔基、取代或未取代的 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 的环烷基；

L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的亚烷基、取代或未取代的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的亚烯基、取代或未取代的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的亚炔基；

且当 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 和 L_2 的基团存在取代时，取代基包括 R_5 ， R_5 每次出现，独立地选自烷基、卤原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的卤代烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的卤代烷氧基或 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 的芳基。

3.根据权利要求2所述的金属互连结构的制备方法， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

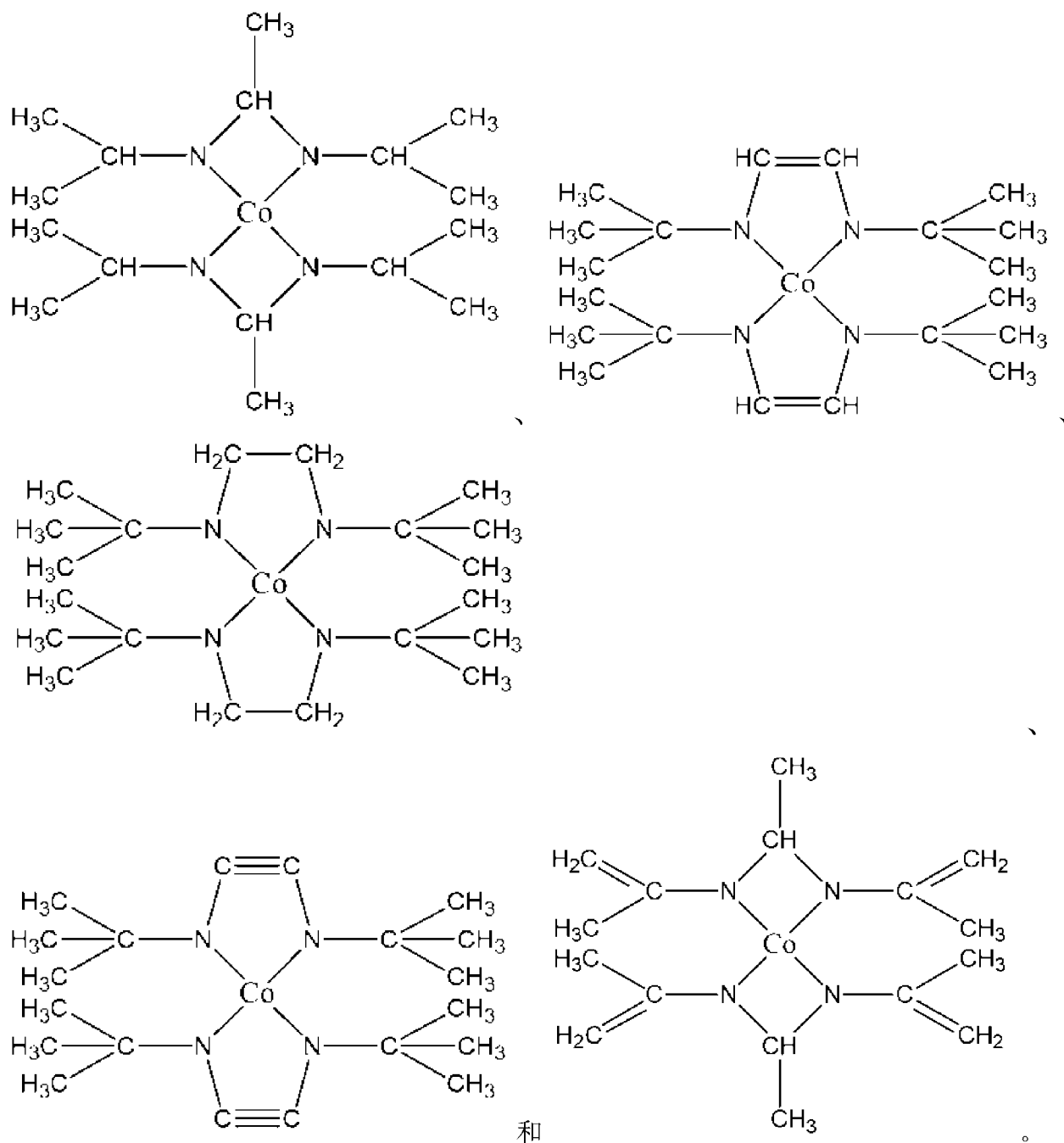
4.根据权利要求2或3所述的金属互连结构的制备方法， L_1 和 L_2 各自独立地选自亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙烯基或乙炔基。

