

引文格式:

史铁林, 李俊杰, 朱朋莉, 等. 基于纳米铜烧结互连键合技术的研究进展 [J]. 集成技术, 2021, 10(1): 3-13.

Shi TL, Li JJ, Zhu PL, et al. The development of interconnection and bonding technology based on sintering of nano-Cu [J]. Journal of Integration Technology, 2021, 10(1): 3-13.

基于纳米铜烧结互连键合技术的研究进展

史铁林¹ 李俊杰^{2,3*} 朱朋莉^{2,3} 赵 涛^{2,3} 孙 蓉^{2,3}

¹(华中科技大学机械科学与工程学院 武汉 430074)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

³(深圳先进电子材料国际创新研究院 深圳 518103)

摘 要 第三代半导体与功率器件的快速发展对封装互连技术提出了新的需求, 纳米铜、银烧结互连技术因其优异的导电、导热、高温服役特性, 成为近年来第三代半导体封装进一步突破的关键技术。其中, 纳米铜相较于纳米银烧结具有明显的成本优势和更优异的抗电迁移性能, 然而小尺寸铜纳米颗粒的制备、收集与抗氧化性都难以保证, 影响了其低温烧结性能与存储、使用的可靠性。该文回顾了近年来面向第三代半导体与功率器件封装的纳米铜烧结技术的最新研究成果, 分析了尺度效应、铜氧化物对烧结温度及扩散的影响, 总结了键合表面纳米化修饰、铜纳米焊料的制备与烧结键合、铜纳米焊料氧化物自还原等多项技术的优势与特点, 展望了烧结铜技术进一步面向产业化应用的研究方向。

关键词 第三代半导体; 高温服役; 纳米铜烧结; 互连键合; 功率器件封装

中图分类号 TG 457.13 **文献标志码** A **doi**: 10.12146/j.issn.2095-3135.20200916001

The Development of Interconnection and Bonding Technology Based on Sintering of Nano-Cu

SHI Tielin¹ LI Junjie^{2,3*} ZHU Pengli^{2,3} ZHAO Tao^{2,3} SUN Rong^{2,3}

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

²(Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

³(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen 518103, China)

*Corresponding Author: lij@siat.ac.cn

Abstract The rapid development of third-generation semiconductors and power devices has put forward new requirements for packaging interconnection technology. Nano-copper and silver sintering interconnections have become the key technology to further breakthroughs in third-generation

收稿日期: 2020-09-16 修回日期: 2020-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51805197)

作者简介: 史铁林, 博士, 教授, 教育部长江学者, 研究方向为电子封装与无损检测; 李俊杰(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为电子封装金属互连材料与工艺, E-mail: lij@siat.ac.cn; 朱朋莉, 博士, 研究员, 研究方向为芯片级封装材料; 赵涛, 硕士, 高级工程师, 研究方向为芯片电磁屏蔽材料; 孙蓉, 博士, 研究员, 研究方向为先进电子封装材料。

semiconductor packaging due to their excellent electrical conductivity, thermal conductivity, and high-temperature service characteristics. Compared to nano-silver, the nano-copper sintering technology has obvious advantages such as low-cost and better resistance to electromigration. However, the preparation, collection and oxidation resistance of small-sized copper nanoparticles are difficult to guarantee, which will affect the low-temperature sintering performance, and the reliability of use and storage. This paper reviews the latest research results of nano-copper sintering technology for third-generation semiconductor and power device packaging in recent years, analyzes the scale effect, the influence of copper oxide on sintering temperature and diffusion, and summarizes the advantages and characteristics of multiple technologies such as nano-modification of bonding surface, preparation and sintering of copper nano-solder, and self-reduction of copper nano-solder, prospects the research direction of nano-copper sintering technology for further industrial application.

Keywords third-generation semiconductor; high-temperature service; nano-copper sintering; interconnection and bonding; high-power device packaging

Funding This work is supported by National Natural Science Foundation of China (51805197)

1 引 言

半导体器件或芯片封装工艺中的互连键合技术是保证集成电路(Integrated Circuits, ICs)电气性能、机械性能、热传导性能等多方面物理特性的关键技术,直接影响到 IC 产品的小型化、功能化、可靠性等重要特征,可分为微凸点间互连、芯片叠层互连、芯片贴装互连、芯片与基板间互连等。一方面,随着 IC 制程线宽的不断减小和封装密度的大幅升高,传统的铜/锡/铜互连结构逐步出现了锡须生长搭桥失效、锡焊料外溢短路、电迁移及热循环导致的柯肯达尔孔洞形成等系列可靠性问题;另一方面,随着消费电子、汽车、军工、航空航天的发展,功率半导体器件也呈现出快速发展趋势,用于传统贴片、电气互连的无铅焊料及导电银胶已经无法承受器件工作功率的进一步增加及服役温度的进一步提升^[1-2]。因此,高导电导热、耐高温且高服役可靠新型焊料的开发迫在眉睫。

金属铜、银具有优异的导电、导热特性,可

承载更高的电流密度,在学术界及产业界是被广泛认可的高性能互连材料,并且其高熔点(铜为 1 083.40 °C、银为 961.78 °C)也使得金属铜、银互连结构可满足功率器件的高温服役需求。然而,半导体制造与封装工艺无法承受高于铜或银熔点的温度,无法实现液相互连。

随着纳米技术的发展,研究人员发现随着纳米材料尺寸的不断减小,纳米材料的烧结温度也会随之降低,可远低于材料自身熔点,此现象被称为纳米材料的尺度效应^[3-5]。因此,将纳米铜、银材料配制成纳米焊料或者在键合表面制备纳米结构作为键合中间层以降低键合温度的间接键合是切实可行的技术方案。近年来,出现了不少关于纳米颗粒烧结型焊膏的文献、专利报道与工业化产品,但大部分关注点都集中在纳米银烧结的研究上,因为纳米银可在空气中烧结而不会被氧化,且烧结温度更低,理论上更容易推向实际应用^[6-10]。然而,相较于金属银材料,铜的资源更丰富,成本更低,其作为互连材料拥有更优异的抗电迁移特性,应用前景广泛^[11-13]。因此,低温纳

