

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2023.204

甲酸处理的纳米铜无压烧结性能及高温老化研究

徐 瑜^a, 戴东方^b, 杨仁彬^b, 陈显平^{a,b}, 王 平^a

(重庆大学 a. 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室; b. 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要:介绍了一种基于甲酸铜高温分解反应的纳米铜无压烧结工艺,旨在解决现有铜烧结技术中铜易氧化且需要辅助压力的问题。通过甲酸溶液对纳米铜颗粒(Cu NPs)进行预处理,生成致密的甲酸铜膜,经烧结后最终形成Cu-Cu接头。接头烧结质量试验表明,甲酸反应时间10 min、聚乙二醇(PEG)溶剂、0.048 mm砂纸打磨基材表面以及5 °C/min的升温速率为最优烧结条件。在该条件下,实现了纳米铜无压烧结,制备的接头剪切强度可达16.18 MPa,电阻率低至570 μΩ/m。经过200 h高温老化实验,接头的剪切强度仍可达到9.38 MPa,验证了该烧结工艺的可靠性。文中所提出的工艺为实现第三代半导体芯片的可靠互联提供了新思路。

关键词:甲酸处理;无压烧结;纳米铜;高温老化

中图分类号:TM223

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2023)11-042-07

Pressureless sintering performance and high temperature aging of formic acid-treated nano-copper

XU Yu^a, DAI Dongfang^b, YANG Renbin^b, CHEN Xianping^{a,b}, WANG Ping^a

(a. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology;

b. Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems Under the Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: A pressureless sintering process of copper nanoparticle based on the copper formate pyrolysis reaction was developed. The aim was to address challenges faced by the existing copper sintering technologies, such as copper oxidation and the need for additional pressure. Copper nanoparticles (Cu NPs) were treated with formic acid solution to generate dense copper formate films, which, upon sintering, formed Cu-Cu joints. Quality tests confirmed that a formic acid reaction time of 10 min, PEG solvent, substrate surface polishing with 0.048 mm sandpaper, and a heating rate of 5 °C/min were the optimal sintering conditions. This approach achieved pressureless sintering of copper nanoparticles, yielding joints with a shear strength of 16.18 MPa and low resistivity of 570 μΩ/m. Even after a 200 h high-temperature aging test, the joints maintained a shear strength of

收稿日期:2022-10-13 网络出版日期:2023-03-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61404140404);国防科技技术预先研究基金资助项目(Z20210023);重庆市教委科研基金资助项目(Z20190213)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (61404140404), Defense Advance Research Program of Science and Technology (Z20210023), and Scientific Research Fund of Chongqing Municipal Education Commission (Z20190213).

作者简介:徐瑜(1997—),男,硕士研究生,主要从事功率模块的先进封装工艺及应用研究,(E-mail)1515801056@qq.com。

通信作者:陈显平,男,教授,博士生导师,(E-mail)xianpingchen@cqu.edu.cn。

9.38 MPa, which verified the reliability of the sintering process. Therefore, this method presents a novel approach for realizing reliable interconnections in third-generation semiconductor chips.

Keywords: formic acid treatment; pressureless sintering; nano copper; high temperature aging

以碳化硅(SiC)为代表的第三代半导体材料可以满足电力电子器件高压、高频、耐高温等新要求,在智能电网、航空航天和新能源汽车等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。如何充分发挥 SiC 芯片高开关频率以及高功率密度的优势,对 SiC 芯片封装工艺提出了新的挑战^[4-6]。为避免蠕变和塑性形变对芯片互联界面的可靠性影响,芯片互联材料的熔点通常需要大于 0.8 倍芯片结温。SiC 芯片可以在 250 °C 以上持续工作,传统铅锡焊料的熔点普遍低于 300 °C,难以满足 SiC 芯片高工作结温的要求^[7-8]。纳米银因其高熔点、高热导率、高电导率、不易蠕变等优点,已被广泛应用于新能源电驱 SiC 功率模块中^[9-10]。与纳米银相比,纳米铜具有同等优异的电热学性能,且成本更低,不易发生电子迁移,是更理想的芯片互联材料^[11-12]。然而,纳米铜焊料极易发生氧化,会严重影响烧结行为、接头质量及芯片互联可靠性^[13-14]。因此,开展改善纳米铜焊料烧结质量的研究,对于提升第三代半导体封装可靠性具有重要意义。