5.根据权利要求2~4任意一项所述的金属互连结构的制备方法， R_1 和 R_2 为相同的基团。

6.根据权利要求2~5任意一项所述的金属互连结构的制备方法， R_3 和 R_4 为相同的基团。

7.根据权利要求 2~6 任意一项所述的金属互连结构的制备方法, L_1 和 L_2 为相同的基团。

8.根据权利要求 2 所述的金属互连结构的制备方法, 所述钴有机化合物选自如下结构之一:



9.根据权利要求 1~8 任意一项所述的金属互连结构的制备方法, 在制备所述钴金属层的步骤中, 所述原料还包括能够与所述钴有机化合物反应的反应物料, 所述反应物料包括叔丁基胺和二乙胺中的一种或多种。

10.根据权利要求 1~9 任意一项所述的金属互连结构的制备方法, 在沉积所述钴金属层的过程中, 控制沉积过程的反应温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

11.根据权利要求 1~10 任意一项所述的金属互连结构的制备方法, 沉积钴金属层的过

程包括一个或多个沉积循环，每一个沉积循环包括通入钴有机化合物、吹扫钴有机化合物、通入反应物料以及吹扫反应物料，其中，通入钴有机化合物的持续时间为 1s~30s，吹扫钴有机化合物的持续时间为 1s~30s，通入反应物料的持续时间为 1s~30s，吹扫反应物料的持续时间为 1s~30s。

12.根据权利要求 1~11 任意一项所述的金属互连结构的制备方法，在沉积钴金属层的过程中，控制沉积循环的数量 ≤ 300 。

13.根据权利要求 1~12 任一项所述的金属互连结构的制备方法，沉积钴金属层的过程在还原性气体的氛围中进行。

14.根据权利要求 1~13 任一项所述的金属互连结构的制备方法，在沉积钴金属层之后，还包括采用还原性气体或等离子体处理所述钴金属层。

15.根据权利要求 1~14 任一项所述的金属互连结构的制备方法，所述电介质层的材料选自二氧化硅、硅基聚合物材料和碳掺杂氧化硅中的一种或多种。

16.根据权利要求 1~15 任一项所述的金属互连结构的制备方法，所述金属互连层的材料选自铂、钴、铜和钌中的一种或多种。

17.根据权利要求 1~16 任一项所述的金属互连结构的制备方法，在所述互连凹槽中制备金属互连层之前，还包括：

制备覆盖所述互连凹槽槽壁的阻挡层；

在所述阻挡层上制备衬垫层，所述金属互连层制备于所述衬垫层上。

18.一种金属互连结构，所述金属互连结构包括：电介质层、金属互连层和钴金属层；所述电介质层中具有互连凹槽，所述金属互连层位于所述互连凹槽中，所述钴金属层设置于所述金属互连层上，所述钴金属层通过原子层沉积法在所述金属互连层上制备。

19.根据权利要求 18 所述的金属互连结构，在制备所述钴金属层的步骤中，所述原料还包括能够与所述钴有机化合物反应的反应物料，所述反应物料包括叔丁基胺和二乙胺中的一种或多种。

20.根据权利要求 18 或 19 所述的金属互连结构，在所述原料中，在沉积所述钴金属层的过程中，控制沉积过程的反应温度为 100℃~400℃。

21.根据权利要求 18~20 任一项所述的金属互连结构，所述钴金属层的厚度 $\leq 30\text{nm}$ ，且所述钴金属层的表面的粗糙度 $\leq 2\text{nm}$ 。

