第 12 卷 第 5 期 2023 年 9 月

#### 集 成 技 术 JOURNAL OF INTEGRATION TECHNOLOGY

Vol. 12 No. 5 Sep. 2023

#### 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, 12(5): 12-26.

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, 12(5): 12-26.

# 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 纳米铜焊膏在低温烧结后可形成耐高温、高导电导热同质互连结构,该互连结构不仅可避免 锡基焊料层和烧结银层服役过程中出现桥接短路和电迁移的可靠性问题,还可解决异质互连结构热膨胀系数不匹配的问题,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,在铜纳米颗粒稳定性和低温烧结性能方面,纳米铜焊膏烧结互连技术取得了重大研究进展。但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。该文从烧结互连机理、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最新研究进展,并对后续的技术发展和研究思路进行了展望。

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 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20221103001

# Research Status and Prospect of Nano Cu Paste Sintering Interconnection Technology

MOU Yun<sup>1</sup> PENG Yang<sup>2</sup> LIU Jiaxin<sup>1</sup> CHEN Mingxiang<sup>1\*</sup>

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

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

\*Corresponding Author: 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.

收稿日期: 2022-11-03 修回日期: 2023-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(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

士研究生,研究方向为纳米金属互连材料; 陈明祥(通讯作者),博士,教授,研究方向为先进电子封装材料, E-mail: chimish@hust.edu.cn。

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 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.

**Keywords** nano Cu paste; sintering interconnection; integrated circuit packaging; power device package **Funding** This work is supported by 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,还是实现系统集成、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、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 路和器件模块的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集成化、小型化、 高功率化的方向发展, 功率密度和工作温度不断 攀升,传统锡基互连技术在封装时会出现以下问 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, 且易在电热冲击下发生物质迁移,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 的导热系数较低 $(50\sim65~\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}})$ ,内部热量 无法及时排出,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。小尺寸效应指金属纳米材料的 熔点随粒径尺寸减小而降低,在远低于块体材 料的熔点温度下, 纳米材料可实现充分扩散与烧 结,形成耐高温、高导电导热烧结体,满足低温 互连、高温服役的要求, 在集成电路和大功率器 件封装等领域应用潜力巨大。纳米银材料凭借其 小尺寸效应强、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等功率器件封 装中得到实际应用[6-7]。但纳米银价格昂贵,烧 结银层在服役时易发生电迁移, 因此, 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的问题,成为 低温互连技术的研究热点和重点。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 团聚大颗粒会使烧结温度升高,并使互连层质量 (热导率、互连强度、可靠性等)降低,导致难以

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 能领域,对铜纳米颗粒烧结机理、互连可靠性的 研究较少。由此可见,纳米铜焊膏烧结互连技术 仍面临许多问题和挑战。

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,本文从烧结互连机理、烧结工艺调控、铜纳米颗粒表面改性、互连可靠性和封装应用的角度,重点阐述了纳米铜焊膏烧结互连技术的最新研究进展,并总结、展望了后续技术的发展。

# 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,这 导致其烧结互连行为与宏观颗粒存在显著差异。 从热力学角度来看,金属纳米颗粒的烧结驱动力 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简单,扩散激活能最低,在 烧结初始阶段占主导优势; 晶界扩散激活能介于 表面扩散激活能和晶格扩散激活能之间,而纳米 颗粒的晶界数量多,增大了晶界扩散在烧结互连 过程的占比。晶格扩散激活能最大,导致扩散速 度最低,但晶格数量最多,在烧结互连行为中起 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, 金属纳米颗粒的表面状态和粒径是扩散机制 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 属颗粒的烧结互连。

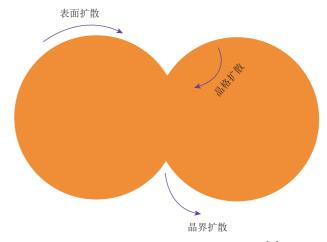


图 1 金属铜纳米颗粒的烧结互连示意图[10]

