



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108190831 A

(43)申请公布日 2018.06.22

(21)申请号 201711214461.9

(22)申请日 2017.11.28

(71)申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72)发明人 段智勇 李求恩 马刘红 李梦珂
钟英辉 苏宇锋 郑国恒

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新 张丽

(51)Int.Cl.

B82B 3/00(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

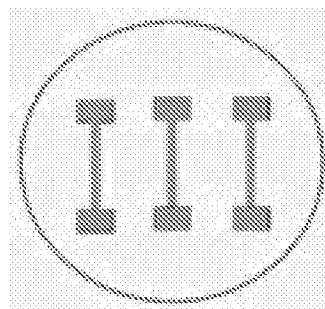
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法

(57)摘要

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法:(1)用十二胺和苯肼在甲苯中对醋酸银还原,经过G4砂芯漏斗过滤得到纳米银颗粒,用有机溶剂冲洗滤芯得到纳米银颗粒溶液;(2)将步骤(1)中的纳米银颗粒溶液中加入掺杂物,超声分散2h,掺杂物的加入量为银质量的1%~9%;(3)将步骤(2)的溶液沉积在刻蚀好的基底上,溶液的溶剂自然挥发完全后,刮除基底微结构以外的银颗粒,得到掺杂的银纳米粒子线微结构;(4)将步骤(3)的产物在100~180℃烧结15min~150min。本发明通过烧结对晶粒生长大小和微洞的分布大小的调控而改善互连微结构的表观形貌和致密性进而改善了互连线的导电性能和机械性能。



1. 一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,其特征在于,包括如下步骤:(1)用十二胺和苯肼在甲苯中对醋酸银还原,经过G4砂芯漏斗过滤得到纳米银颗粒,用有机溶剂冲洗滤芯得到纳米银颗粒溶液;

(2)将步骤(1)中的纳米银颗粒溶液中加入掺杂粒子,超声分散2h,掺杂粒子的加入量为银质量的1%~9%;

(3)将步骤(2)的溶液沉积在刻蚀好的基底上,溶液的溶剂自然挥发完全后,刮除基底微结构以外的银颗粒,得到掺杂的银纳米粒子线微结构;

(4)将步骤(3)的产物在100~180℃烧结15min~150min即得掺杂的银纳米粒子微纳互连线。

2. 根据权利要求1所述的低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,其特征在于,所述步骤(1)中十二胺和苯肼在甲苯中对醋酸银还原的具体过程如下:

将醋酸银、苯肼分别溶于甲苯中,将醋酸银的甲苯溶液加热到 $60 \pm 5^\circ\text{C}$,搅拌下加入十二胺,搅匀后滴加苯肼的甲苯溶液,滴加时温度为 70°C ,反应1~1.5小时且温度降低到 30°C 加入丙酮继续搅拌5~15min,加入体积比为1:1丙酮甲醇溶液,搅拌10~20分钟。

3. 根据权利要求2所述的低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,其特征在于,所述醋酸银、苯肼和十二胺的摩尔比为1:0.5:(1.2~1.3)。

4. 根据权利要求1所述的低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,其特征在于,所述步骤(2)中掺杂粒子选自下述物质中的至少一种:①Zn、Mn、Ni、Fe、Al、Cu、Y、Ti、Pt;②Zn、Mn、Ni、Fe、Al、Cu、Y、Ti、Pt各金属的氧化物。

5. 根据权利要求1所述的低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,其特征在于,所述步骤(2)掺杂粒子的加入量为银质量的3%~7%。