米铜烧结互连技术也成为了近年来的研究热点。

随着第三代半导体的快速发展, 面向学术界与产业界对纳米铜烧结键合的技术需求, 本文总结了尺度效应、铜氧化物对纳米铜低温烧结形成的影响, 并总结回顾了近年来基于铜纳米结构修饰、铜纳米焊料、铜自还原等技术实现低温烧结键合的研究进展。旨在为半导体研究及从业人员提供纳米铜烧结互连相关的理论依据及技术支持, 同时可为烧结铜互连技术在第三代半导体封装中的进一步研究与产业化应用指出方向。

2 影响低温铜互连形成的关键因素

烧结互连形成的本质是铜原子的界面扩散, 而影响扩散率的主要因素是纳米铜的尺寸及表层氧化物, 因此尺度效应与表层氧化物是烧结温度能否可以有效降低的关键因素。

2.1 尺度效应对烧结温度的影响

如图 1 所示, 在尺度效应的作用下, 铜纳米颗粒间的互连烧结颈形成主要是来自于表面扩散、晶界扩散、晶内扩散及晶间扩散四个部分^[14-16]。晶体颗粒间的收缩及致密化现象的产生, 是由于原子从颗粒间接触表面或者晶界处离开, 然后导致两个颗粒球心距离变得更近。这个

过程中, 两个颗粒间颈连接处变得更宽, 同时使得其接触面积也相对增加。致密化现象主要由晶界扩散与晶间扩散产生, 而导致晶界扩散的激活能要远低于晶间扩散所需的能量。因此, 暴露更多的晶界更加有助于低温烧结的产生。对于更小的颗粒尺寸或者更小的晶粒尺寸, 晶界所占的体积比更高, 更易形成低温烧结。

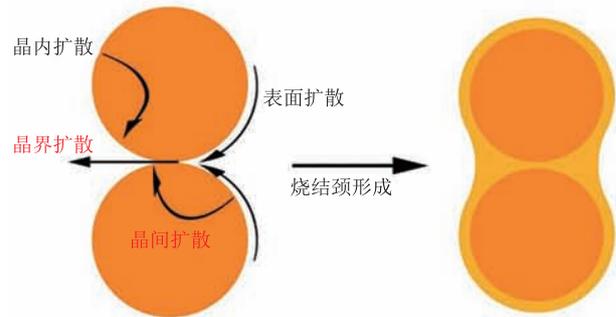


图 1 烧结形成机理示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of sintering mechanism^[16]

2.2 氧化物对烧结形成的影响

一方面, 铜纳米颗粒的尺寸是决定烧结温度的重要因素; 另一方面, 铜纳米颗粒的表层氧化物也会决定铜原子是否可在纳米颗粒接触界面顺利扩散。2008 年, 韩国延世大学 Moon 课题组研究报道称, 铜纳米颗粒表面氧化层厚度在极大程度上会影响铜纳米颗粒间的烧结颈形成, 具体如图 2 所示^[17]。该研究表明, 随着铜氧化层厚度的

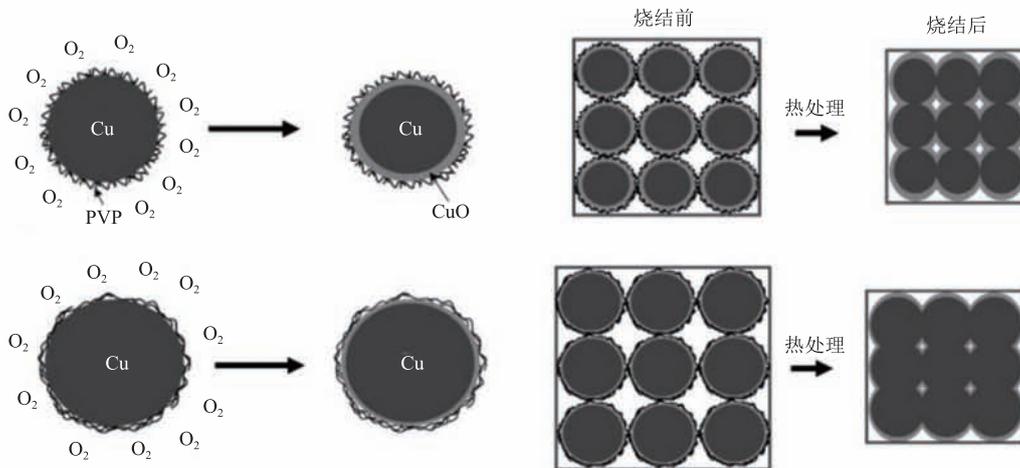


图 2 铜纳米颗粒表层氧化对烧结性能的影响示意图^[17]

Fig. 2 Schematic diagram of the influence of copper oxides^[17]