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

随着计算仿真模拟的发展, 研究者开始利用 分子动力学模拟来分析铜纳米颗粒烧结互连行为 与微观结构的演化规律, 以深入探究铜纳米颗 粒的烧结互连机理。Kart等[11]利用分子动力学 模拟预测了铜纳米颗粒的熔点, 发现铜纳米颗 粒的熔点随粒径的减小而降低。Liu 等[12]基于分 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,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,温度对烧结的影响主要取决于铜纳米 颗粒的微观结构, 升高温度可显著促进晶格缺陷 附近的扩散速度,从而促进铜纳米颗粒的烧结聚 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,为铜纳米颗粒的热压烧结机 理提供理论支撑。虽然分子动力学模拟有助于探 究铜纳米颗粒的烧结互连机理, 但现有模型极少 关注表面氧化层对铜纳米颗粒烧结互连行为的 影响,而铜纳米颗粒的活性高,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, Jeong 等[13]通过控制聚乙烯吡咯烷酮

(polyvinylpyrrolidone, PVP)的用量调控氧化层厚度,从而探究氧化层厚度对铜纳米颗粒烧结性能的影响。研究发现,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,调控铜纳米颗粒的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的研究现状

纳米铜焊膏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至焊盘上,进行烧结互连封装。 纳米铜焊膏烧结互连技术决定了互连结构的性能 表现和可靠性,而互连结构的性能直接影响器件 或模块的长期可靠性和使用寿命,评价其性能优 劣的主要指标为剪切强度和可靠性。近年来,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,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,研究人员利用表面改性技术调控铜纳米颗粒的表面状态,以达到低温烧结制备高强度互连结构的目的。Mou 等[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的羧酸铜盐,从而低温热压烧结制备高强度全铜互连结构。结果表明,经甲酸和乙二酸改性后,250℃烧结的互连接头剪切强度从 6.8 MPa 分别提升至 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。Liu 等[15]采用甲酸处理铜纳米颗粒,进行烧结互连研究。与未处理的铜纳米颗粒相比,经甲酸处理后,260℃烧结的互连接头剪切强度从 23.9 MPa 提升至 43.4 MPa,烧结铜层电阻率从 28.71 μΩ·cm 降低至 5.65 μΩ·cm。剪切强度和电导率的提升可归因于甲酸在消除铜

纳米颗粒的氧化层后,形成了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,从而使互连结构表现出高强度和低电阻。Gao等<sup>[16]</sup>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的自还原和自保护特性可有效防止铜纳米颗粒氧化,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的烧结性能。当焊膏中添加质量分数为15%的AA时,300℃烧结的互连接头剪切强度高达24.8 MPa,远高于未添加AA的互连接头剪切强度,其断面出现韧性断裂(如图2)。

目前, PVP 被广泛用作铜纳米颗粒稳定剂, 以避免铜纳米颗粒因直接接触而发生团聚。但 PVP 的分解温度通常大于 300 ℃, 致使低温烧结 时, PVP 会阻碍铜纳米颗粒的烧结互连行为,难 以获得高品质的互连结构。为此, Mou 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。选用低熔点的还原性异 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, 然后将铜纳米颗粒 分散到异丙醇胺和乙二醇的混合溶液中,制备出 自还原性纳米铜焊膏。在低温烧结时,异丙醇胺 表现出良好的还原能力,可将氧化层还原成铜单 质,将高活性铜纳米颗粒的表面裸露出来,为铜 纳米颗粒烧结提供强驱动力,以便低温获得高强 度互连接头。研究表明,铜纳米颗粒在200℃热 压烧结后, 可形成高强度互连结构, 剪切强度高 于 23 MPa, 断裂面呈明显韧窝, 如图 3 所示。 Yuan 等<sup>[18]</sup>将铜离子-醇胺络合物油墨引入纳米铜 焊膏,研发出一种新型自还原纳米铜焊膏,解决 了铜纳米颗粒氧化和烧结温度高等问题,无须任 何还原或惰性气氛,即可获得高强度互连结构。 Huang 等[19] 将乳酸作为稳定剂,制备出双峰尺寸 铜纳米颗粒,大尺寸铜纳米颗粒(约 160 nm)被小 尺寸铜纳米颗粒(约9nm)包覆,提高了铜纳米颗