6. 根据权利要求1所述的低温掺杂调控热熔Ag金属微纳互连线性能的方法,其特征在于,烧结方式为热板传导加热、烘箱加热、RTP加热或微波加热。

7. 根据权利要求6所述的低温掺杂调控热熔Ag金属微纳互连线性能的方法,其特征在于,烧结方式使用热板传导加热时温度应为 160°C ,时间为2.5小时。

8. 根据权利要求6所述的低温掺杂调控热熔Ag金属微纳互连线性能的方法,其特征在于,烧结方式使用烘箱加热方式时温度为 160°C ,时间为2小时。

9. 根据权利要求6所述的低温掺杂调控热熔Ag金属微纳互连线性能的方法,其特征在于,烧结方式使用RTP加热时温度为 140°C ,时间为0.5小时。

10. 根据权利要求6所述的低温掺杂调控热熔Ag金属微纳互连线性能的方法,其特征在于,烧结方式使用微波加热时温度为 140°C ,时间为15min。

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微米纳米制造领域,尤其涉及一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法。

背景技术

[0002] 金属互连线在半导体集成电路、太阳能电池、主动矩阵显示器件、超材料微纳结构等领域具有广泛的应用。

[0003] 从铝互连技术到目前常用的铜互连技术,推动着相关产业的发展,但伴随着集成电路特征线宽的进一步减小,利用大马士革工艺实现的Cu互连技术已难以满足集成电路产业的发展。因此,下一代互连技术被提上了研究日程。

[0004] 在下一代互连材料中,Ag因为其52nm电子自由程的特点成为金属互连线的首选,在纳米特征线宽严格限制的情况下,有可能在Ag金属互连线中实现电子的弹道传输,提高互连线导电性能。在金属互连线的制备技术中,以金属微纳粒子为基础,通过掺杂调控金属粒子辅助金属粒子线条结构的热熔扩散,以期在互连线的侧壁边界、晶界、微孔、表面形貌等方面获得优化,进而提高金属互连线的导电性能和机械性能。北航张涛等研究在铜金属互连线技术中,Mg、Y金属快速分解促成Cu纳米粒子团簇快速成核和长大,Mg、Y起到催化作用。还有掺杂Mn调控Cu互连线金属晶粒大小,掺杂P元素调控Cu互连线微孔大小及分布的报道。东京大学 Komiyama. H等人利用Ti薄层对Cu的浸润性、晶向、粒径、粒子间距、密度等进行明显的优化。Sparz等研究用Pt纳米粒子调控Cu薄膜的导电特性,正六边形短距离排列的Pt粒子阵列外延生长Cu薄膜,获得薄膜电阻率的温度特性符合F-S模型,规则排列的纳米粒子阵列降低了电子的随机漫散射。

[0005] 基于同样的物理机制,基于Ag纳米粒子通过掺杂调控同样可以获得性能优异的Ag互连线。经过多年的发展,铜互连线工艺已经是现代集成电路互连领域的主流工艺,并且日益成熟完善,但是铜互连工艺依然存在着许多缺陷,随着特征尺寸的进一步减小以及对互连线电流承载密度要求大大增加,RC延迟问题日益突出,铜互连线也面临着传统铝互连的问题,互连线最大电流承载密度已经远远不能满足需求,电迁移现象也愈发凸显。Ag作为下一代互连线材料,在金属粒子假塑性流体纳米压印工艺中也存在一些问题:导电性能较差、机械稳定性达不到要求、表面形貌粗糙等。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法。

[0007] 基于上述目的,本发明采取如下技术方案:

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线功能特性的方法,包括如下步骤:

