

引文格式

牟运, 彭洋, 刘佳欣, 等. 纳米铜焊膏烧结互连技术研究现状与展望 [J]. 集成技术, 2023, 9(2): 1-10.

Citing format

Mou Y, Peng Y, Liu JX, et al. Research Status and Prospect of Nano Cu Paste Sintering Interconnection Technology[J]. Journal of Integration Technology, 2023, 9(2): 1-10.

纳米铜焊膏烧结互连技术研究现状与展望

牟运¹, 彭洋², 刘佳欣¹, 陈明祥¹

¹ (华中科技大学 机械科学与工程学院, 武汉 430074)

² (华中科技大学 航空航天学院, 武汉 430074)

摘要: 纳米铜焊膏低温烧结后可形成耐高温、高导电导热同质互连结构, 不仅能避免锡基焊料层和烧结银层桥接短路和电迁移导致的服役可靠性问题, 还能解决异质互连结构热膨胀系数不匹配问题, 在集成电路和功率器件封装领域具有重要应用价值。近年来, 纳米铜焊膏烧结互连技术在铜纳米颗粒稳定性和低温烧结性能方面取得了重要研究进展。但是与纳米银焊膏烧结互连技术相比, 纳米铜焊膏的稳定性、低温烧结性能和可靠性仍有较大提升空间。本文从烧结互连机理、烧结工艺调控、铜纳米颗粒表面改性、纳米铜基复合焊膏、互连可靠性和封装应用方面阐述了纳米铜焊膏烧结互连技术的重要研究进展, 并对后续技术发展和研究思路进行展望。

关键词 纳米铜焊膏; 烧结互连; ; 集成电路封装; 功率器件封装

中图分类号: TG 457.13 **doi:** 10.12146/j.issn.2095-3135.20221103001

Research Status and Prospect of Nano Cu Paste Sintering Interconnection Technology

MOU Yun¹, PENG Yang², LIU Jiabin¹, CHEN Mingxiang¹

¹ (School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

² (School of Aerospace Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

Corresponding Author: CHEN MINGXIANG, Email: chimish@hust.edu.cn.

Abstract: After low temperature sintering, nano Cu paste produces the homogeneous interconnection structure with high temperature resistant, high electrical conductivity and thermal conductivity, which can not only avoid service reliability with the bridging problems caused by short circuit and electromigration of tin based solder layer and sintered Ag layer, but also solve the problem of thermal expansion coefficient mismatch of heterogeneous interconnection structure, and has important application value in integrated circuits and power device packaging. In recent years, the sintering interconnection technology of nano Cu paste has made significant research progress in the stability of Cu nanoparticles and low-temperature sintering performances. However, compared with the sintering interconnection technology of nano Ag paste, it still has much room for

来稿日期: yyyy-mm-dd 修回日期: yyyy-mm-dd

基金项目: 国家自然科学基金(62204090), 航天科技集团应用创新计划项目(09428ADA), 中国博士后面上资助项目(2021M701308)

作者简介: 牟运, 博士, 助理研究员, 研究方向为纳米金属互连封装技术; 彭洋, 博士, 副教授, 研究方向为光电器件封装技术; 刘佳欣, 博士生, 研究方向为纳米金属互连材料; 陈明祥, 博士, 教授, 研究方向为先进电子封装材料 E-mail: chimish@hust.edu.cn.

improving the stability, low temperature sintering performance and reliability of nano Cu paste. This paper describes the important research progress of nano Cu paste sintering interconnection technology from the sintering interconnection mechanism, sintering process optimization, Cu nanoparticle surface modification, nano Cu based composite paste, interconnection reliability, and packaging application, and prospects the follow-up technology development and research ideas.

Key words: Nano Cu paste; Sintering interconnection; Integrated circuit packaging; Power device package.

Funding: This project is supported by the National Natural Science Foundation of China (62204090),

Application Innovation Program of Aerospace Science and Technology Group (09428ADA), China Postdoctoral Science Foundation (2021M701308).

1 前言

互连技术不仅是连接材料、芯片、器件和应用的桥梁,也是实现系统集成、电热输运、电磁屏蔽和机械保护的关键技术,广泛应用于集成电路制造和微电子封装等领域,对集成电路和器件模块的性能、价格和寿命有着重要影响^[1,2]。目前,互连技术主要是利用锡基互连材料与铜焊盘发生固液反应形成牢固的异质互连结构,实现芯片、器件、模块、基板间的垂直互连,为集成电路和器件模块各个部分提供电热传输通道^[3]。随着集成电路和微电子器件向着集成化、小型化、高功率化方向发展,功率密度和工作温度不断攀升,而传统锡基互连技术在封装时不可避免地会出现以下问题:1)锡层在高温下易重熔溢出,导致极窄节距凸点间短路失效^[4];2)由于异质材料热膨胀系数失配,互连结构易发生裂纹扩展、断裂失效,且电热冲击下易发生物质迁移产生孔洞等缺陷,严重影响芯片性能与服役可靠性^[5];3)锡层导热系数较低(50~65 W/m·K),内部热量无法及时导出,致使工作温度过高,造成集成电路和器件模块的性能衰减甚至完全失效。

近年来,金属纳米材料凭借独特的小尺寸效应引起广泛关注。小尺寸效应是指金属纳米材料熔点随粒径尺寸减小而降低,可在远低于块体材料熔点温度下实现充分扩散与烧结,形成耐高温、高导电导热烧结体,满足低温互连、高温服役目标,在集成电路和大功率器件封装等领域应用潜力巨大。纳米银材料凭借尺寸效应强、抗氧化和表面能高等优势,成为新一代互连材料,在发光二极管(Light-emitting diode, LED)和绝缘栅双极晶体管(Insulated gate bipolar transistor, IGBT)等功率器件封装中得到实际应用^[6,7]。但是纳米银价格昂贵,且烧结银层在服役时易发生电迁移,限制了其发展和大规模应用。为此,研究者开发出低成本纳米铜焊膏,用于集成电路和大功率器件封装。纳米铜焊膏在低温烧结后可获得耐高温、高导热纯铜互连结构^[8,9],不仅能避免锡基焊料层和烧结银层电迁移导致服役可靠性问题,还能解决异质互连结构热膨胀系数不匹配问题,成为低温互连技术研究热点和重点突破方向。但是,铜纳米颗粒在空气中易发生氧化和团聚,表面氧化物和团聚大颗粒都会增加烧结温度并降低互连层质量(热导率、互连强度、可靠性等),难以在低温下获得高品质互连结构。此外,目前大多数研究集中在纳米铜焊膏制备及其低温烧结性能,对铜纳米颗粒烧结机理、互连可靠性研究较少。由此可见,纳米铜焊膏烧结互连技术仍然面临着许多关键问题和挑战。

目前,国内外研究者对纳米金属(银和铜)低温烧结互连技术进行了深入研究,推动了其在集成电路和功率器件封装领域的应用和发展。但是与纳米银焊膏烧结互连技术相比,纳米铜焊膏的稳定性、低温烧结性能和可靠性仍有较大提升空间。因此,本综述重点从烧结互连机理、烧结工艺调控、铜纳米颗粒稳定性、互连可靠性和封装应用角度来阐述纳米铜焊膏烧结互连技术最新研究进展,并对技术发展进行总结和展望。