降低, 纳米颗粒在 275 °C 下的烧结电阻率实现了明显的改善。综上, 铜键合层的纳米化与抗氧化处理是有效降低烧结互连温度的关键所在。

3 基于键合表面纳米化修饰的互连键合

键合表面的纳米结构生长是一种均匀纳米化处理的有效途径, 可通过重新设计传统镀膜工艺(如磁控溅射、化学气相沉积、热蒸发和电子束蒸发等)的工艺参数与工艺方法来实现。

3.1 倾斜沉积纳米结构修饰与键合研究

2007 年, 加拿大阿尔伯塔大学的 Hawkeye 等^[18]提出了一种改变待镀膜基底与入射流角度的倾斜沉积方法, 以实现微纳米结构的生长。铜纳米棒作为一种特殊的纳米结构, 也存在一定的低温烧结特性^[19]。2017 年, 华中科技大学的沈俊杰在其硕士学位论文中就引入了倾斜沉积的铜纳米棒制备工艺, 并将其应用至铜互连键合研究中^[20]。该作者采用磁控溅射与热蒸发工艺分别在硅片基底上实现了铜纳米棒倾斜沉积, 具体如图 3 所示。其中, 热蒸发所得的铜纳米棒直径约为 80 nm, 呈现出明显的纳米形貌特征。基于此纳米结构可在 300 °C、氩氢混合气的键合条件下实现强度超过 21.5 MPa 的互连结构, 相

较于纳米修饰前实现键合强度的大幅提升。通过作者的对比实验可以推断, 特征明显的纳米结构会在同样的烧结温度下实现更高效的铜原子扩散, 从而形成更完整的互连结构。热蒸发制备铜纳米棒的工艺过程简单, 易实现批量生产, 若能进一步提升在 300 °C 以内的键合强度并同时开发出更有效的抗氧化工艺, 将产生极高的实际应用价值。

3.2 高压溅射纳米结构修饰与键合研究

2017 年, 清华大学的 Wu 等^[21]报道了一种高压溅射基底表面制备铜纳米颗粒的方法, 并应用于铜铜键合研究中。Wu 等^[21]文中指出, 在磁控溅射的工艺中, 溅射腔体的工作气压不同会导致激发的靶材溅射原子沉积到基底过程中的平均自由程也不同: 随着溅射气压的增高, 溅射原子的平均自由程增长, 溅射铜原子与氩分子发生碰撞的概率增加, 即铜原子沉积到基底之前, 因碰撞产生的无规则运动变多, 具体如图 4(a) 所示。依据此原理, 作者将磁控溅射的溅射气压调整至 10 Pa, 溅射原子的大量无规则运动使得其在基底表面形成了分散的纳米颗粒形貌(图 4(c))。这种尺寸为 20 nm 左右的铜纳米颗粒具有高表面活性, 有望使铜基底间实现低温烧结键合。

2018 年, 清华大学的 Wu 等^[22]继续将此铜纳

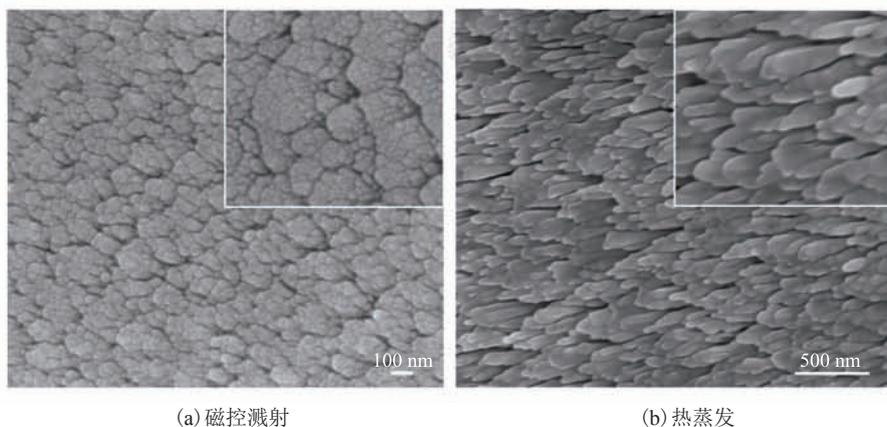


图 3 由磁控溅射与热蒸发工艺实现的铜纳米棒倾斜沉积^[20]

Fig. 3 Cu nanorods deposition with an angle by magnetron sputtering and thermal evaporation^[20]

米颗粒制备方法应用至微凸点纳米化修饰及高密度互连键合中。作者通过光刻胶掩膜工艺, 选择性将铜凸点暴露, 再通过高压溅射工艺在待键合铜凸点上制备疏松铜纳米颗粒结构, 随后 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 键合温度与 40 MPa 键合压力下, 进行了 3 min 快速晶圆级铜铜键合, 得到平均剪切强度为 18.5 MPa 铜互连结构。应用于高密度键合的截面形貌如图 5 所示。从图 5 可看出, 基于此高压溅射的纳米化修饰方法, 可实现在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 节距下的高密度互连键合。不同于铜锡铜互连, 该项工艺下实现的铜互连无任何外溢现象产生, 不会形成窄截距下的搭桥短路。从图 5 (b) 中也可以清晰地看出, 铜铜键合层没有明显的孔洞和键合界面, 产生了优异

的扩散互连结构。

相较于前文华中科技大学沈俊杰等^[20]利用热蒸发倾斜溅射工艺制备铜纳米棒以降低键合温度的思路, 此项利用高压溅射制备的疏松铜纳米颗粒结构拥有更小的纳米结构尺寸, 可在更低的温度下实现优异的烧结键合性能, 并且在高密度晶圆上进行了可行性验证, 进一步提升了纳米结构修饰技术在 IC 封装中的产业价值。高压溅射纳米颗粒的主要问题在于, 此项工艺采用磁控溅射设备的非常规工艺参数, 对加工设备的可靠性与耐久性都提出了更高的要求。若能同时对工艺参数相匹配的磁控溅射设备进行优化设计与制造, 此项烧结互连键合技术将有望实现大规模推广。