(1) 用十二胺和苯肼在甲苯中对醋酸银还原,经过G4砂芯漏斗过滤得到纳米银颗粒,用有机

溶剂冲洗滤芯得到纳米银颗粒溶液；

(2) 将步骤(1)中的纳米银颗粒溶液中加入掺杂粒子，超声分散2h，掺杂粒子的加入量为银质量的1%~9%；

(3) 将步骤(2)的溶液沉积在刻蚀好的基底上，溶液的溶剂自然挥发完全后，刮除基底微结构以外的银颗粒，得到掺杂的银纳米粒子线微结构；

(4) 将步骤(3)的产物在100~180℃烧结15min~150min即得掺杂的银纳米粒子微纳互连线。

[0008] 进一步地，所述步骤(1)中十二胺和苯肼在甲苯中对醋酸银还原的具体过程如下：

将醋酸银、苯肼分别溶于甲苯中，将醋酸银的甲苯溶液加热到 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ ，搅拌下加入十二胺，搅匀后滴加苯肼的甲苯溶液，滴加的过程温度不低于 70°C ，滴加完毕后得到反应液，反应1~1.5小时且温度降低到 30°C 以下加入丙酮继续搅拌5~15min，丙酮的加入量为前述反应液体积的五分之一，加入体积比为1:1丙酮甲醇溶液，搅拌10~20分钟，丙酮甲醇溶液的加入量为前述反应液体积的5倍。

[0009] 优选地，所述醋酸银、苯肼和十二胺的摩尔比为1:0.5:(1.2~1.3)。

[0010] 所述步骤(1)中的有机溶剂为丙酮。

[0011] 进一步地，所述步骤(2)中掺杂粒子选自下述物质中的至少一种：①Zn、Mn、Ni、Fe、Al、Cu、Y、Ti、Pt；②Zn、Mn、Ni、Fe、Al、Cu、Y、Ti、Pt各金属的氧化物。

[0012] 较好地，所述步骤(2)掺杂粒子的加入量为银质量的3%~7%。

[0013] 所述基底为硅片、二氧化硅基底或者聚四氟乙烯基底。

[0014] 烧结方式为热板传导加热、烘箱加热、RTP加热或微波加热。

[0015] 所述步骤(3)中，使用等离子体刻蚀机进行刻蚀，上电极功率100kw，下电极功率为50kw，真空度 5×10^{-3} ，刻蚀时间800s，刻蚀三次。

[0016] 在上述方法中，所述步骤(4)中，烧结方式使用热板传导加热温度应达到 180°C ，时间为2.5小时；烘箱加热方式温度应为 160°C ，时间应为2小时；RTP热熔温度为 140°C ，时间为0.5小时；微波烧结温度为 140°C ，时间为15分钟。

[0017] 在上述方法中，所述步骤(2)中，掺杂纳米粒子由于其表面态降低纳米银的活化能、高表面比、高表面能、热熔后的表面张力及毛细吸力，基于热熔扩散等机理Ag晶粒增大、晶界减少、微孔减少进而使银互连线微结构表面光滑进而改善其导电性、导热及机械性能。

[0018] 本发明基于在制备假塑性金属纳米粒子流体时添加一定比例的调控用金属纳米粒子或金属氧化物成分，基于多相金属纳米粒子的扩散速度差异、激活能和表面能的不同等因素，调控金属纳米粒子的扩散和熔融机制；优化线条截面微孔数量及均匀分布；优化晶界数量及排列；改善金属线条表观粗糙度；提高金属连线单位体积的致密度；抑制掺杂合金微纳线条的电迁移特性；整体提升金属微纳互连线的机械特性、导电特性与传热特性。

[0019] 同现有技术相比本发明有以下增益效果：

本发明通过烧结对晶粒生长大小和微洞的分布大小的调控而改善互连微结构的表观形貌和致密性进而改善了互连线的导电性能、机械性能和导热特性，低温快速热熔扩散大幅度降低热预算。

附图说明

[0020] 图1经过等离子干法刻蚀工艺刻蚀出的硅片上的凹槽;

图2实施例1制得的掺杂Zn的银纳米粒子微纳互连线与纯银烧结对比图,图(a)为掺杂Zn的银纳米粒子微纳互连线的AFM图,图(b)为未掺杂的纳米银微纳互连线的AFM图;从图2可以看出通过掺杂调控使互连线微结构的表面形貌更好;