2 铜纳米颗粒烧结互连机理

金属纳米颗粒具有比表面积大、晶体缺陷多、表面自由能高等特性,处于亚稳定状态,

导致其烧结互连行为与宏观颗粒存在显著差异。从热力学来看，金属纳米颗粒烧结驱动力来源于物质扩散降低烧结体系自由能，从而达到稳定状态。金属纳米颗粒间的扩散机制主要包括表面扩散、晶格扩散和晶界扩散，如图 1 所示^[10]。表面扩散传输路径最为简单，扩散激活能最低，在烧结初始阶段占据主导优势；晶界扩散激活能介于表面扩散和晶格扩散之间，而纳米颗粒晶界数量多，增大了晶界扩散在烧结互连过程的地位。晶格扩散激活能最大，导致扩散速度最低，但晶格数量最多，对烧结互连行为也起着重要作用。这些扩散行为会促使金属纳米颗粒发生移动与融合，从而出现烧结颈生长、纳米颗粒合并、烧结结构粗化和孔隙收缩等烧结现象。此外，金属纳米颗粒表面状态和粒径是决定扩散机制的决定性因素，表面自由能越高，粒径越小，晶界数量越多，越容易诱发扩散行为，实现纳米金属颗粒烧结互连。

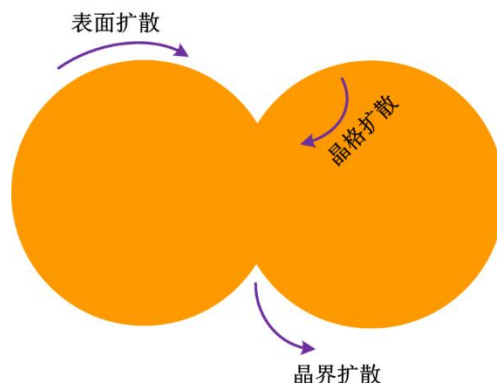


图 1 金属纳米颗粒烧结互连示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram of the sintering interconnection mechanism of Cu nanoparticles^[10]

随着计算仿真模拟的发展，研究者开始采用分子动力学模拟来分析铜纳米颗粒烧结互连行为与微观结构演化规律，以便深入理解铜纳米颗粒烧结互连机理。土耳其帕穆卡勒大学 H. H. Kart 等^[11]利用分子动力学模拟预测了铜纳米颗粒熔点温度，发现铜纳米颗粒熔点温度随着纳米颗粒粒径的减小而降低。荷兰代尔夫特理工大学 Guoqi Zhang 课题组^[12]采用分子动力学模拟研究了铜纳米颗粒在金属衬底上的低温烧结动力学和微观结构演变规律，并分析了烧结温度和烧结压力对烧结互连行为的影响。研究发现，温度对烧结的影响强烈依赖于铜纳米颗粒微观结构，升高温度能显著促进晶格缺陷附近的扩散速度，从而促进铜纳米颗粒烧结聚合，压力会将烧结动力学从微弱的表面扩散转变为强烈的晶界扩散和位错驱动的塑性流动，显著加速烧结互连行为，为铜纳米颗粒热压烧结机理提供了理论支撑。虽然分子动力学模拟有助于探究铜纳米颗粒烧结互连机理，但现有的模型却极少关注表面氧化层对铜纳米颗粒烧结互连行为的影响，而铜纳米颗粒活性高，在空气中极易氧化，导致模拟结果难以完全符合实际烧结行为。为此，韩国延世大学 S. Jeong 等^[13]通过控制聚乙烯吡咯烷酮（Polyvinylpyrrolidone, PVP）用量来调控氧化层厚度，从而探究氧化层厚度对铜纳米颗粒烧结性能的影响。发现氧化层越薄，烧结互连行为越明显，烧结铜层电阻率越低。可见，调控铜纳米颗粒尺寸和消除氧化是实现铜纳米颗粒低温烧结互连的关键。

3 纳米铜焊膏烧结互连技术研究现状

纳米铜焊膏是由铜纳米颗粒与有机溶剂混合搅拌而成，状态与传统锡基焊膏类似，可通过印刷或点胶技术转移到焊盘上，进行烧结互连封装。纳米铜焊膏烧结互连技术直接决定了互连结构的性能表现和可靠性，而评价互连结构性能优劣的主要指标有剪切强度和可靠性，直接影响到器件或模块的长期可靠性和使用寿命。针对纳米铜焊膏烧结互连技术面临的烧结温度高、易氧化和互连性能差等难题，近年来国内外研究者围绕铜纳米颗粒表面改性、烧结工艺调控、纳米铜基复合焊膏和互连可靠性展开了相关研究。

3.1 纳米铜焊膏材料研究进展

针对铜纳米颗粒易氧化和烧结性能差等难题, 研究人员开始采用表面改性技术调控铜纳米颗粒表面状态, 以达到低温烧结制备高强度互连结构的目标。华中科技大学陈明祥课题组^[14]提出铜纳米颗粒羧酸改性方法, 将表面氧化物直接转换成可低温热分解羧酸铜盐, 从而低温热压烧结制备高强度全铜互连结构。结果表明, 经过甲酸和乙二酸改性后, 250°C 烧结的互接头剪切强度从 6.8 MPa 分别提升到 20.2 MPa 和 32.4 MPa, 断面表现出明显的烧结颈和韧性断裂特征。哈尔滨工业大学李明雨团队^[15]采用甲酸处理铜纳米颗粒进行烧结互连研究。相比于未处理的铜纳米颗粒, 经过甲酸处理后, 260°C 烧结的互接头剪切强度从 23.9 MPa 提升到 43.4 MPa, 烧结铜层电阻率从 $28.71 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $5.65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。剪切强度和电导率的提升归因于甲酸处理消除铜纳米颗粒氧化后能形成烧结程度更高的烧结体。此外, 铜焊盘与烧结铜层间形成了冶金化互连结构, 烧结铜层内部存在高密度孪晶结构, 从而互连结构表现出高强度和低电阻。日本大阪大学 Suganuma 课题组^[16]将抗坏血酸 (Ascorbic acid, AA) 添加到焊膏中, 设计出一种新型纳米铜焊膏。AA 产生的自还原和保护特性可有效去除铜纳米颗粒氧化, 并防止铜纳米颗粒在烧结过程中发生二次氧化, 从而提升铜纳米颗粒烧结性能。添加 15 Wt% AA 时, 300°C 烧结的互接头剪切强度高达 24.8 MPa, 远高于未添加 AA 的互接头剪切强度, 断面出现韧性断裂 (如图 2)。

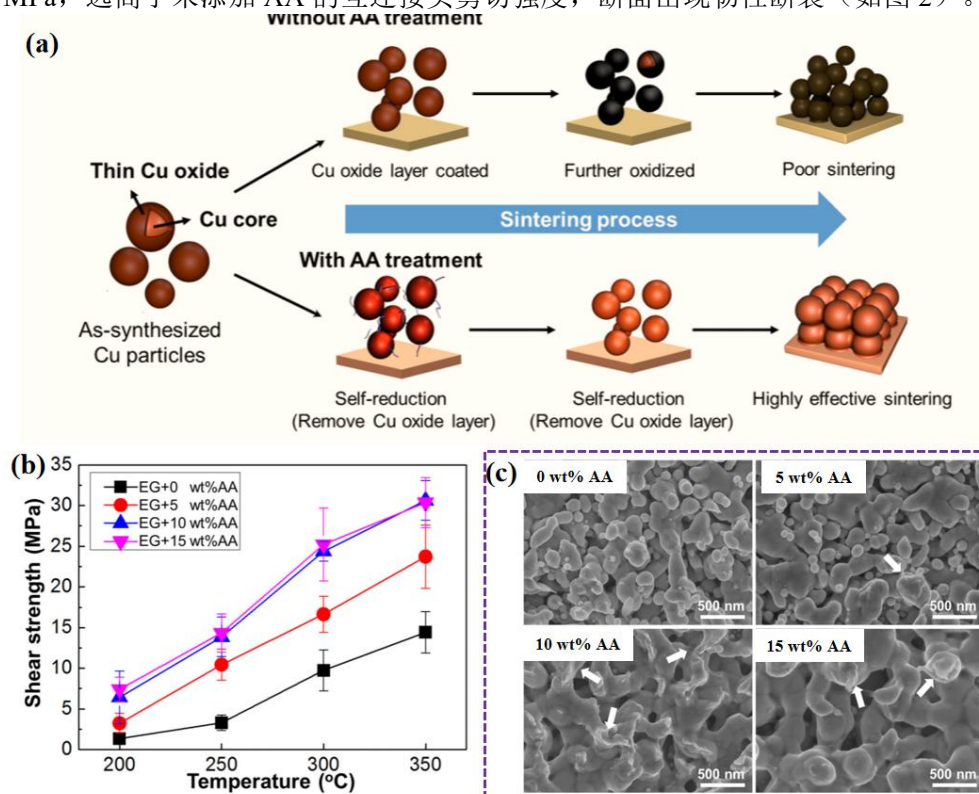


图 2 (a) AA 在纳米铜焊膏中的促进机制; (b) 烧结温度和 AA 含量对烧结接头剪切强度的影响; (c) 不同 AA 含量在 300°C 烧结接头断裂面^[16]