22.根据权利要求 18~21 任一项所述的金属互连结构，所述钴金属层中钴原子的占比 $\geq 90\%$ 。

23.根据权利要求 18~22 任一项所述的金属互连结构，所述电介质层的材料选自二氧化

硅、硅基聚合物材料和碳掺杂氧化硅中的一种或多种。

24.根据权利要求 18~23 任一项所述的金属互连结构，所述金属互连层的材料选自铂、钴、铜和钨中的一种或多种。

25.根据权利要求 18~24 任一项所述的金属互连结构，所述金属互连结构还包括设置于所述金属互连层与所述电介质层之间的阻挡层、衬垫层和金属种子层，所述阻挡层、所述衬垫层和所述金属种子层自所述电介质层至所述金属互连层的方向依次叠置。

26.一种半导体组件，所述半导体组件包括根据权利要求 18~25 任一项所述的金属互连结构以及多个半导体器件，多个所述半导体器件之间通过所述金属互连结构电连接。

27.根据权利要求 26 所述的半导体组件，所述半导体组件为存储器。

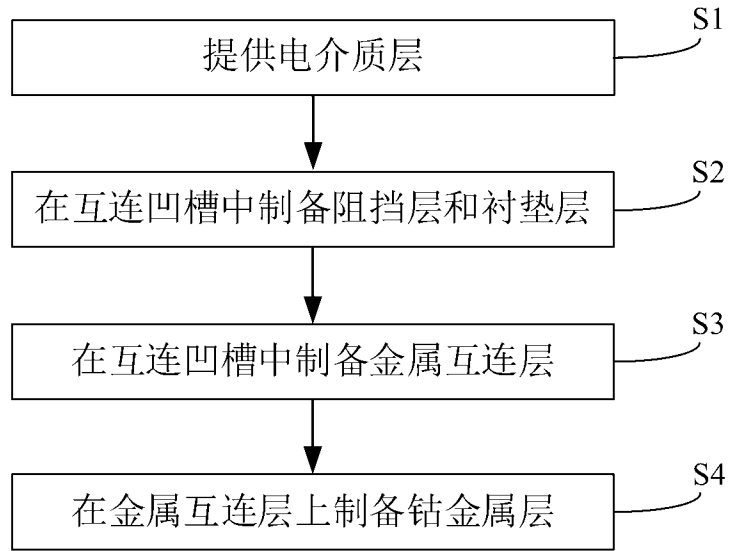


图 1