在改善纳米铜焊料烧结质量方面,国内外学者已经开展了部分研究。Kobayashi 等^[15]研究了预热温度和烧结温度对于烧结质量的影响,成功地在 400 °C 烧结温度下,制备了剪切强度为 37.7 MPa 的 Cu-Cu 接头。Yamakawa 等^[16]发现烧结过程中的压力会显著影响接头的剪切性能,在 15 MPa 烧结压力下烧结得到的接头剪切强度大于 40 MPa 下的结果,然而如此极端的高温 and 高压会对芯片产生不可逆的损伤。Tian 等^[17]使用银颗粒包裹铜纳米颗粒(Cu NPs),在 250 °C 下烧结得到的接头剪切强度达到了 26.50 MPa。核壳结构的外层可以控制晶界的形态和宽度,有助于提高烧结过程中的晶粒尺寸和形态均匀性,从而提高纳米铜烧结的性能和可靠性。Biçer 等^[18]使用阳离子表面活性剂对 Cu NPs 表面进行改性,改善了铜纳米颗粒表面的稳定性和分散性,减少了颗粒之间的聚集,提高了烧结效率和粘接强度。然而,核壳结构和表面活性剂改性可能会影响铜颗粒与其他材料的粘附性和稳定性,降低连接的可靠性。

上述研究主要通过高温高压环境或者对纳米铜颗粒进行修饰来提高纳米铜的烧结质量,但高压和高温操作需要特殊设备,成本较高,不适用于大规模生产和普及。制造核壳结构或者对纳米铜颗粒表面进行改性需要较多的反应步骤和材料,制造过程较为复杂,增加了生产成本,且表面活性剂的残留会对环境造成污染。

为解决上述问题,笔者提出一种基于甲酸铜高温分解反应的纳米铜无压烧结工艺。使用甲酸溶液对 Cu NPs 进行预处理,在 Cu NPs 表面生成致密的甲酸铜膜,保护内部的铜颗粒避免氧化,经烧结后最终形成 Cu-Cu 接头。在研究了甲酸反应时间、焊膏溶剂材料、基材表面粗糙度以及烧结升温速率等因素与接头质量的关系后,确定了最优的烧结工艺参数。通过剪切强度测试和高温老化实验验证了所提出工艺的可行性和可靠性。

1 实验

1.1 Cu NPs 的甲酸预处理

将乙醇和甲酸按照体积分数比为 97.5%:2.5% 混合成均匀的溶液,随后将 Cu NPs 分为 7 组,设置浸入时间分别为 0、5、10、15、20、25、30 min,浸入该混合溶液中,并进行搅拌,以确保 Cu NPs 与甲酸溶液充分接触。待上述步骤完毕,将甲酸处理过的 Cu NPs 使用乙醇离心清洗 3 次,去除杂质离子。最后将处理过的 Cu NPs 放入真空干燥箱中,在 50 °C 下干燥 30 min,得到纯净的甲酸预处理过的 Cu NPs 粉末(Cu-FA)。

1.2 纳米铜焊膏制备

将质量分数为 75% 的 Cu-FA 和 25% 的有机溶剂使用研钵充分研磨混合,制备得到纳米铜焊膏。焊膏的固含量为 75%,既能够确保烧结质量,又便于使用钢网印刷^[19]。为研究有机溶剂种类对焊膏性能的影响,分别采用乙二醇(EG, ethylene glycol)、松油醇(Terpineol)、二氨基二甲基丙醇(AMP)和聚乙二醇(PEG)作为有机溶剂。

1.3 铜基材的处理

采用尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm 和 4 mm×4 mm×1 mm 的铜基材,并使用 0.165、0.048、0.025、0.018、0.013 mm 的砂纸对其打磨,以探究铜基材表面粗糙度对于接头强度的影响。为保证铜基材表面的洁净,将铜基材依次放入体积分数为 5% 的盐酸、体积分数为 10% 的丙酮、乙醇超声清洗 5 min,并在清洗结束后使用高压风枪对基材表面进行吹干。最后,在处理后的铜基材表面印刷 4 mm×4 mm×0.15 mm 的纳米铜焊膏。