图3实施2制得的镍的掺杂比例为0%、1%、3%、5%、7%、10%的电阻率变化曲线图。

具体实施方式

[0021] 下面通过具体实施例对本发明进一步说明,但本发明不限于此。

[0022] 实施例1

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,包括如下步骤:

1、制备纳米银微结构的前驱体:

将4.18g醋酸银分散到40mL的甲苯,另将1.35g苯肼溶于10mL甲苯中;

将醋酸银的甲苯溶液加热到60℃,在磁力搅拌的条件下加入6g的十二胺,五分钟后滴加苯肼的甲苯溶液,滴加时间为10min,滴加的过程温度不低于70℃。反应一个小时且温度降低到30℃加入10mL的丙酮继续搅拌10min。配制体积比为1:1丙酮甲醇混合溶液100ml,将反应过的溶液加入丙酮甲醇溶液,搅拌15分钟。使用G4型号砂芯的漏斗过滤,并用丙酮冲洗滤芯得到纳米银颗粒溶液,加入0.134g将要掺杂的纳米Zn颗粒,超声分散2小时;

2、制备纳米银互连线微结构:在硅片旋涂上一层光刻胶,用一定线宽的掩膜版刻画需要的转移图形。使用等离子体刻蚀机进行刻蚀,上电极功率100kw,下电极功率为50kw,真空度 5×10^{-3} ,刻蚀时间800s,刻蚀三次;

3、沉积纳米银:将分散好的纳米Ag颗粒沉积在硅片蚀刻后的微结构中,纳米银颗粒中的溶液挥发完全后去掉微结构以外的银颗粒即得到掺杂Zn的银纳米粒子线微结构;

4、金属互连线烧结:银纳米线微结构制成后将硅片放进精密烘箱中160℃烧结两个小时即得到掺杂Zn的银纳米粒子微纳互连线。

[0023] 如图2所示,本实施例以锌为掺杂粒子改善了纳米银微结构的表观形貌,掺杂锌的样品颗粒的大小明显比未掺杂样品的颗粒大小更大,表面更为平整。

[0024] 实施例2

一种低温掺杂调控热熔Ag金属纳米粒子微纳互连线性能的方法,包括如下步骤:

1、使用化学还原法制备纳米银微结构前驱体:将4.18g醋酸银分散到40mL的甲苯,另将1.35g苯肼溶于10mL甲苯中;

将醋酸银的甲苯溶液加热到60℃,在磁力搅拌的条件下加入6g十二胺,五分钟后滴加苯肼的甲苯溶液,滴加时间为10min,滴加的过程温度不低于70℃。反应一个小时且温度降低到30℃加入10mL的丙酮继续搅拌10min。配制体积比为1:1丙酮甲醇混合溶液100ml,将反应过的溶液加入丙酮甲醇溶液,搅拌15分钟。使用G4型号砂芯的漏斗过滤,并用丙酮冲洗滤芯得到纳米银颗粒溶液;

准备6份上述纳米银颗粒溶液,分别不加入金属镍、加入银质量的1%、3%、5%、7%、10%将要掺杂的金属镍,超声分散2小时;

2、光刻及刻蚀模具:在硅片旋涂上一层光刻胶,用一定线宽的掩膜版刻画需要的转移图形。使用等离子体刻蚀机进行刻蚀,上电极功率100kw,下电极功率为50kw,真空度 $5 \times$

10^{-3} ,刻蚀时间800s,刻蚀三次;

3、沉积纳米银:将分散好的纳米Ag颗粒沉积在硅片蚀刻后的微结构中,纳米银颗粒中的溶液挥发完全后去掉微结构以外的银颗粒即得到掺杂Ni的银纳米粒子线微结构;

4、互连线烧结:银纳米线微结构制成后将硅片放进空气气氛微波烧结炉中140℃烧结15分钟,即得到掺杂Ni的银纳米粒子微纳互连线,其中,镍的掺杂比例为0%、1%、3%、5%、7%、10%,测试各产品的电阻率,具体结果见图3。由图3可知,金属镍的加入改善了银互连线的导电特性,在镍的掺杂比例为5%时电阻率最低。