Fig. 2 (a) The promotion mechanism of AA in nano Cu pastes; (b) Variation in shear strength of sintered joints by Cu paste with different AA contents at different sintering temperatures; (c) Fracture surfaces of sintered joints obtained at 300°C with different AA contents^[16]

目前, PVP 被广泛用作铜纳米颗粒稳定剂, 以避免铜纳米颗粒直接接触发生团聚。但 PVP 分解温度通常大于 300°C, 致使低温烧结时 PVP 会阻碍铜纳米颗粒烧结互连行为, 难以获得高品质互连结构。为此, 华中科技大学牟运等^[17]提出还原铜离子-醇胺络合物制备尺寸可控、高稳定性铜纳米颗粒的方法。选用低熔点、还原性异丙醇胺代替 PVP 作为铜纳米颗粒稳定剂, 制备出高分散、小粒径铜纳米颗粒。将铜纳米颗粒分散到异丙醇胺和乙

二醇混合溶液中制备出自还原性纳米铜焊膏。异丙醇胺在低温烧结时表现出良好的还原能力, 可将氧化层还原成铜单质, 重新将高活性铜纳米颗粒表面裸露出来, 为铜纳米颗粒烧结提供强劲的驱动力, 以便低温获得高强度互连接头。研究表明, 在 200°C 热压烧结后即可形成高强度互连结构, 剪切强度高于 23 MPa, 断裂面呈现出明显的韧窝, 如图 3 所示。中国科学院深圳先进技术研究院孙蓉团队^[18]则将铜离子-醇胺络合物油墨引入纳米铜焊膏, 开发出一种新型自还原纳米铜焊膏, 解决铜纳米颗粒氧化和烧结温度高等问题, 在无需任何还原或惰性气氛条件下就可获得高强度互连结构。华南理工大学张新平课题组^[19]采用乳酸作为稳定剂, 制备出双峰尺寸铜纳米颗粒, 大尺寸铜纳米颗粒(~160nm) 被小尺寸铜纳米颗粒(~9nm) 包覆, 从而提高了铜纳米颗粒初始堆积密度。得益于乳酸还原性和高度致密微观结构, 在 260°C 烧结 20 分钟后, 互连接头表现出 48.54 MPa 的高剪切强度, 且互连界面存在大体积铜块烧结相。

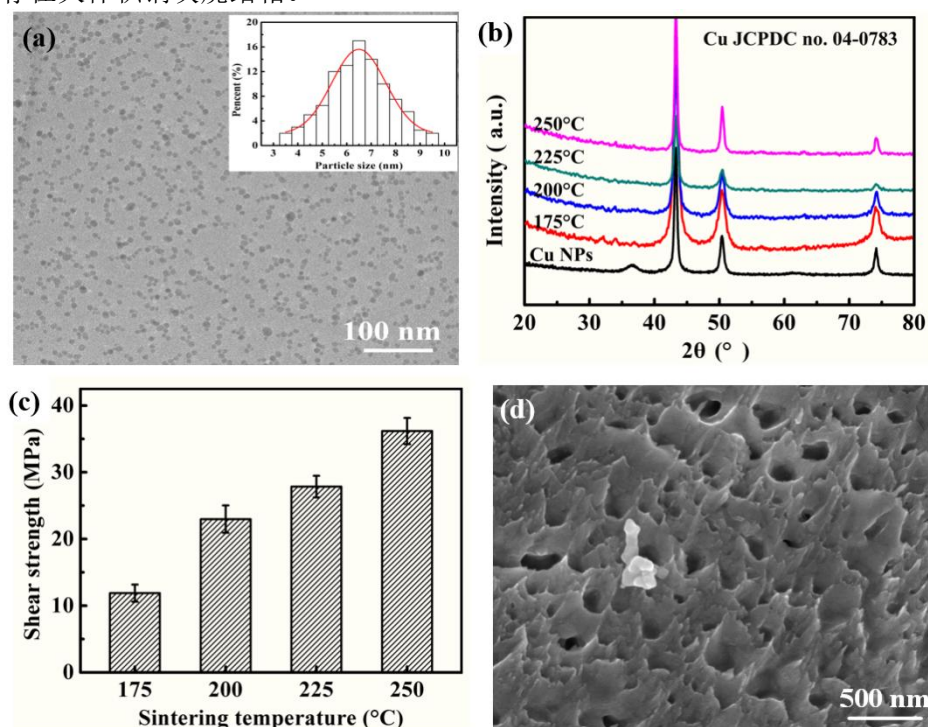


图 3 (a)铜纳米颗粒 TEM 图; (b) 不同烧结温度下烧结铜层 XRD 图; (c)烧结温度对烧结接头剪切强度的影响; (d) 225°C 烧结接头断裂面^[17]

Fig. 3 (a) TEM image of Cu nanoparticles; (b) XRD patterns of Sintered Cu layer at different sintering temperatures; (c) Variation in shear strength of sintered joints at different sintering temperatures; (d) Fracture surfaces of sintered joints at 300°C^[17]

除了铜纳米颗粒表面改性以外, 引入贵金属制备纳米铜基复合焊膏也是一种有潜力的解决方案^[20-22]。纳米铜基复合焊膏不仅能缓解铜纳米颗粒氧化问题, 还能借助纳米银优良的低温烧结特性强化复合焊膏烧结性能, 制备高品质互连结构。新加坡微电子研究所 J.-B. LEE 等人^[21]使用电镀的方法将铜与金属钢结合制备复合焊料, 在 200°C 烧结后形成高键合强度的铜钢接头, 在长期老化和多次热冲击下表现出优异的力学性能和界面可靠性。韩国工业技术研究所 B.-S. LEE 等人^[23]研究了铜锡复合接头在 200°C 键合后的物理性能。结果表明, 铜锡复合接头界面处形成的金属间化合物可显著提升接头的剪切强度, 其热力学性能均优于传统焊料。华中科技大学李俊杰等^[24]将铜纳米颗粒、银纳米颗粒和有机溶剂混合制备纳米铜银混合焊膏, 在 250°C 热压烧结后, 互连界面显示出致密结构, 断裂处表现出韧性变形, 剪切强度达到 25.41 MPa, 远高于纯铜互连接头。此外, 铜银异质互连界面处会通过金属键形成冶金合金相 (如图 4), 达到改善低温烧结性能的效果, 但此方法并未解决铜纳米颗粒氧化问题。为此, 清华大学闫剑锋等^[25]提出一种多元醇化学还原法制备

纳米铜银合金焊膏的方法，克服纳米银高成本、电迁移以及纳米铜易氧化等障碍。这种纳米铜银合金焊膏在 350°C 空气气氛下仍具有良好的抗氧化性，并能在 160°C 下形成牢固的互连接头，剪切强度达到 50 MPa。华中科技大学陈明祥课题组^[26]也开展了纳米铜银合金复合焊膏研究，发现铜银合金纳米颗粒具有良好的抗氧化性，能够有效降低烧结温度和提升烧结互连性能，是一种很有潜力的互连材料。