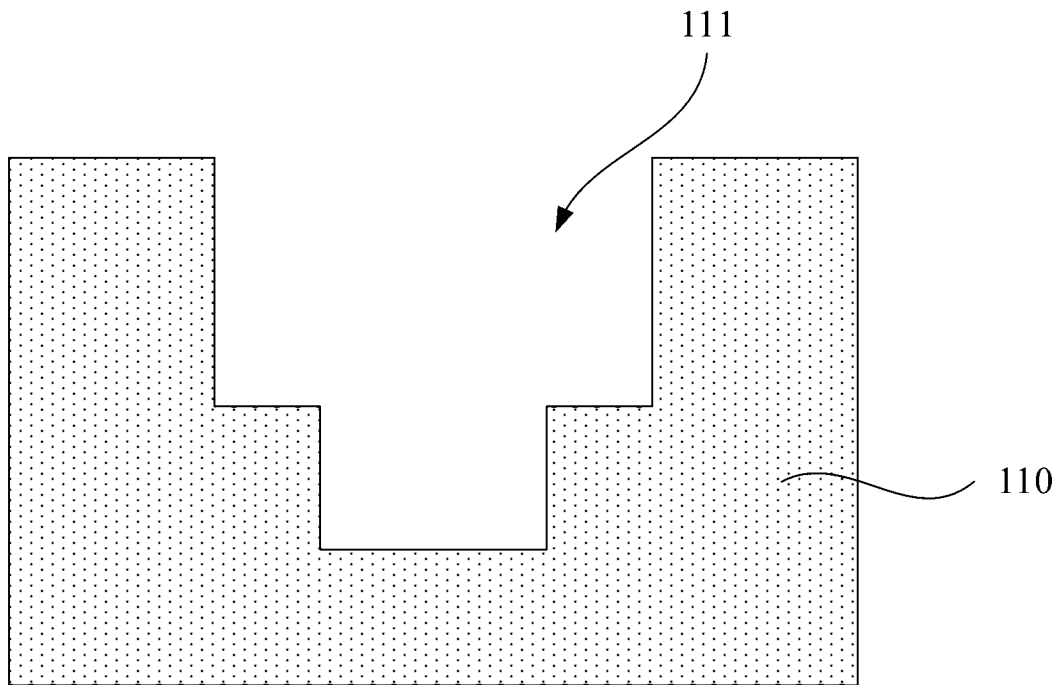


图 2

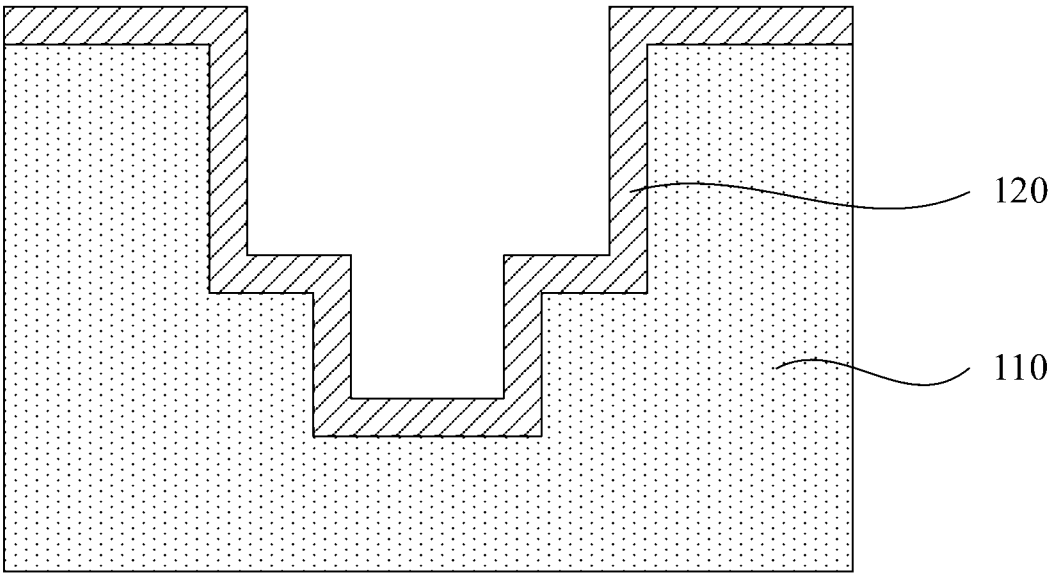


图 3

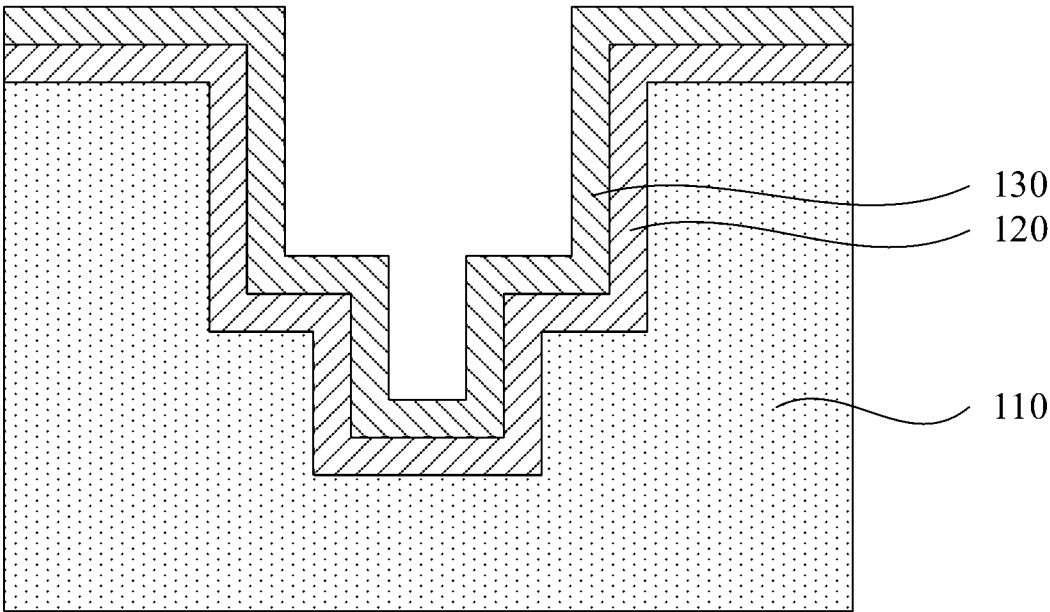


图 4

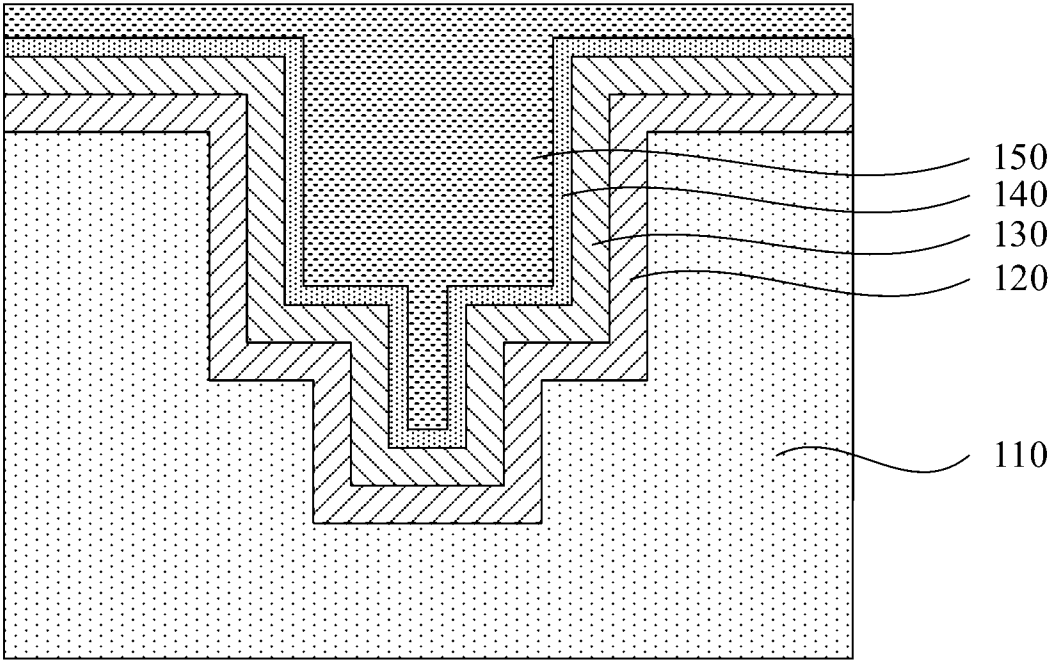


图 5

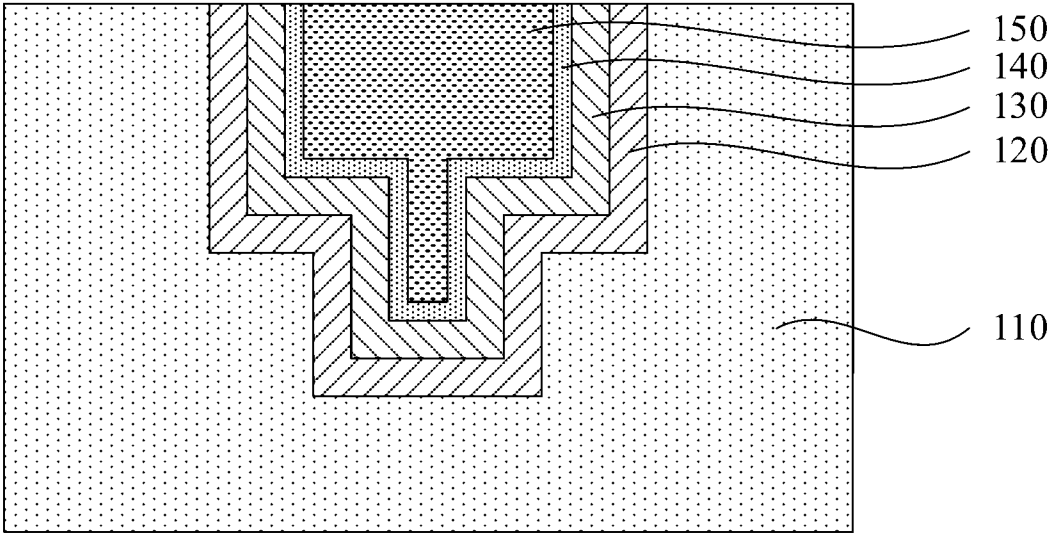


图 6