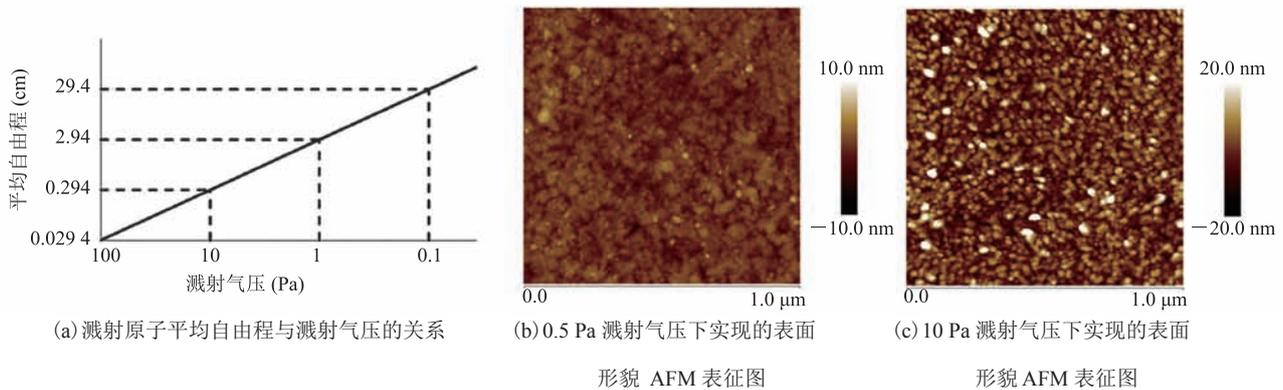


图 4 不同溅射气压对铜纳米结构表面形貌的影响^[21]

Fig. 4 Effect of different sputtering pressure on the surface morphology of copper nanostructures^[21]

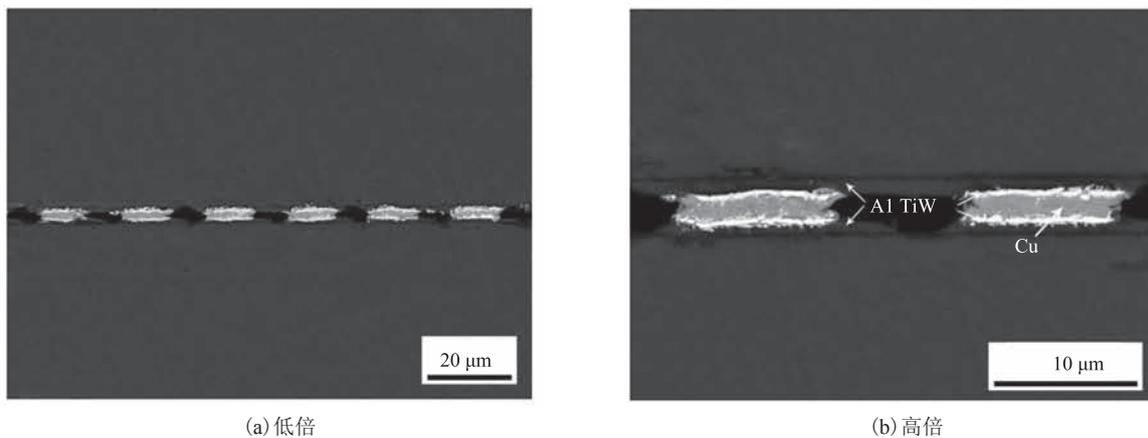


图 5 基于高压溅射铜纳米颗粒烧结的高密度键合在不同倍数下的截面图^[22]

Fig. 5 Cross-sectional view of high-density bonding based on high-pressure sputtering copper nanoparticle sintering under different magnifications^[22]

4 基于铜纳米焊料烧结的互连键合

第3小节中基于铜纳米结构修饰的互连键合可以有效降低键合温度，并易于实现晶圆图形化，但是应用范围相对受限，并且图形化过程需配合光刻、掩膜和去胶等工艺，整套工艺需在超净间内完成，实现成本相对较高。不同于键合表面的纳米结构修饰，将铜纳米材料制备成纳米铜焊料均匀涂覆在键合界面处，也是一种基于纳米化工艺降低烧结键合温度的方法。其优势在于铜纳米焊料的制备工艺相对简单，可以丝印或点胶到需要互连键合的触点或者基底上，并且焊料包装好后可方便运输至任意位置开展工艺，灵活度较高。纳米铜焊料中的固体填料通常为铜纳米颗粒、铜微米或纳米片、铜微米片或微米球与铜纳米颗粒的混合物等。

4.1 铜纳米颗粒焊料的烧结与互连键合

2017年，华中科技大学的Li等^[23]采用水热

法合成了平均尺寸为60 nm的铜纳米颗粒，并与正丁醇混合配制了铜纳米焊料，同时进行了基于纳米焊料的烧结与键合研究。其中，铜纳米焊料的烧结实验在150~300 °C、氩氢混合气中进行。从烧结后的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)形貌表征(图6)可知，随着烧结温度上升至300 °C，铜纳米颗粒的原始形貌已完全消失，形成了大面积融合，并呈现出极强的流动性。经四探针测试可知，300 °C烧结后的薄膜电阻率可低至12.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，仅为铜块体电阻率的7倍左右。

基于此烧结特性优异的铜纳米焊料，可在300 °C键合温度、1.08 MPa键合压力与氩氢混合气下实现扩散充分、剪切强度高于30 MPa的铜铜键合，且可在150 °C、200 h的恒温老化测试后维持稳定可靠的互连结构，结果如图7所示。该研究工作表明，铜纳米焊料中纳米颗粒也可在远低于熔点的温度下实现有效烧结，实现较高的