此外，国内外学者也开始关注银包铜纳米颗粒及其焊膏低温烧结性能。哈尔滨工业大学田艳红等^[27]制备出纳米银包铜复合焊膏，空气气氛热压烧结后，获得高强度互连接头。如图 5 所示，铜纳米颗粒表面沉积的银纳米颗粒可以提高银包铜纳米颗粒的抗氧化能力，且表面微小的银纳米颗粒在低温下可通过表面预熔化和预润湿形成银液体膜，从而降低银包铜纳米颗粒的烧结起始温度。此外，这种银包铜纳米颗粒特有的微观结构可有效降低互连界面烧结孔隙率，形成致密化、高强度互连接头。法国格勒诺布尔阿尔卑斯大学 T. Michaud 等^[28]对纳米铜、纳米银和纳米银包铜复合焊膏的烧结性能进行了比较研究，发现银包铜纳米颗粒致密化温度为 300°C，低于铜纳米颗粒的 375°C，但高于银纳米颗粒的 250°C。在 200°C、10 MPa 条件下热压烧结后，接头剪切强度达到 21 MPa，具有与纳米银焊膏相比拟的机械性能。可见，银包铜纳米颗粒不仅继承了铜银优良的导电导热性能，还兼顾了铜抗电迁移和银抗氧化等优势。但银包铜纳米颗粒制备工艺复杂，银壳层厚度不易控制，且银壳层与铜核结合强度低，易脱落，难以形成致密包覆银壳来完全抑制纳米铜核氧化。华中科技大学刘佳欣等^[29]则探究了烧结温度对纳米银包铜复合焊膏烧结性能的影响，发现互连接头剪切强度随烧结温度的升高而增加，且断裂面出现明显的韧性断裂和韧窝特征。此外，银包铜纳米颗粒氧化温度为 230.6°C，高于铜纳米颗粒的 172.8°C，且互连接头剪切强度明显高于纳米铜焊膏制备的互连接头。台湾国立中兴大学 C.-H. Hsiao 等^[8]使用商用氧化铜颗粒通过低温还原法和化学镀工艺制备银包铜纳米颗粒。热分析结果表明，银包铜纳米颗粒具有较强的抗氧化能力，与热喷雾热解得到的银颗粒混合，在 275°C 和 10 MPa 烧结条件下，铜银复合焊膏可以实现牢固的 Cu-Cu 互连，剪切强度达到 32.7 MPa。此外，在高温（250°C）和热循环（-65 -150°C）老化后下，互连接头剪切强度未出现明显下降，可靠性较高。

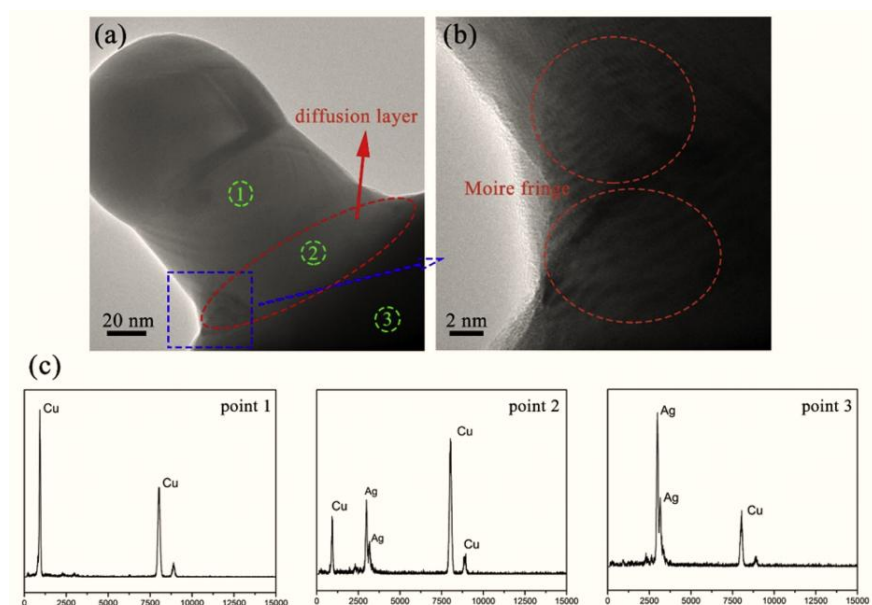


图 4 (a-b) 250°C 烧结铜银混合纳米颗粒 TEM 图; (c) 图 6(a) 中 1、2 和 3 点 EDX 能谱图^[24]
Fig. 4 (a-b) TEM images of the sintered Cu-Ag nanoparticles after sintering at 250°C; (c) EDX spectra of point 1, 2 and 3 in Fig. 6(a)^[24]

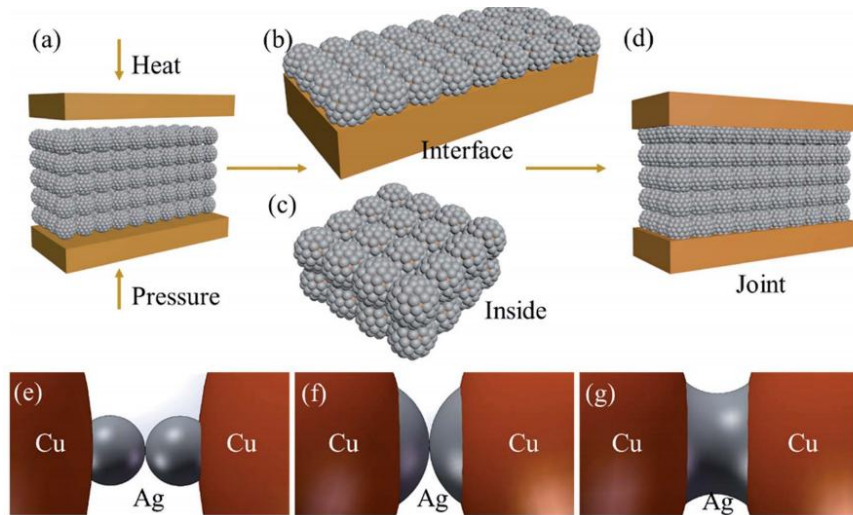


图 5 铜银核壳纳米颗粒烧结互连机理示意图^[27]

Fig. 5 Schematic diagram of sintering interconnection mechanism of Cu-Ag core-shell nanoparticles^[27]

3.2 烧结工艺研究进展

纳米铜烧结工艺调控一方面体现在烧结气氛，包括空气气氛、惰性气氛（Ar、N₂）、还原性气氛（Ar-H₂、H₂）和甲酸气氛。加拿大滑铁卢大学 A. Hu 等^[30]以 PVP 为稳定剂制备铜纳米颗粒用于铜导线与铜焊盘互连，虽然能在 200°C 空气中实现导线与焊盘的烧结互连，但铜纳米颗粒氧化严重，致使互连结构剪切强度低于 10 MPa。为此，学者开始采用惰性或还原性气氛进行热压烧结，将剪切强度提升到 20 MPa 以上，基本满足力学强度和服役需求^[31, 32]。然而，没法避免铜纳米颗粒制备和储存过程中的氧化，且还原性气体在低温下还原能力有限，也无法与互连层内部的铜纳米颗粒充分接触，导致难以完全去除表面氧化层。为了进一步提升气氛还原能力，日本美成大学 T. Suga 团队^[33]研究了甲酸气氛对还原铜纳米颗粒氧化层和烧结性能的影响，并提出甲酸气氛辅助铜纳米颗粒烧结互连机理，如图 6 所示。在 275°C、5 Mpa 条件下烧结 30 分钟后，接头剪切强度大于 70 MPa，断面出现金属韧性断裂，已形成冶金化互连结构。与甲酸气氛相比，Pt 活化甲酸气氛可产生 H 自由基，不仅可以加速溶剂快速蒸发，还能去除铜纳米颗粒氧化层，从而大幅度提升接头力学性能。