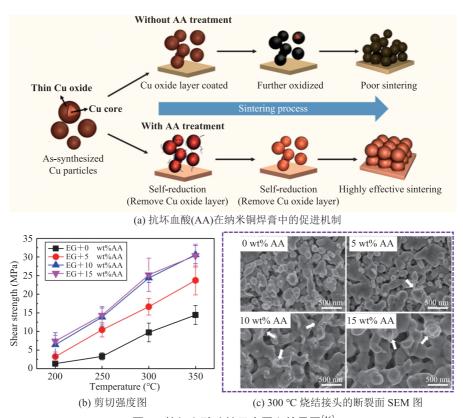


图 2 抗坏血酸改性示意图和效果图[16]

Fig. 2 Schematic diagram and performance of ascorbic acid (AA) modification [16]

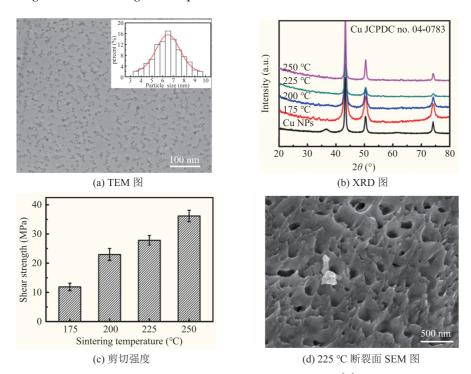


图 3 超小铜纳米颗粒微观结构和烧结性能[17]

粒的初始堆积密度。由于乳酸的还原性和高度致密微观结构,在 260 ℃ 烧结 20 min 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。

除铜纳米颗粒表面改性外,引入贵金属制备纳米铜基复合焊膏也是一种较好的解决方案<sup>[20-22]</sup>。纳米铜基复合焊膏不仅可有效缓解铜纳米颗粒的氧化问题,还能借助纳米银的低温烧结特性强化复合焊膏的烧结性能,制备高品质互连结构。Lee 等<sup>[21]</sup>使用电镀的方法,将铜与金属铟结合制备复合焊料,在 200 ℃烧结后,形成高键合强度的铜铟接头,在长期老化和多次热冲击下,其仍表现出优异的力学性能和界面可靠性。Lee 等<sup>[23]</sup>研究了铜锡复合接头在 200 ℃ 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。Li等<sup>[24]</sup>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 ℃ 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,剪切强度高达 25.41 MPa,远高于纯铜互连接头。此外,铜银异质互连界面会通过金属键形成冶金化合金相(图 4),达到改善低温烧结性能的效果,但该方法并未解决铜纳米颗粒的氧化问题。为此,Yan等<sup>[25]</sup>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,克服了纳米银高成本、电迁移,以及纳米铜易氧化等困难。在 350 ℃ 的空气气氛中,该纳米铜银合金焊膏仍具有良好的抗氧化

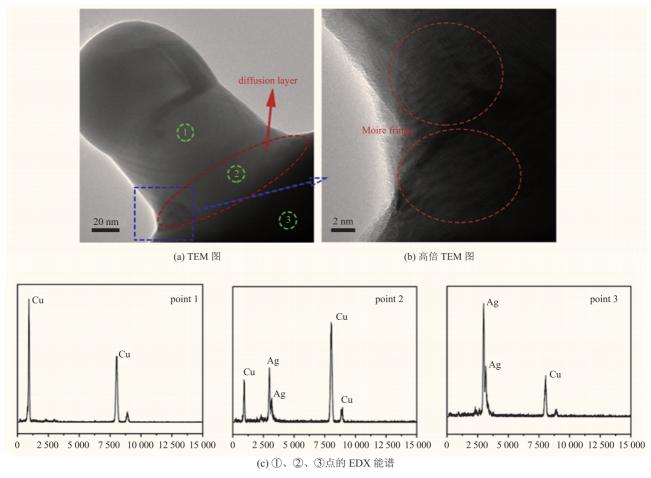


图 4 铜银混合纳米颗粒微观结构形貌和组成成分[24]

Fig. 4 Microstructure and composition of Cu-Ag mixed nanoparticles [24]

性,且在 160 ℃ 下可形成牢固的互连接头,剪切强度高达 50 MPa。Zuo 等<sup>[26]</sup>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、提升烧结互连性能,有望作为互连材料。