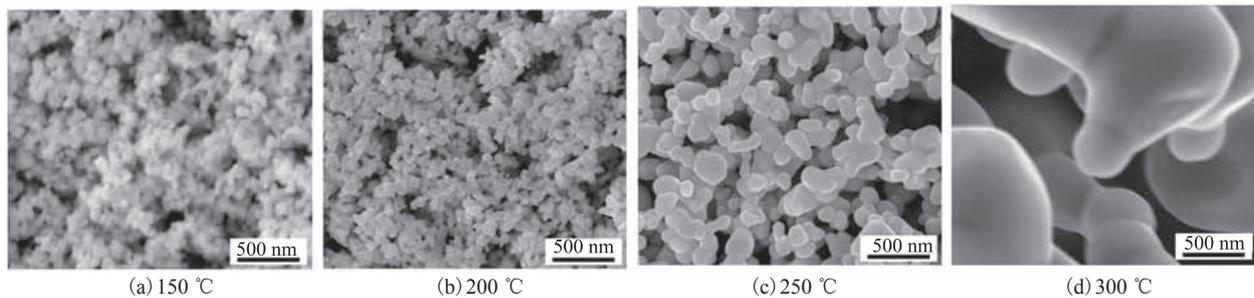


图6 铜纳米焊料经不同温度烧结后的SEM图^[23]

Fig. 6 SEM images of sintered Cu nanosolders after sintering at different temperatures^[23]

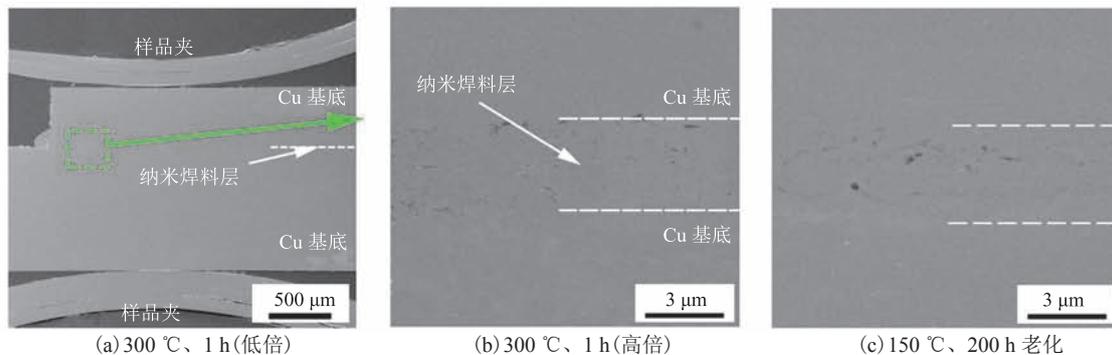


图7 不同条件处理后的键合界面SEM图^[23]

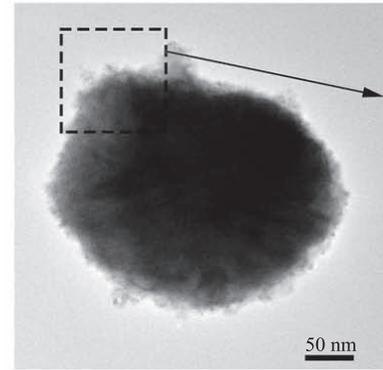
Fig. 7 Cross-sectional SEM images of Cu-Cu interfaces after bonding under different conditions^[23]

键合强度, 并且可兼容更多的应用场景。然而, 300 °C 的键合温度超过了许多电子元器件可承受的最高封装工艺温度, 若想进一步扩大基于铜纳米焊料互连技术的应用范围, 需将键合温度降低至 250 °C 以下, 以匹配传统锡基互连的工艺产线。

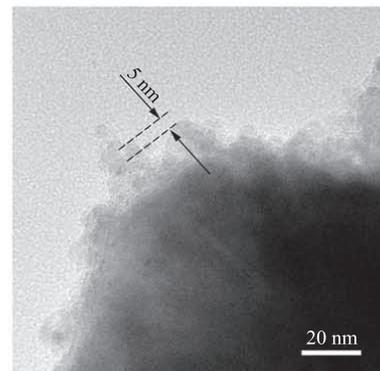
4.2 跨尺寸纳米复合焊料的烧结与互连键合

根据尺度效应, 随着纳米颗粒尺寸的减小, 烧结温度也会随之降低, 因此使用极细铜纳米颗粒制备焊料是进一步将铜互连键合温度降低至 250 °C 以下的有效途径。然而, 相较于金或者银, 铜纳米颗粒的质量较轻, 表面活性更强, 尺寸小于 20 nm 的极细铜纳米难以通过离心收集, 并且在收集过程中也极易产生氧化和硬团聚, 制备成焊料的难度较大。2018—2019 年, 华中科技大学的 Li 等^[12,24]开发了一种 5 nm 铜纳米颗粒的制备方法与铜纳米团聚体的收集方法, 并制备出铜纳米焊料, 在 250 °C 以内实现高强度铜铜键合。如图 8 所示, 该收集方法可使合成的 5 nm 铜纳米颗粒大量附着在团聚体表面, 成为一种极细铜纳米颗粒均匀包覆的跨尺度复合核壳结构。这些附着在团聚体表面的极细铜纳米表面拥有极高的表面活性及优异的低温烧结性能, 可辅助团聚体间在更低的烧结温度下实现互连。

基于铜纳米团聚体制备的铜纳米焊料, 在 250 °C 即可实现 4.37 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的烧结电阻率, 并可在氩氢混合气保护与 1.08 MPa 键合压力下实现强度高达 25.36 MPa 的铜互连结构, 使得铜铜键



(a) 低倍



(b) 高倍

图 8 单颗铜纳米团聚体在不同倍数下的 TEM 图^[12]

Fig. 8 Transmission electron microscope (TEM) images of Cu nanoaggregates under different magnifications^[12]

合的工艺温度更加兼容工业中的使用场景, 进一步提升了基于铜纳米焊料的铜互连技术的实际应用价值。然而, 基于铜纳米团聚的烧结键合会在键合界面产生较大的孔隙(图 9), 使得其对后期的气密性封装提出了更严苛的要求, 并使其在高温服役高功率器件中的应用受到了一定限制。因