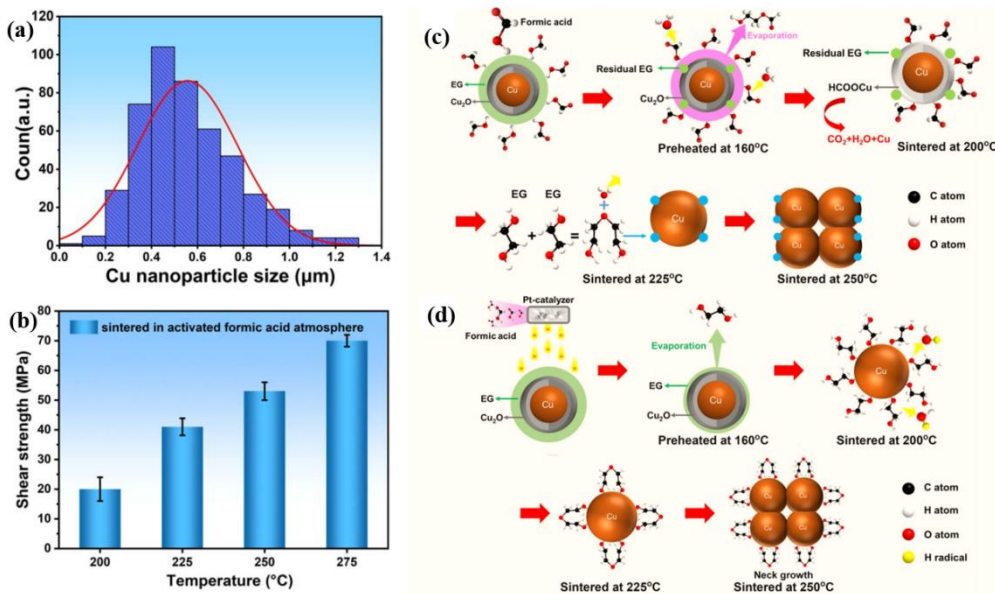


图 6 (a)铜纳米颗粒粒径分布图; (b)不同烧结温度互连接头剪切强度; 甲酸气氛辅助铜纳米颗粒烧结机理示意图; (c)无 Pt 催化, (d) Pt 催化^[33]

Fig. 6 (a) the size distribution of Cu nanoparticles; (b) Shear strength of joints sintered at different temperatures; Schematic diagrams of the sintering mechanisms of Cu nanoparticles in formic acid atmosphere: (c) without Pt catalysis, and (d) with Pt catalysis^[23]

另一方面，研究者开发出新型烧结技术取代传统热压烧结技术。哈尔滨工业大学计红军等^[34]采用超声辅助烧结技术实现纳米银包铜复合焊膏低温制备高强度互连结构。在 180°C 下制备的互接头剪强度达到 54.27 MPa，比热压烧结互连接头的剪切强度高出一个数量级。这种超低烧结温度和互接头高强度归因于超声波空化效应。超声波空化效应会增大纳米铜芯接触面积和生长速度，并加速纳米银壳的剥离和烧结互连，从而形成致密和结晶化烧结微结构，其微观结构与热压烧结完全不同，如图 7 所示。此外，哈尔滨工业大学田艳红等^[35]开发出脉冲电流烧结技术用于实现纳米铜焊膏烧结互连，在 200 ms 内可获得高强度互连结构，且剪切强度随脉冲电流增加而增大。脉冲电流为 1.0 kA 时，剪切强度达到 58.5 MPa，烧结铜层呈现出均质微结构和微孔隙，并表现出良好的高温可靠性。虽然超声辅助烧结和脉冲电流烧结技术能大幅度缩短烧结工艺时间和降低烧结温度，但超声摩擦产生的瞬时高温和大电流冲击都可能导致芯片性能衰减，甚至完全失效。

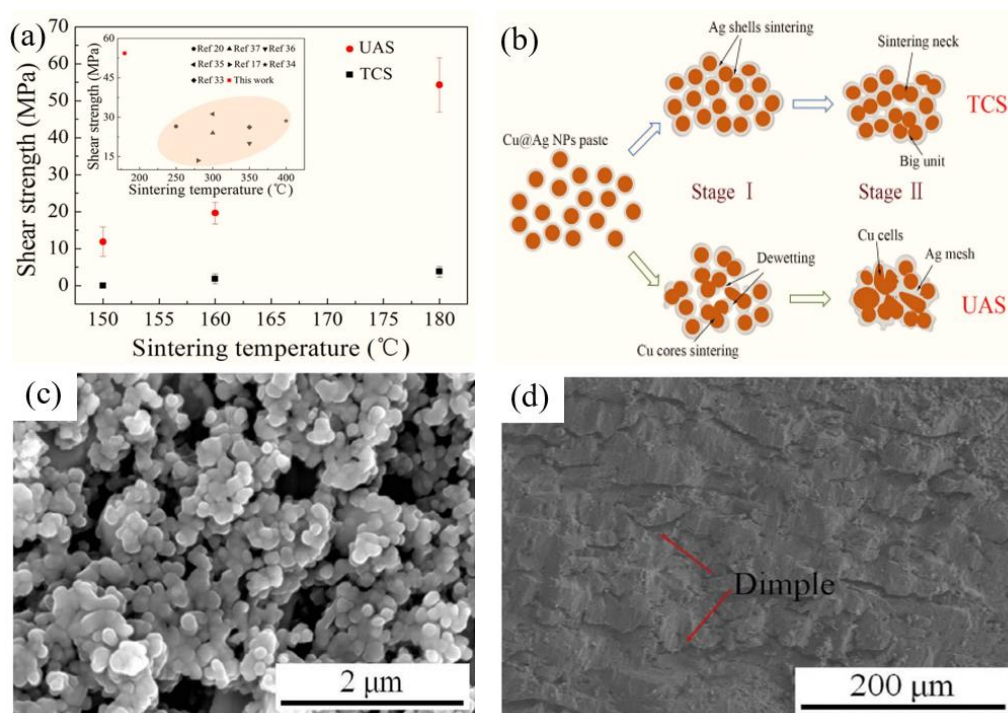


图 7 (a)超声辅助烧结 (UAS) 和热压烧结 (TCS) 制备的烧结接头剪切强度与烧结温度关系图; (b) UAS 和 TCS 微观结构演变示意图; 180°C 烧结接头断裂面: (c) TCS, (d) UAS^[34]

Fig. 7 (a) Shear strength of the sintered joints obtained by ultrasonic-assisted sintering (UAS) and thermo-compression sintering (TCS) as a function of sintering temperature; (b) Schematic illustration of the evolution of the microstructures in the TCS and UAS; Fracture surfaces of the sintered joints obtained at 180°C: (c) TCS, and (d) UAS^[34]

3.3. 烧结互连可靠性研究进展

互连可靠性是互连材料走向实际应用的关键性评价指标，通常包括高温老化、热冲击、热循环等老化测试手段。日本大阪大学 Y. Gao^[36]和中科院深圳先进技术研究所刘志权等^[37]探究了烧结铜互连接头在碳化硅功率器件应用中的热冲击可靠性和功率循环特性，并对比分析了热冲击气氛对互连接头性能的影响。结果如图 8 所示，烧结铜互连接头在空气气氛下表现出优异的抗热冲击性能，而在真空气氛下呈现出较差的可靠性，这种差异归功于烧结铜层在空气气氛下能生成致密氧化物，并增强烧结铜层力学强度。此外，功率循环试验后，封装结构整体热阻无明显变化，说明烧结铜层在功率循环试验期间没有出现大缺陷，