此外,国内外学者也开始关注银包铜纳米颗 粒及其焊膏的低温烧结性能。Tian 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,该银 包铜纳米颗粒特有的微观结构可有效降低互连界 面的烧结孔隙率,形成致密化、高强度的互连接 头。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, 发现银包铜 纳米颗粒的致密化温度为 300 ℃, 低于铜纳米颗 粒的 375 ℃, 但高于银纳米颗粒的 250 ℃。纳米 银包铜复合焊膏在 200 ℃、10 MPa 条件下热压烧 结后,接头剪切强度高达 21 MPa,具有可与纳米 银焊膏相比拟的机械性能。由此可见, 银包铜纳

米颗粒不仅继承了铜银的优良导电导热性能,还 兼顾了铜抗电迁移和银抗氧化等优势。但银包铜 纳米颗粒的制备工艺复杂, 银壳层厚度不易控 制,且银壳层与铜核的结合强度低,易脱落,难 以形成致密包覆银壳来完全抑制纳米铜核氧化。 Liu 等<sup>[29]</sup>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, 且断裂面呈现明显的韧性断 裂和韧窝特征。此外,银包铜纳米颗粒的氧化温 度为 230.6 ℃, 高于铜纳米颗粒的 172.8 ℃, 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。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 ℃ 和 10 MPa 烧结条件下,铜银复合焊膏可 实现牢固的 Cu-Cu 互连,剪切强度达 32.7 MPa。 此外,在高温(250°C)和热循环( $-65\sim150$ °C) 条件下老化后, 互连接头剪切强度未出现明显下 降,可靠性较高。

#### 3.2 烧结工艺研究进展

纳米铜烧结工艺调控体现在烧结气氛,包括

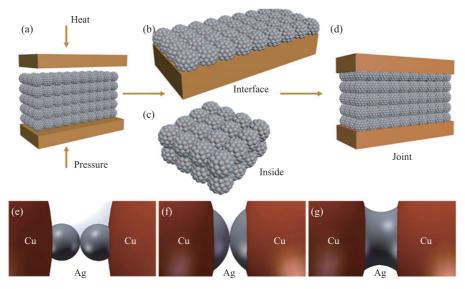


图 5 铜银核壳纳米颗粒的烧结互连机理示意图[27]

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

空气气氛、惰性气氛(Ar、N<sub>2</sub>)、还原性气氛(Ar-H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)和甲酸气氛。Yan 等<sup>[30]</sup>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 ℃ 的空气气氛中实现导线与焊盘的烧 结互连, 但铜纳米颗粒氧化严重, 互连结构的剪 切强度低于 10 MPa。因此,Li 等<sup>[31]</sup>、Ishizaki 等<sup>[32]</sup> 开始采用惰性或还原性气氛进行热压烧结,将剪 切强度提升至 20 MPa 以上,可基本满足力学强 度和服役需求。然而,铜纳米颗粒制备和储存过 程中的氧化无法避免, 且还原性气体在低温下的 还原能力有限, 无法与互连层内部的铜纳米颗粒 充分接触,难以完全去除表面氧化层。为进一步 提升气氛的还原能力, Li 等[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 ℃、5 MPa 下烧结 30 min 后, 接头剪切强度大于 70 MPa, 断面出现金属韧性 断裂,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 自由基团,不仅可以加速溶剂蒸发,还可以去除铜纳米颗粒的氧化层,从而大幅提升接头的力学性能。

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。Ji 等<sup>[34]</sup>利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。180℃条件下制备的互连接头剪切强度达 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、高强度互连接头归因于超声波空化效应。超声波空化效应会增大纳米铜芯的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的烧结微结构,其微观结构与热压烧结完全不同,如图 7 所示。此外,Huang 等<sup>[35]</sup>开发了脉冲电流烧结技术,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。当脉冲电流为1.0 kA 时,剪切强度可达 58.5 MPa,烧结铜层呈

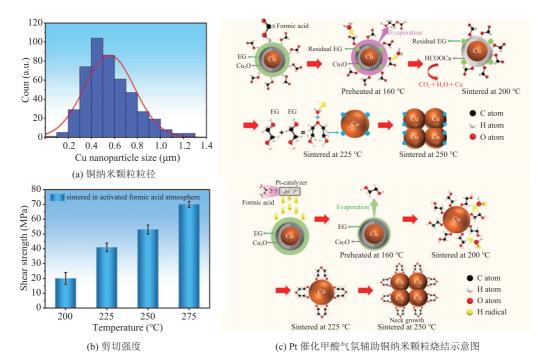


图 6 Pt 催化甲酸气氛辅助铜纳米颗粒的烧结性能和烧结机理图<sup>[33]</sup>

Fig. 6 The sintering performance and sintering mechanism diagram of Cu nanoparticles assisted by Pt catalyzed formic acid atmosphere<sup>[33]</sup>