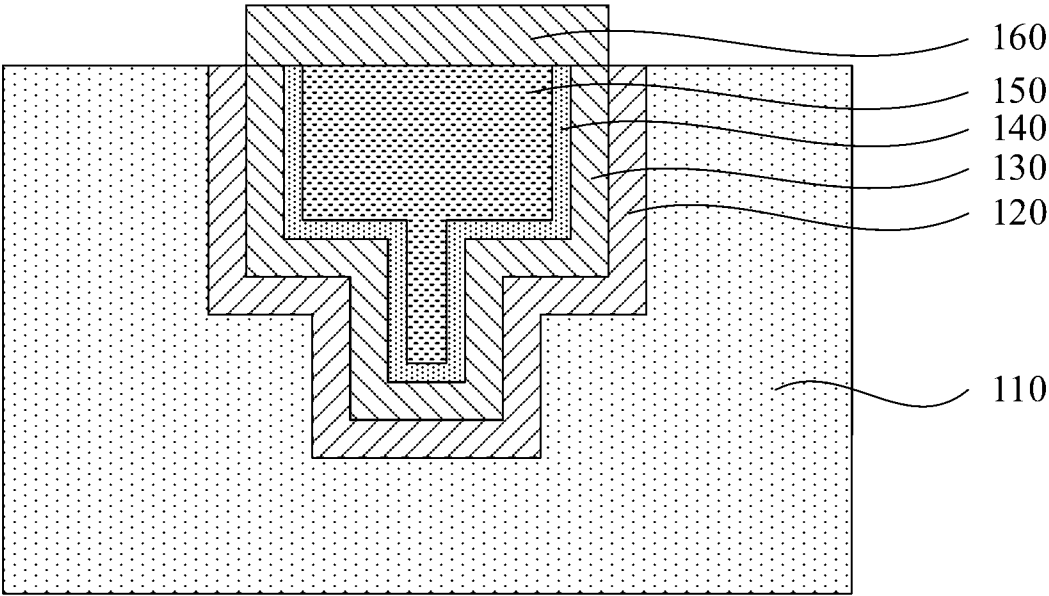


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/129331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/768(2006.01)i; H01L23/538(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)