表现出优良的服役可靠性。华中科技大学牟运等^[10]利用微纳米复合铜焊膏制备出烧结铜接头，然后对互连接头进行了 300°C 高温老化和 -40~150°C 热冲击测试，老化时间和热冲击次数分别为 200 h 和 200 次。虽然烧结铜接头的剪切强度随老化时间和热冲击次数的增加有所降低，但剪切强度始终高于 35 MPa，满足微电子封装对互连结构力学性能要求，进而表明烧结铜接头具有良好的耐热性和抗热冲击性能。

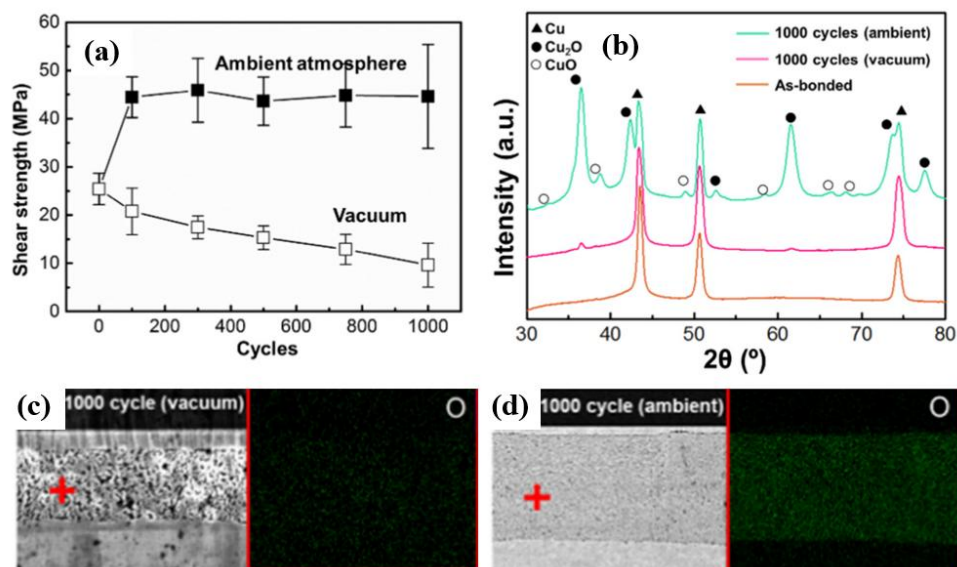


图 8 (a)空气和真空热冲击试验时烧结接头的剪切强度变化; (b)空气和真空热冲击前后烧结铜层的 XRD 图; 1000 次热冲击后烧结接头的 SEM 图和 EDX 能谱谱: (c)真空, (d)空气^[36]

Fig. 8 (a) The shear strength evolution of sintered joints during the thermal shock tests in ambient and vacuum; (b) XRD patterns of sintered Cu layer before and after the thermal shock tests in ambient and vacuum; SEM images and EDX spectra of joints after 1000 cycles of the thermal shock tests: (c) vacuum, and (d) ambient^[36]

日本大岛大学 Y. Yamada 等^[38]制备了用于电力电子器件的烧结铜接头，并分析了基板金属层对互连接头可靠性的影响。发现镀银或镀铜基板样品的热阻在功率循环后几乎没有变化，而镀金或镀镍基板样品的热阻明显增大。丰田中央研发实验室 T. Ishizaki 等^[39]研究了烧结铜接头的功率循环可靠性，并与锡基焊料 (Sn-0.7Cu) 接头进行对比分析。65~200°C 功率循环试验不会对烧结铜接头造成严重损坏，互连界面未形成大量裂纹，在 65~250°C 功率循环试验 3000 次后，烧结铜接头产生了垂直裂纹，但微观结构的变化对器件工作温度没有影响，这是由于垂直裂纹对热流传递无影响的原因。相反，Sn-0.7Cu 焊接接头在 65~200°C 功率循环试验 200 次后就会产生横向裂纹，阻碍热传导，使得器件工作温度迅速上升。可见，烧结铜接头比 Sn-0.7Cu 焊接接头具有更好的功率循环可靠性。英国伦敦国王学院 Y. Zuo 等^[40]揭示了高温老化过程中氧化对烧结铜结构孔隙率和强度的影响。如图 9 所示，老化初始阶段形成的氧化物倾向于填充松散区域和烧结铜层孔隙，增加烧结铜层整体密度和强度。随着脆性氧化物进一步生长以及颗粒不断粗化行，使塑性烧结铜基体变成脆性结构。同时由于铜原子和氧原子扩散速率的不同，会沿晶界氧化处生成新的纳米孔隙，削弱烧结铜层结合强度，使得剪切强度从 32.0 MPa 缓慢降低至 26.5MPa，与接头初始强度类似。这些结果表明烧结铜互连接头具有良好的热可靠性，有望取代高温无铅焊料和纳米银焊膏成为新一代高温互连材料。

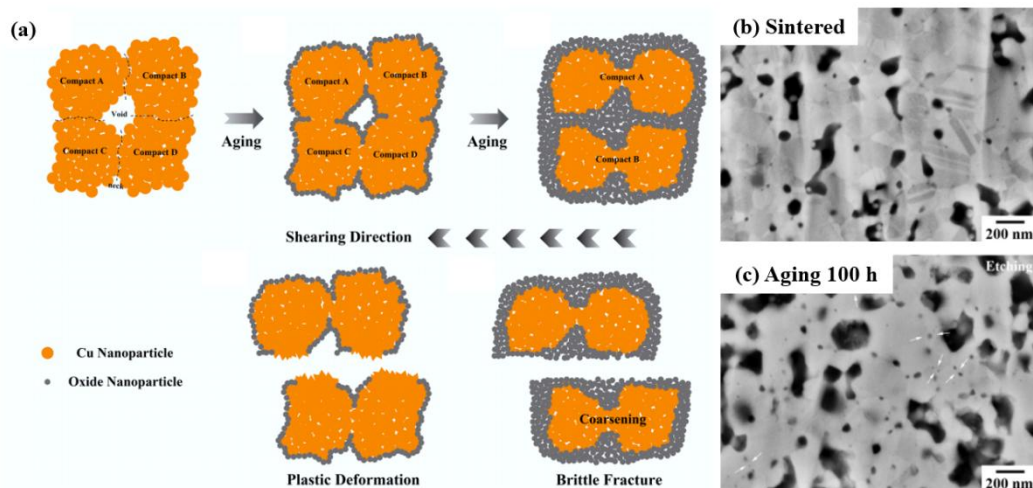


图 9 (a)烧结铜结构粗化过程示意图; (b)老化前和(c)老化 100h 烧结接头横截面 SEM 图^[40]
Fig. 9 (a) Schematic illustration of the coarsening process of sintered Cu structure; SEM images of sintered joint cross section before (b) and (c) after aging for 100 h^[40]

4 封装应用

纳米铜焊膏作为新一代高温互连材料，在低温烧结后可形成耐高温、高导热同质互连结构，不仅能避免锡基互连材料桥接短路和电迁移导致的服役可靠性问题，还能解决异质互连结构热膨胀系数不匹配问题，满足大规模集成电路装和大功率器件封装对电热传输品质、高效散热和可靠性的要求。IBM 研究院 J. Zürcher 等人^[12]则利用微触吸附法将纳米铜焊膏吸附到凸点阵列上，并实现了凸点阵列互连。但凸点表面的铜纳米颗粒分布不均匀，致使互连界面存在大孔洞缺陷，且互连强度低于 10 MPa；此外，随着凸点阵列节距缩小，凸点侧壁粘附的焊膏会彼此连接，致使凸点间短路。华中科技大学牟运等近期采用电流体喷印技术将纳米铜焊膏转印到 20 微米凸点阵列上，已初步实现了凸点阵列互连封装（如图 10），证明电流体喷印技术实现纳米铜焊膏精准转移是可行的。但还存在电喷尺寸较大、非焊盘区域污染、焊膏微液滴沉积不均匀和键合强度偏低等问题，需要进一步优化工艺。