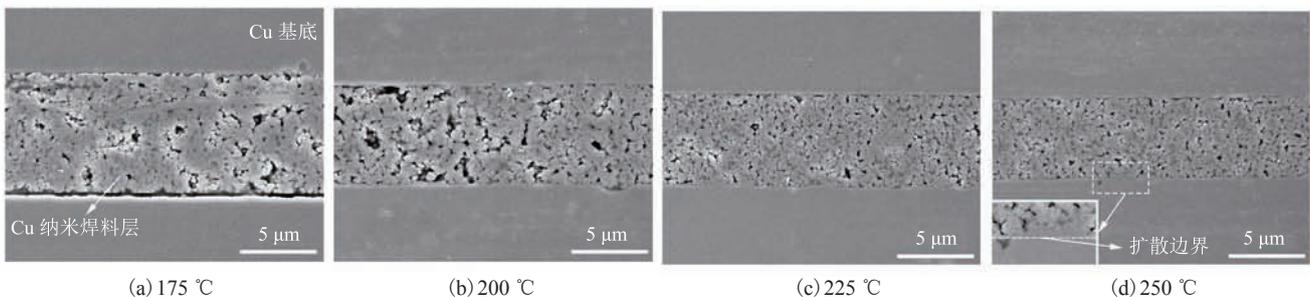


图 9 经不同温度处理 1 h 键合后的铜铜键合界面^[12]

Fig. 9 Cu-Cu bonding interfaces after bonding at different temperatures for 1 h^[12]

此,如何在低温低压下实现更致密的铜互连结构是下一步铜纳米焊料发展的关键问题之一。

5 铜纳米焊料的自还原特性研究

一方面,铜纳米材料可以在远低于铜熔点的温度下实现表面熔化,诱发相互扩散,产生互连;另一方面,如前文描述,纳米材料正因为其活性高,铜纳米颗粒在合成以及储存的过程中难免会被氧化,所形成的表层氧化物在很大程度上会阻碍铜原子的扩散。因此,基于铜纳米焊料的烧结与键合通常会在还原性气氛中进行。于实际应用而言,还原性气氛的使用一方面会增加使用成本,另一方面不太适合封装与键合应用。这是因为在键合过程中,还原性气氛难以与已氧化的纳米焊料充分接触,实现还原效果。因此,铜纳米焊料在烧结时是否可实现自还原以消除氧化物的影响,是决定烧结铜技术能否可以推向产业化应用的又一重要因素。

2018年,日本大阪大学的 Sugauma 课题组报道了一种面向功率器件封装的可自还原铜纳米

颗粒焊料的制备方法,并在氮气保护下实现铜铜键合^[25]。作者将乙二醇(EG)与还原剂抗坏血酸(AA)混合制备铜纳米焊料所用的溶剂,再与合成的铜纳米颗粒均匀混合制备自还原铜纳米焊料,并基于此纳米焊料在 200~350 °C 下进行了铜铜键合研究,实现的键合界面如图 10 所示。当烧结温度升至 300 °C 以上时,混合了抗坏血酸的铜纳米焊料产生了明显的烧结颈,并与铜键合基底间实现稳固的扩散互连。对比而言,不含抗坏血酸的铜纳米焊料则没有优异的烧结与键合效果:一方面是铜纳米颗粒表层的氧化物影响,另一方面是氮气中也会有少量的氧气成分,使得纳米颗粒进一步氧化。经测试,基于含抗坏血酸的铜纳米焊料的铜铜键合在 300 °C 下可实现高达 24.8 MPa 剪切强度,远高于使用不含抗坏血酸铜纳米焊料下实现的 9.7 MPa,足以体现抗坏血酸在焊料体系中起到的抗氧化效果。

该文指出,铜纳米颗粒在合成后的初始状态下就会在表面附着很薄的氧化层,且氧化层在不纯净氮气氛围中会进一步增厚,同时很难在高温时去除,因此阻碍了铜互连的形成。而在含有抗

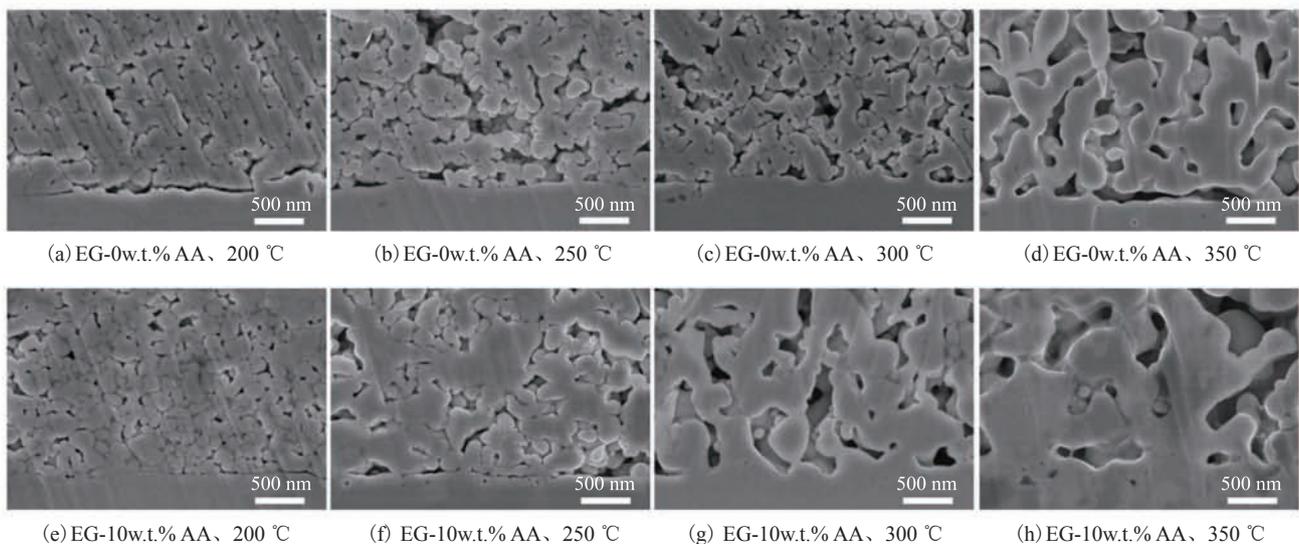


图 10 基于不同比例乙二醇(EG)与抗坏血酸(AA)制备的铜纳米焊料在不同条件实现的铜铜键合界面^[25]