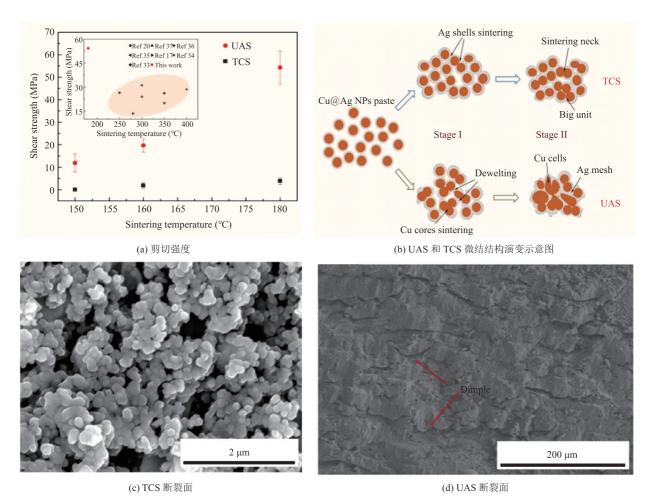


图 7 超声辅助烧结(UAS)和热压烧结(TCS)制备的烧结接头性能与微观结构对比图<sup>[34]</sup>

Fig. 7 Comparison of the properties and microstructure of sintered joints prepared by ultrasonic assisted sintering (UAS) and hot pressing sintering (TCS)<sup>[34]</sup>

现出均质微结构和微孔隙,并表现出良好的高温 可靠性。超声辅助烧结和脉冲电流烧结技术虽能 大幅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。

#### 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,老化测试手段通常包括高温老化、热冲击、热循环等。Gao 等<sup>[36-37]</sup>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。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,而在真空下则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可生成致密氧化物,从而增强烧结铜层的力学强度。此外,功率循环试验后,封装结构的整体热阻无明显变化,说明烧结铜层在功率循环试验期间未出现较大缺陷,表现出优良的服役可靠性。Mou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300℃的高温老化和一40~150℃的热冲击测试,老化时间和热冲击次数分别为200h和200次。烧结铜接头的剪切强度虽然随老化时间和热冲击次数的增加而有所降低,但剪切强度始终高

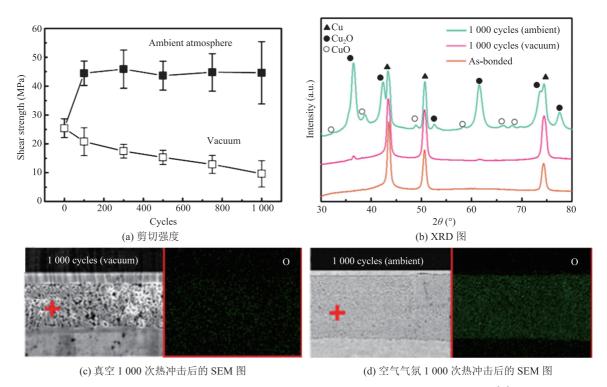


图 8 空气和真空热冲击试验过程中烧结铜互连接头性能表现和微观结构变化[36]

Fig. 8 Performance and microstructure changes of sintered Cu joints during air and vacuum thermal shock tests [36]

于 35 MPa,满足微电子封装对互连结构的力学性能要求,进而表明烧结铜接头具有良好的耐热性和抗热冲击性。

Yamada 等<sup>[38]</sup>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。分析结果表明,镀银或镀铜基板样品的热阻在功率循环后几乎无变化,而镀金或镀镍基板样品的热阻明显增大。Ishizaki 等<sup>[39]</sup>研究了烧结铜接头的功率循环可靠性,并与锡基焊料(Sn-0.7 Cu)焊接接头进行对比分析。65~200 ℃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 ℃功率循环试验 3 000 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,原因是垂直裂纹对热流传递无影响。相反,Sn-0.7 Cu 焊接接头在65~200 ℃ 功率循环试验200 次后,会产生横向裂纹,阻碍热传导,使器件的工作温度迅速上升。由此可见,烧结铜接头