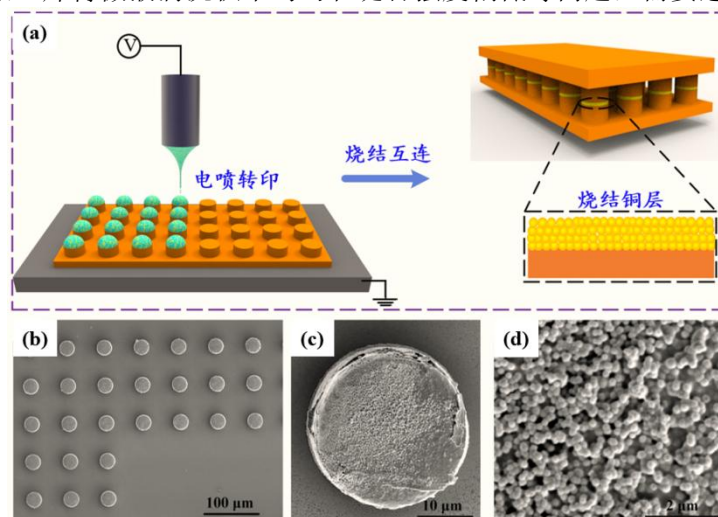


图 10 (a)电喷转印纳米铜焊膏及其烧结互连示意图; (b-d)铜凸点阵列和铜纳米颗粒沉积形貌^[17]
Fig. 10 (a) Schematic diagram of electrohydrodynamic printing nano Cu paste and its sintering interconnection; (b-d) Cu bump arrays and deposition morphologies of Cu nanoparticles^[17].

此外，华中科技大学陈明祥课题组^[41]提出了纳米铜焊膏互连封装大功率 LED 器件的方法。如图 11 所示，当烧结温度为 250℃ 时，烧结铜层电阻率和热导率分别为 5.1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

和 $142.37 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，表现出优异的导电导热性能，烧结铜层孔隙率低，无微裂纹，且封装的 LED 器件显示出 6.58 K/W 的低热阻和 3.22°C 的低结温变化，明显低于传统锡膏(SAC305)和纳米铜银导热膏封装的 LED 器件。荷兰代尔夫特理工大学 X. Liu 等^[42]将纳米铜焊膏用于 SiC MOSFET 功率电子器件贴片封装，由于压力和温度对促进颈缩生长、烧结网络形成、孔隙隔离和脆韧性断裂转变有积极作用，从而产生高结合强度，且封装的 SiC MOSFET 样品表现出优异的室温和高温性能。这些结果表明，纳米铜焊膏为增强大功率器件散热能力提供了一条行之有效的技术方案。

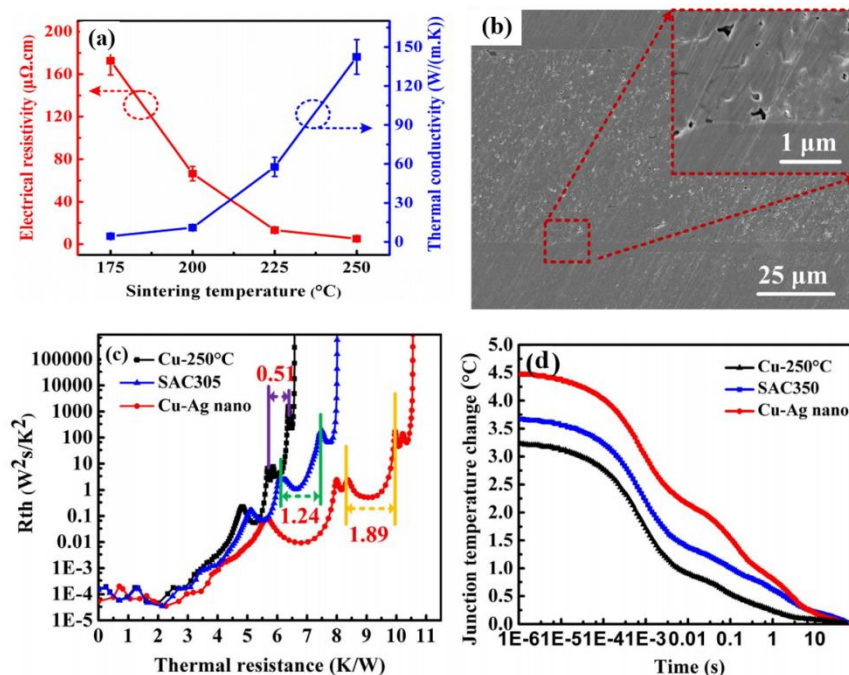


图 11 (a) 烧结温度对烧结 Cu 层电阻率和热导率的影响；(b) 烧结铜层横截面 SEM 图；不同互连材料封装 LED 样品的(c)差分热阻结构函数和(d)结温变化图^[41]

Fig. 11 (a) Electrical resistivity and thermal conductivity of sintered Cu layer at different sintering temperatures; (b) Cross-section SEM image of sintered Cu layer; (c) Differential structure functions and (d) junction temperature changes of LEDs by different interconnect materials^[41]

5 总结与展望

纳米铜焊膏烧结互连技术不仅能避免电迁移导致服役可靠性问题，还能解决异质互连结构热膨胀系数不匹配问题，获得耐高温、高导电导热互连结构，在集成电路和功率器件封装等领域具有重要应用价值。近年来，纳米铜焊膏烧结互连技术取得了长足的进步，主要体现在纳米铜焊膏稳定性和低温烧结性能的不断提高，一定程度解决了纳米铜焊膏烧结互连技术面临的烧结温度高、铜纳米颗粒易氧化和互连性能差等技术挑战。本文重点从纳米颗粒烧结互连机理、烧结工艺调控、铜纳米颗粒表面改性、纳米铜基复合焊膏、互连可靠性和封装应用角度阐述了纳米铜焊膏烧结互连技术的重要研究进展。虽然纳米铜焊膏烧结互连技术取得了不错的研究进展，但当前研究集中在提升铜纳米颗粒稳定性，对焊膏有机物功能和配方的研究相对缺乏，未开发出一款可商业化应用的纳米铜焊膏。此外，目前主要采用热强化试验评估互连结构可靠性，尚未形成可靠的理论来解释互连界面的热载荷疲劳损伤和力学行为，并且对功能性集成电路和功率器件研究极少，缺乏器件模块互连可靠性和失效机制探索。在今后研究中，应重点关注纳米铜基复合焊膏和器件级互连可靠性的研究，同时提升纳米铜颗粒稳定性和低温烧结互连性能和服役寿命，突破纳米铜焊膏烧结互连技术瓶颈，并促进纳米铜焊膏在集成电路和功率器件封装领域的应用。