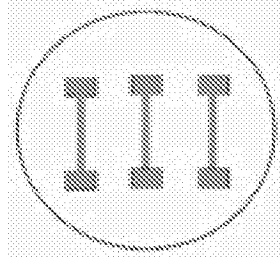


图1

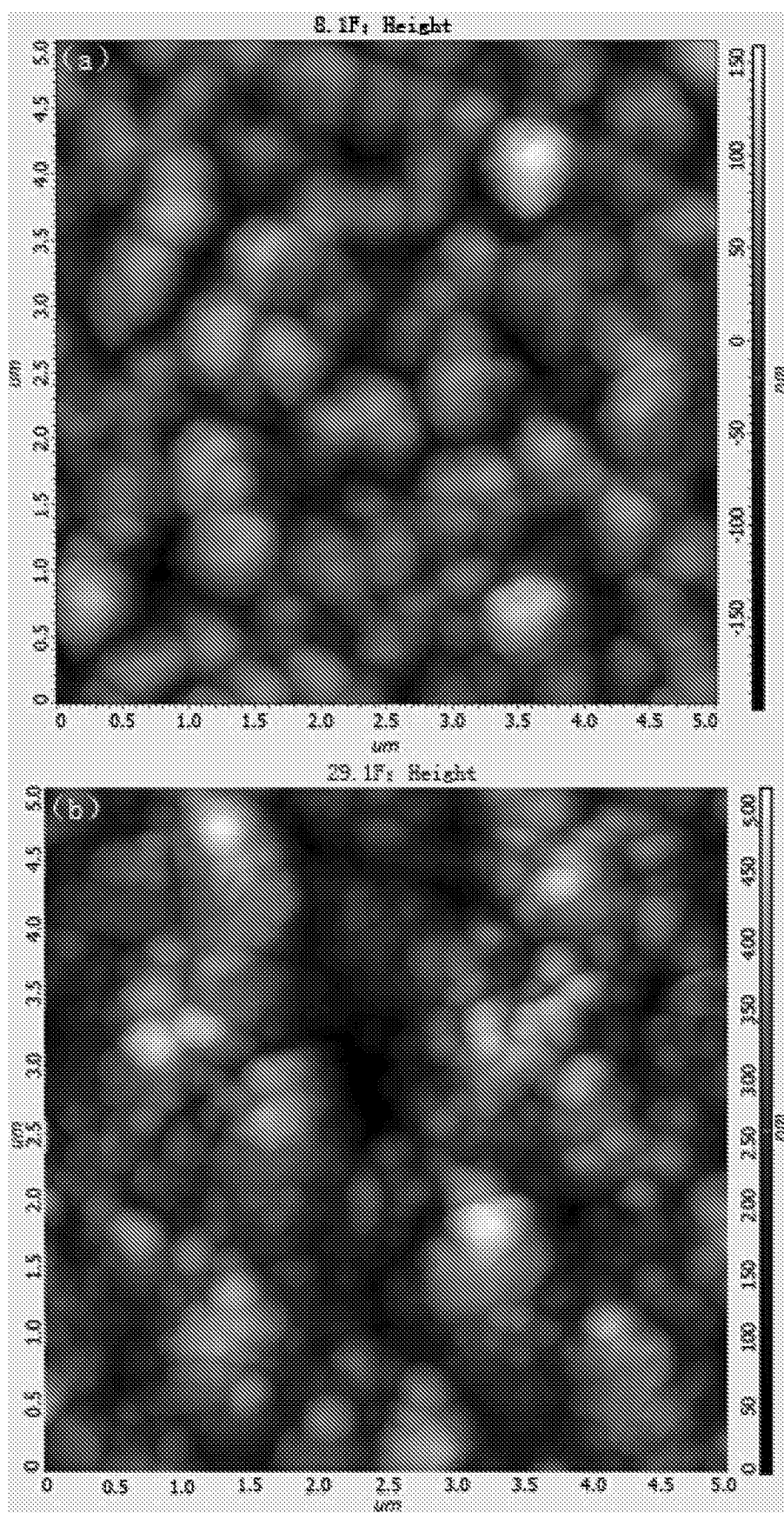