比 Sn-0.7 Cu 焊接接头具有更好的功率循环可靠性。Zuo 等<sup>[40]</sup>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,增加烧结铜层的整体密度和强度。随着脆性氧化物进一步生长以及颗粒不断粗化,塑性烧结铜基体变成脆性结构。同时,界面原子会沿晶界氧化处生成新的纳米孔隙,从而削弱烧结铜层结合强度,并使剪切强度从 32.0 MPa 缓慢降低至 26.5 MPa,与接头初始强度相差不大。上述结果表明,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。

## 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,

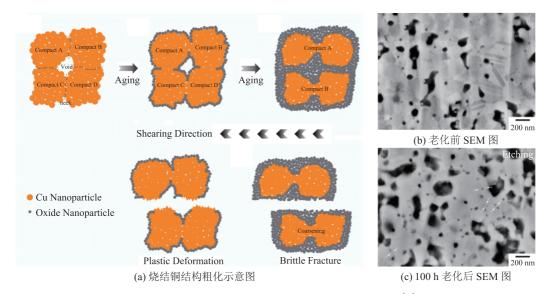


图 9 烧结铜层老化粗化和微结结构变化示意图 [40]

Fig. 9 Schematic diagram of aging and coarsening of sintered Cu layer and changes in microstructure [40]

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的问题,满足大规模集成电路封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。Liu 等[12]利用微触吸附法将纳米铜焊膏吸附到凸点阵列上,实现了凸点阵列互连。但凸点表面的铜纳米颗粒分布不均,导致互连界

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,凸点侧壁黏附的焊膏会彼此连接,致使凸点间短路。Mou 等<sup>[17]</sup>利用电流体喷印技术,将纳米铜焊膏转印到 20 μm的凸点阵列上,初步实现了凸点阵列的互连封装(如图 10),证明了电流体喷印技术实现纳米铜焊膏精准转移的可行性。但该技术存在电喷尺寸较

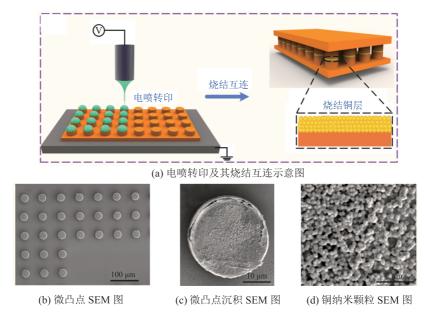


图 10 电喷转印纳米铜焊膏和微凸点沉积形貌[17]

Fig. 10 Electrojet transfer printing of nano Cu paste and deposition morphology of micro bumps [17]

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, 需进一步优化工艺。

此外, Mou 等[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  $\mu\Omega$ ·cm 和 142.37 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,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  $6.58 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$  的 低热阻和 3.22 ℃ 的低结温变化, 明显低于传统 锡膏(SAC 305)和纳米铜银导热膏封装的 LED 器 件。Liu 等[42]将纳米铜焊膏用于 SiC 金属-氧化物 半导体场效应晶体管(MOSFET)功率电子器件贴 片封装。由于压力和温度对颈缩生长、烧结网络 形成、孔隙隔离和脆韧性断裂转变有积极作用, 因此, 封装的 SiC MOSFET 样品表现出优异的室 温和高温性能。上述结果表明, 纳米铜焊膏为增 强大功率器件的散热能力提供了一个行之有效的 技术方案。

## 总结与展望

纳米铜焊膏烧结互连技术不仅可避免电迁移 导致的服役可靠性问题,还可解决异质互连结构 热膨胀系数不匹配的问题, 从而获得耐高温、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,在一 定程度上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 技术难题。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。纳米