参考文献

- [1] Chen TF and Siow KS. Comparing the mechanical and thermal-electrical properties of sintered copper (Cu) and sintered silver (Ag) joints [J]. *Journal of alloys and Compounds*, 2021, 866: 158783.
- [2] Li Y and Goyal D. 3D microelectronic packaging: from fundamentals to applications [M]. Springer; 2017.
- [3] 徐恒一, 徐红艳, 臧丽坤, 等. 功率器件芯片互连用低温烧结铜基电子浆料研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(01): 9-18.
Xu H, Xu H, Zang L, et al. Research progress of low-temperature sintered Cu based electronic paste for power device chip interconnection [J]. *Electronic Components and Materials*, 2022, 41 (01): 9-18.
- [4] Chen J, Yang J, Zhang Y, et al. Effect of substrates on the formation of Kirkendall voids in Sn/Cu joints [J]. *Welding in the World*, 2019, 63(3): 751-757.
- [5] Tu K-N and Liu Y. Recent advances on kinetic analysis of solder joint reactions in 3D IC packaging technology [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, 136: 1-12.
- [6] 杨金龙, 董长城, 骆健. 新型功率模块封装中纳米银低温烧结技术的研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33(S2): 360-364.
Yang J, Dong C, Luo J. Research progress in low-temperature sintering technology of nano silver in novel power module packaging [J]. *Material Guide*, 2019, 33 (S2): 360-364.
- [7] 宫贺, 姚尧. 高功率芯片封装材料烧结纳米银的尺寸效应 [J]. *电子与封装*, 2022, 22(06): 104.
Gong H, Yao Y. Size effect of sintered silver nanoparticles as high power chip packaging materials [J] *Electronics and Packaging*, 2022, 22 (06): 104.
- [8] Hsiao C-H, Kung W-T, Song J-M, et al. Development of Cu-Ag pastes for high temperature sustainable bonding [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 684: 500-509.
- [9] Mou Y, Cheng H, Peng Y, et al. Fabrication of reliable Cu-Cu joints by low temperature bonding isopropanol stabilized Cu nanoparticles in air [J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 353-356.
- [10] 牟运. 纳米铜膏低温 Cu-Cu 键合技术及其应用研究 [D]. 华中科技大学 2020.
Mou Y. Low temperature Cu-Cu bonding technology of nanoCu paste and its application [D] Huazhong University of Science and Technology [D]. 2020.
- [11] Kart HH, Yildirim H, Kart SO, et al. Physical properties of Cu nanoparticles: A molecular dynamics study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(1-2): 204-212.
- [12] Liu X, Li S, Tan C, et al. Coalescence kinetics and microstructure evolution of Cu nanoparticles sintering on substrates: a molecular dynamics study [J]. *journal of materials research and technology*, 2022, 17: 1132-1145.
- [13] Jeong S, Woo K, Kim D, et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing [J]. *Advanced functional materials*, 2008, 18(5): 679-686.
- [14] Mou Y, Peng Y, Zhang Y, et al. Cu-Cu bonding enhancement at low temperature by using carboxylic acid surface-modified Cu nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 179-183.
- [15] Liu J, Chen H, Ji H, et al. Highly conductive Cu-Cu joint formation by low-temperature

-
- sintering of formic acid-treated Cu nanoparticles [J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(48): 33289-33298.
- [16] Gao Y, Li W, Chen C, et al. Novel copper particle paste with self-reduction and self-protection characteristics for die attachment of power semiconductor under a nitrogen atmosphere [J]. Materials & Design, 2018, 160: 1265-1272.
- [17] Mou Y, Liu J, Cheng H, et al. Facile preparation of self-reducible Cu nanoparticle paste for low temperature Cu-Cu bonding [J]. JOM, 2019, 71(9): 3076-3083.
- [18] Yuan Y, Wu H, Li J, et al. Cu-Cu joint formation by low-temperature sintering of self-reducible Cu nanoparticle paste under ambient condition [J]. Applied Surface Science, 2021, 570: 151220.
- [19] Huang H, Wu X, Zhou M, et al. Superior strength and strengthening mechanism of die attachment joints by using bimodal-sized Cu nanoparticle paste capable of low-temperature pressureless sintering [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(3): 3391-3401.
- [20] Li J, Agyakwa P, Johnson C. Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process[J]. Acta Materialia, 2011, 59(3): 1198-1211.
- [21] Lee J, Hwang H, Rhee M. Reliability Investigation of Cu/In TLP Bonding [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(1): 435-441.
- [22] Liu X, He S, Nishikawa H. Thermally stable Cu₃Sn/Cu composite joint for high-temperature power device [J]. Scripta Materialia, 2016, 110:101-104.
- [23] Lee B and Yoon J. Cu-Sn Intermetallic Compound Joints for High-Temperature Power Electronics Applications [J]. Journal of Electronic Material, 2018, 47(1): 430-435.
- [24] Li J, Liang Q, Shi T, et al. Design of Cu nanoaggregates composed of ultra-small Cu nanoparticles for Cu-Cu thermocompression bonding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 793-800.
- [25] Yan J, Zhang D, Zou G, et al. Preparation of oxidation-resistant Ag-Cu alloy nanoparticles by polyol method for electronic packaging [J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(2): 1286-1293.
- [26] Zuo Y, Carter-Searjeant S, Green M, et al. High bond strength Cu joints fabricated by rapid and pressureless in situ reduction-sintering of Cu nanoparticles [J]. Materials Letters, 2020, 276: 128260.
- [27] Tian Y, Jiang Z, Wang C, et al. Sintering mechanism of the Cu–Ag core–shell nanoparticle paste at low temperature in ambient air [J]. Rsc Advances, 2016, 6(94): 91783-91790.
- [28] Michaud T, Baffie T, Nobre SS, et al. High performance metallic joints from screen-printed Cu@ Ag nanopastes [J]. Materialia, 2020, 14: 100871.
- [29] Liu J, Mou Y, Peng Y, et al. Oxidation-resistant Cu-Ag core-shell nanoparticle paste for high temperature electronic packaging [C] // 20th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT) 2019: 1-4.
- [30] Jianfeng Y, Guisheng Z, Anming H, et al. Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(40): 15981-15986.
- [31] Li J, Yu X, Shi T, et al. Low-temperature and low-pressure Cu–Cu bonding by highly sinterable Cu nanoparticle paste [J]. Nanoscale research letters, 2017, 12(1): 1-6.

-
- [32] Ishizaki T and Watanabe R. A new one-pot method for the synthesis of Cu nanoparticles for low temperature bonding [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25198-25206.
- [33] Li J, Xu Y, Zhao X, et al. Enhancement and mechanism of copper nanoparticle sintering in activated formic acid atmosphere at low temperature [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(5): 054004.
- [34] Ji H, Zhou J, Liang M, et al. Ultra-low temperature sintering of Cu@ Ag core-shell nanoparticle paste by ultrasonic in air for high-temperature power device packaging [J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2018, 41: 375-381.
- [55] Huang Y, Hang C, Tian Y, et al. Rapid sintering of copper nanopaste by pulse current for power electronics packaging. [C] // 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2017: 561-564.
- [36] Gao Y, Takata S, Chen C, et al. Reliability analysis of sintered Cu joints for SiC power devices under thermal shock condition [J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, 100: 113456.
- [37] Gao Y, Jiu J, Chen C, et al. Oxidation-enhanced bonding strength of Cu sinter joints during thermal storage test [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 115: 251-255.
- [38] Yamada Y, Hasegawa K, Ikeda Y, et al. Reliability of pressure-free Cu nanoparticle joints for power electronic devices [J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, 100: 113316.
- [39] Ishizaki T, Kuno A, Tane A, et al. Reliability of Cu nanoparticle joint for high temperature power electronics [J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(9-10): 1867-1871.
- [40] Zuo Y, Robador A, Wickham M, et al. Unraveling the complex oxidation effect in sintered Cu nanoparticle interconnects during high temperature aging [J]. *Corrosion Science*, 2022, 209: 110713.
- [41] Mou Y, Wang H, Peng Y, et al. Enhanced heat dissipation of high-power light-emitting diodes by Cu nanoparticle paste [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, 40(6): 949-952.
- [42] Liu X, Li S, Fan J, et al. Microstructural evolution, fracture behavior and bonding mechanisms study of copper sintering on bare DBC substrate for SiC power electronics packaging [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 1407-1421.