Fig. 10 Cu-Cu bonding interfaces based on Cu nanosolders prepared with different proportions of EG and AA under different bonding conditions^[25]

坏血酸的铜纳米焊料中, 由于抗坏血酸具有一定的还原性, 在键合时铜的氧化物可自还原为铜单质, 使得铜原子的扩散不会受氧化层的阻挡, 从而实现高效的烧结扩散。

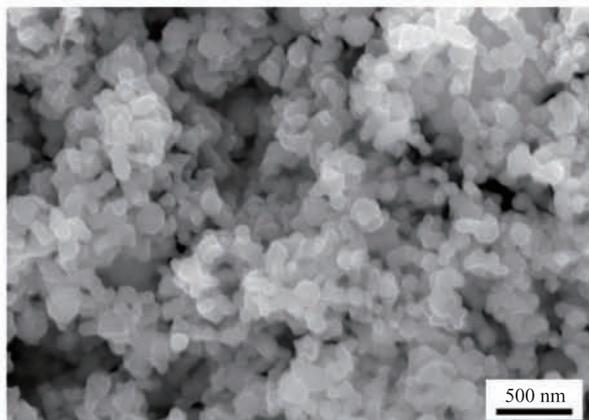
2019 年, 华中科技大学 Li 等^[26]在国际电子封装会议 IEEE ECTC 上报道了一种自还原铜纳米焊料的制备方法, 并将其应用至铜铜键合中。文中自还原铜纳米焊料的制备使用的是甲酸与异丙醇胺(MIPA)两步处理法, 原理是用甲酸将铜纳米颗粒表层氧化物处理为甲酸铜, 再用异丙醇胺与甲酸铜形成铜氨配位体, 其加热时可分解还原为铜, 实现氧化物的自还原去除。烧结实验在非还原性的惰性气体氩气中进行, 未经处理的铜纳米焊料与自还原铜纳米焊料在 250 °C、30 min 烧结后的 SEM 表征如图 11 所示。其中, 对于未经处理的铜纳米颗粒, 由于其表层氧化物阻碍了铜原子的有效扩散, 导致其烧结后的形貌与未烧结前无明显差异。而自还原铜纳米焊料的氧化物在烧结时实现还原, 纳米颗粒间的扩散融合明显, 呈现出优异的烧结形貌特征。经能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)表征, 自还原铜纳米焊料的氧含量可由 7.12 wt.% 降低至烧结后 1.46 wt.%, 自还原效果明显。基于此自还原铜纳米焊料, 同样可在 250 °C 下实现剪切强度超过

25 MPa 的铜铜键合, 形成可靠的铜互连结构。

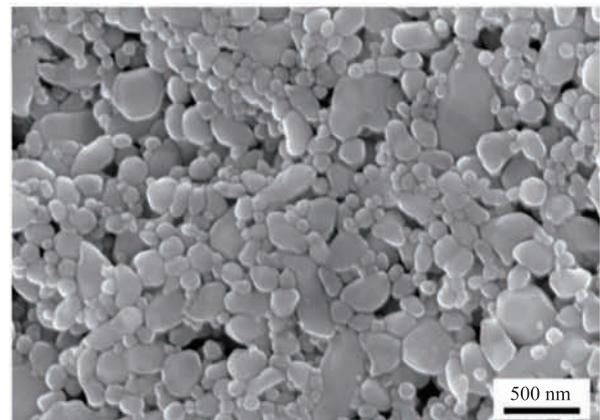
通过以上两项关于自还原铜纳米焊料的研究可知, 去除铜氧化物在降低铜互连温度、提升铜原子扩散率方面的作用与尺度效应同样重要。结合自还原研究, 基于铜纳米焊料在 250 °C、非还原性气氛下实现了高强度铜互连, 在降低保护气体使用成本的同时降低了键合温度, 提升了纳米焊料在微电子封装产业化应用中的可行性。现阶段, 自还原铜纳米焊料还存在分散不均匀、储存稳定性较差、对基底要求较高等问题, 皆为进一步研究需关注的重点。

6 总结与展望

第三代半导体器件、功率器件等的快速发展, 对封装互连技术的高温、高压、高功率服役可靠性提出了更严苛的要求。相较于传统基于无铅焊料、导电胶的互连键合技术, 纳米铜、银焊料的烧结可实现更高的互连服役温度、电流密度。其中, 纳米铜烧结技术还拥有更低的成本与更优异的抗电迁移性能, 更具市场前景。本文针对基于纳米铜烧结实现互连的实际应用意义与技术难点, 综述了键合表面纳米化修饰、铜纳米焊料、氧化物自还原等各项技术的研究进展及其在



(a) 铜纳米焊料



(b) 自还原铜纳米焊料

图 11 铜纳米焊料与自还原铜纳米焊料经 250 °C、30 min 烧结后的 SEM 图^[26]

Fig. 11 SEM images of sintered Cu nanosolders and self-reducible Cu nanosolders after sintering at 250 °C for 30 min^[26]