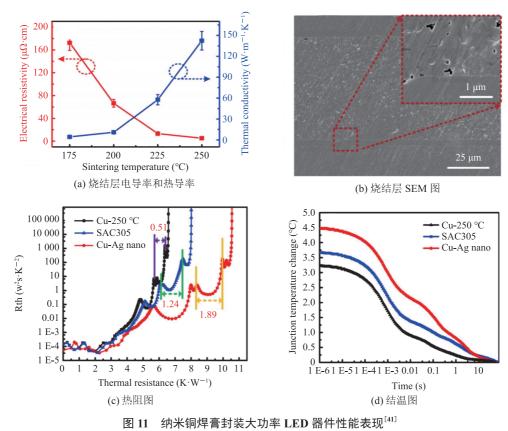


Fig. 11 Performance of high power LED devices packaged with nano Cu paste [41]

铜焊膏烧结互连技术虽取得了不错的研究进展,但当前研究集中于提升铜纳米颗粒的稳定性,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,在解释互连界面的热载荷疲劳损伤和力学行为方面,尚未形成可靠的理论,且对功能性集成电路和功率器件研究极少,缺乏对器件模块互连可靠性和失效机制的探索。在今后的研究中,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的稳定性和低温烧结互连性能,以及增加器件的服役寿命,突破纳米铜焊膏烧结互连技术瓶颈,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, 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, Goyal D. 3D microelectronic packaging: from fundamentals to applications [M]. Switzerland: 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(1): 9-18. Xu HY, Xu HY, Zang LK, et al. Progress of copper-based paste as low-temperature sintering die attachment materials for power electronic devices [J]. Electronic Components and Materials, 2022, 41(1): 9-18.
- [4] Chen JS, Yang J, Zhang YZ, 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 KN, Liu YX. 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(Z2): 360-364.
  - Yang JL, Dong CC, Luo J. Development of low-temperature sintered nanoscale silver for new power device packaging [J]. Materials Reports, 2019, 33(Z2): 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(6): 060601. Gong H, Yao Y. Size effect of sintered nano-silver as packaging material for high power chip [J]. Electronics & Packaging, 2022, 22(6): 060601.
- [8] Hsiao CH, Kung WT, Song JM, 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]. 武汉: 华中科技大学, 2020.

  Mou Y. Research on low temperature Cu-Cu bonding technology of nano Cu paste and its applications [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 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 SZ, Tan CJ, 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 YR, 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 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 & Interfaces, 2016, 8(48): 33289-33298.
- [16] 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 & Design, 2018, 160: 1265-1272.
- [17] Mou Y, Liu JX, 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 YL, Wu HY, Li JJ, 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 HJ, Wu X, Zhou MB, 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 JF, Agyakwa PA, Johnson CM. Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process [J]. Acta Materialia, 2011, 59(3): 1198-1211.
- [21] Lee JB, Hwang HY, Rhee MW. Reliability investigation of Cu/In TLP bonding [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(1): 435-441.
- [22] Liu XD, He SL, Nishikawa H. Thermally stable Cu<sub>3</sub>Sn/Cu composite joint for high-temperature power device [J]. Scripta Materialia, 2016, 110: 101-104.
- [23] Lee BS, Yoon JW. Cu-Sn intermetallic compound joints for high-temperature power electronics applications [J]. Journal of Electronic Material, 2018, 47(1): 430-435.
- [24] 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.
- [25] Yan JF, Zhang DY, Zou GS, 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 YH, Jiang Z, Wang CX, 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 JX, Mou Y, Peng Y, et al. Oxidation-resistant Cu-Ag core-shell nanoparticle paste for high temperature electronic packaging [C] // Proceedings of the 2019 20th International Conference on Electronic Packaging Technology, 2019: 1-4.
- [30] Yan JF, Zou GS, Hu AM, 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 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): 1-6.
- [32] Ishizaki T, 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 JL, Xu Y, Zhao XL, 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 HJ, Zhou JB, Liang M, et al. Ultra-low temperature sintering of Cu@Ag core-shell

- nanoparticle paste by ultrasonic in air for hightemperature power device packaging [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41: 375-381.
- [35] Huang Y, Hang CJ, Tian YH, et al. Rapid sintering of copper nanopaste by pulse current for power electronics packaging [C] // Proceedings of the 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology, 2017: 561-564.
- [36] Gao Y, Takata S, Chen CT, et al. Reliability analysis of sintered Cu joints for SiC power devices under thermal shock condition [J]. Microelectronics Reliability, 2019, 100-101: 113456.
- [37] Gao Y, Jiu JT, Chen CT, 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, 100-101: 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 SZ, Fan JJ, 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.