IPC: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 practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 金属互连, 钴膜, 钴金属层, 钴层, 钴有机化合物, 原子层沉积, metal interconnect, Co, cobalt, organic compound, ALD, atomic layer deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116230631 A (BEIJING CHAOXIAN MEMORY RESEARCH INSTITUTE) 06 June 2023 (2023-06-06) description, paragraphs 37-154, and figures 1-7	1-27
X	US 2018130706 A1 (ENTEGRIS, INC.) 10 May 2018 (2018-05-10) description, paragraphs 0003-0007 and 0063-0212, and figure 39	1-27
X	US 2009208637 A1 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 20 August 2009 (2009-08-20) description, paragraphs 0014-0082, and figure 2	1-27
A	CN 108962875 A (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING INTERNATIONAL (SHANGHAI) CORP. et al.) 07 December 2018 (2018-12-07) entire document	1-27
A	CN 110634836 A (INTEL CORP.) 31 December 2019 (2019-12-31) entire document	1-27

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

04 January 2024

Date of mailing of the international search report

24 January 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/129331

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116230631	A	06 June 2023	None			
US	2018130706	A1	10 May 2018	TW	201631193	A	01 September 2016
				TWI	741967	B	11 October 2021
				WO	2016040077	A1	17 March 2016
				KR	20170057253	A	24 May 2017
				KR	102487441	B1	12 January 2023
				US	11476158	B2	18 October 2022
US	2009208637	A1	20 August 2009	WO	2007147020	A2	21 December 2007
				WO	2007147020	A3	02 May 2008
				TW	200808993	A	16 February 2008
CN	108962875	A	07 December 2018	CN	108962875	B	29 January 2021
CN	110634836	A	31 December 2019	EP	3587605	A1	01 January 2020
				US	2019393156	A1	26 December 2019
				US	11769729	B2	26 September 2023

A. 主题的分类

H01L21/768(2006.01)i; H01L23/538(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN,CNABS,CNTEXT,WOTXT,EPTXT,USTXT,CNKI,IEEE: 金属互连, 钴膜, 钴金属层, 钴层, 钴有机化合物, 原子层沉积, metal interconnect, Co, cobalt, organic compound, ALD, atomic layer deposition

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116230631 A (北京超弦存储器研究院) 2023年6月6日 (2023 - 06 - 06) 说明书第37-154段, 附图1-7	1-27
X	US 2018130706 A1 (ENTEGRIS INC.) 2018年5月10日 (2018 - 05 - 10) 说明书第0003-0007、0063-0212段, 附图39	1-27
X	US 2009208637 A1 (ADVANCED TECH. MATERIALS, INC.) 2009年8月20日 (2009 - 08 - 20) 说明书第0014-0082段、图 2	1-27
A	CN 108962875 A (中芯国际集成电路制造(上海)有限公司 等) 2018年12月7日 (2018 - 12 - 07) 全文	1-27
A	CN 110634836 A (英特尔公司) 2019年12月31日 (2019 - 12 - 31) 全文	1-27

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年1月4日

国际检索报告邮寄日期

2024年1月24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

韩颖姝

电话号码 (+86) 010-53961447

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/129331

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116230631	A	2023年6月6日	无			
US	2018130706	A1	2018年5月10日	TW	201631193	A	2016年9月1日
				TWI	741967	B	2021年10月11日
				WO	2016040077	A1	2016年3月17日
				KR	20170057253	A	2017年5月24日
				KR	102487441	B1	2023年1月12日
				US	11476158	B2	2022年10月18日
US	2009208637	A1	2009年8月20日	WO	2007147020	A2	2007年12月21日
				WO	2007147020	A3	2008年5月2日
				TW	200808993	A	2008年2月16日
CN	108962875	A	2018年12月7日	CN	108962875	B	2021年1月29日
CN	110634836	A	2019年12月31日	EP	3587605	A1	2020年1月1日
				US	2019393156	A1	2019年12月26日
				US	11769729	B2	2023年9月26日