降低键合温度、提升抗氧化性能与键合强度等特性上的作用效果。总体来说,铜材料的纳米化可增加表面活性以及铜原子的扩散率,有效降低烧结温度;同时,铜的表层氧化自还原技术可实现在非还原气氛下,氧化物的有效去除,以保证铜原子在低温烧结时的快速扩散,增加互连可靠性,进一步提升了烧结铜互连技术的实际应用价值。

近年来基于纳米铜烧结的互连键合技术主要集中在键合表面纳米结构修饰以及制备铜纳米焊料作为中间互连介质两个方面,两项技术都存在各自的优劣势,在各自不同的应用场景都具有极高的技术价值。其中,键合表面的纳米结构修饰技术易于实现图形化、可应用于高密度晶圆封装互连,但其前处理成本较高、工艺环境要求较高,难以在低密度、大面积互连场景被广泛应用;基于纳米焊料的互连键合拥有更高的工艺宽容度、使用场景更丰富、制造成本更低,但浆料调配均匀性难度较高、铜纳米焊料存放不稳定,难以应用于高密度互连。下一步面向产业化应用需求的研究中,纳米化修饰技术应配合特殊工艺需求的溅射、键合装备共同研究开发,以降低纳米化修饰工艺与键合预处理成本,确保工艺的可靠性与装备的耐久性;纳米焊料方面,应重点关注不同结构与尺寸铜材料批量合成、制备的均一性与稳定性,以及焊料复杂溶剂体系的精确调控,以确保浆料的抗氧化性、高分散性和耐存储特性等。

参 考 文 献

- [1] Roccaforte F, Fiorenza P, Greco G, et al. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices [J]. *Microelectronic Engineering*, 2018, 187/188: 66-77.
- [2] Kim DJ, Chen CT, Lee SJ, et al. Strengthening of DBA substrate with Ni/Ti/Ag metallization for thermal fatigue-resistant Ag sinter joining in GaN power modules [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(4): 3715-3726.
- [3] Ding S, Jiu JT, Gao Y, et al. One-step fabrication of stretchable copper nanowire conductors by a fast photonic sintering technique and its application in wearable devices [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(9): 6190-6199.
- [4] Li JJ, Cheng CL, Shi TL, et al. Surface effect induced Cu-Cu bonding by Cu nanosolder paste [J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 193-196.
- [5] Li JJ, Yu X, Shi TL, et al. Depressing of Cu-Cu bonding temperature by composting Cu nanoparticle paste with Ag nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 700-707.
- [6] Wang MY, Mei YH, Li X, et al. How to determine surface roughness of copper substrate for robust pressureless sintered silver in air [J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 327-330.
- [7] Li J, Li X, Wang L, et al. A novel multiscale silver paste for die bonding on bare copper by low-temperature pressure-free sintering in air [J]. *Materials and Design*, 2018, 140: 64-72.
- [8] Du CJ, Li X, Mei YH, et al. An explanation of sintered silver bonding formation on bare copper substrate in air [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 403-410.
- [9] Pei C, Chen CT, Suganuma K, et al. Thermal stability of silver paste sintering on coated copper and aluminum substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(1): 811-819.
- [10] Hang CJ, He JJ, Zhang ZH, et al. Low temperature bonding by infiltrating Sn3.5Ag solder into porous Ag sheet for high temperature Die attachment in power device packaging [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2-8.
- [11] Xi Y, Guo HY, Zi YL, et al. Multifunctional TENG for blue energy scavenging and self-powered wind-speed sensor [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1602397.
- [12] Li JJ, Liang Q, Shi TL, 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.
- [13] Liu JD, Chen HT, Ji HJ, et al. Highly conductive Cu-Cu joint formation by low-temperature sintering of formic acid-treated Cu nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(48): 33289-33298.
- [14] Greer JR, Street RA. Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(18): 6345-6349.
- [15] Yan JF, Zou GS, Liu L, et al. Sintering mechanisms and mechanical properties of joints bonded using silver nanoparticles for electronic packaging applications [J]. *Welding in the World*, 2015, 59(3): 427-432.
- [16] 李俊杰. 面向低温 Cu-Cu 键合的 Cu 基纳米焊料研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
Li JJ. Research on Cu based nanosolders for low temperature Cu-Cu bonding [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [17] 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.
- [18] Hawkeye MM, Brett MJ. Glancing angle deposition: fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2007, 25(5): 1317-1335.
- [19] Zhang JC, Wang XY, Zhu YY, et al. Molecular dynamics simulation of the melting behavior of copper nanorod [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 143: 248-254.
- [20] 沈俊杰. 基于铜纳米棒的低温互连工艺研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
Shen JJ. Research of low temperature interconnect process based on copper nanorods [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [21] Wu ZJ, Cai J, Wang Q, et al. Low temperature Cu-Cu bonding using copper nanoparticles fabricated by high pressure PVD [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(3): 035306.
- [22] Wu ZJ, Wang Q, Song CM, et al. Low temperature fine-pitch wafer-level Cu-Cu bonding using nanoparticles fabricated by PVD [C] // 2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference, 2018: 287-292.
- [23] Li JJ, Yu X, Shi TL, et al. Low-temperature and low-pressure Cu-Cu bonding by highly sinterable Cu nanoparticle paste [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 255.
- [24] Li JJ, Shi TL, Feng C, et al. The novel Cu nanoaggregates formed by 5 nm Cu nanoparticles with high sintering performance at low temperature [J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 20-23.
- [25] Gao Y, Li WL, Chen CT, 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 and Design*, 2018, 160: 1265-1272.
- [26] Li JJ, Liang Q, Chen C, et al. Cu-Cu bonding by low-temperature sintering of self-healable Cu nanoparticles [C] // 2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2019: 661-666.