图2

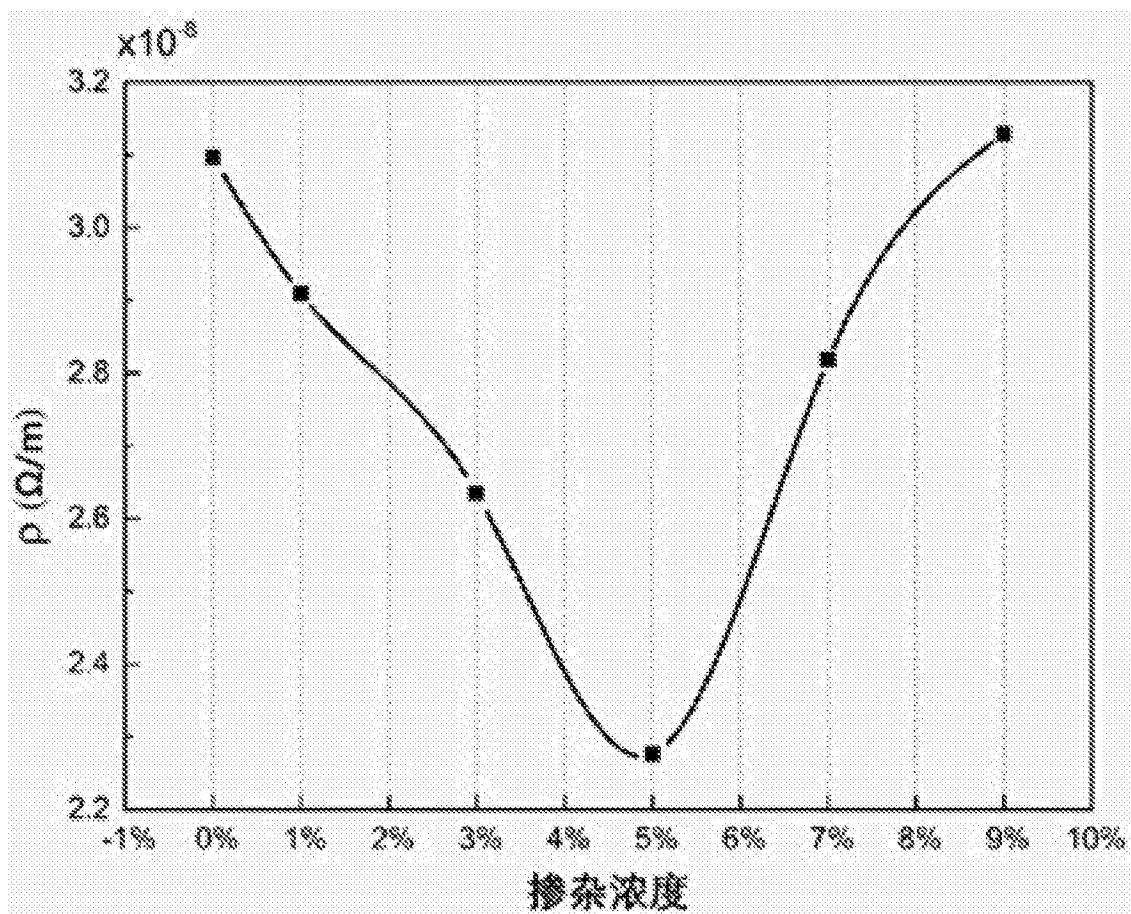


图3