1.4 烧结过程

将烧结样品放入管式炉内,对炉腔进行抽真空。真空度达到 100 Pa 以下后,通入体积分数比为 5%:95% 的氢气和氩气,作为烧结的保护性气体。之后分别采用 3、5、7、9、11 °C/min 的加温速率,将样品加温至 300 °C 并保温 30 min。待样品烧结完成,自然冷却。烧结设备为真空回流焊炉(KD-V43,北京诚联恺达科技有限公司)。具体烧结过程如图 1 所示。

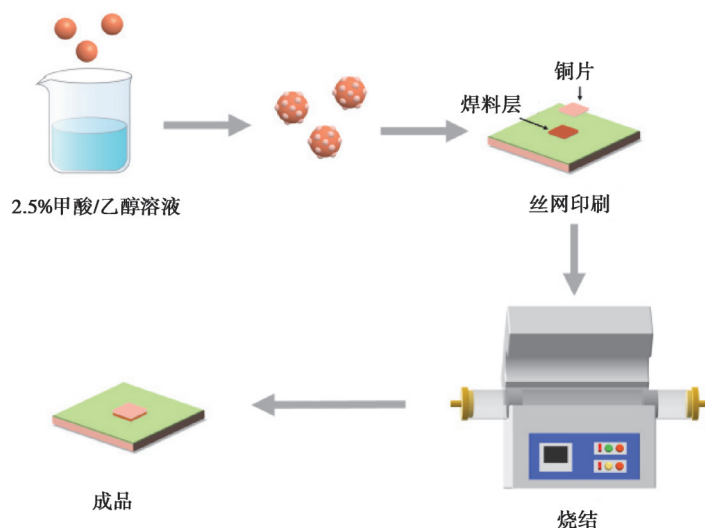


图 1 烧结流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sintering process

1.5 表征分析

采用热重差热同步热分析仪(TGA/DSC1/1600LF, METTLER TOLEDO)进行热重和同步热分析实验,以研究纳米铜焊膏烧结前后的质量变化。为分析烧结后的元素分布情况,采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)(Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi)对接头进行扫描。另外,利用剪切力测试机(ETM 503B, Wance)在 2 mm/min 的剪切速率下测试不同实验条件下接头的剪切强度,并使用多功能数字式四探针测试仪(ST-2258C, Jingge Electronic)测定接头的电阻率。最后,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(Thermoscientific Helios)表征接头的横截面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 Cu-FA 的表征

通过图 2 可以看出,Cu-FA 的 XRD 图表现出 3 个典型的反射峰,分别位于 43.3°、50.4°和 74.1°,对应 Cu 的 (111)(200)和(220)晶面。而无甲酸预处理的 Cu NPs 除上述典型峰外,还在 36.9°处表现出 Cu_2O 峰。上述现象表明无甲酸处理的 Cu NPs 存在部分氧化,甲酸处理可以有效去除铜表面的氧化物。如图 3 所示,在 150 °C 之前,焊膏质量因其中包含的水分子和小分子有机物挥发而略微减小。在 160~240 °C 形成一个放热峰,该峰来源于甲酸铜分解成活性 Cu NPs。甲酸铜分解出的活性 Cu NPs 减小了原有 Cu NPs 之间的间隙,提供了额外的表面能,有利于低温烧结制备高质量的 Cu-Cu 接头。

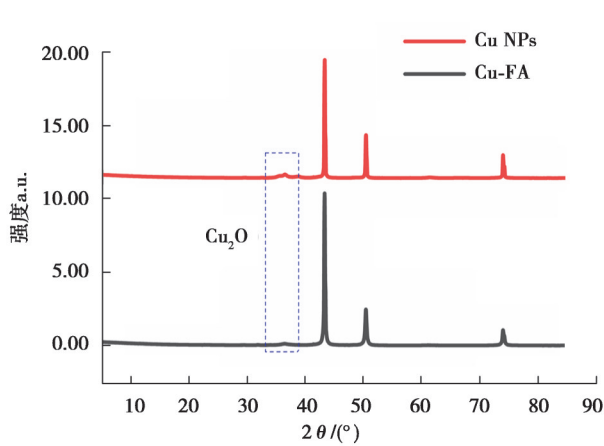


图 2 有无甲酸预处理纳米铜颗粒的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD of Cu NPs and Cu-FA

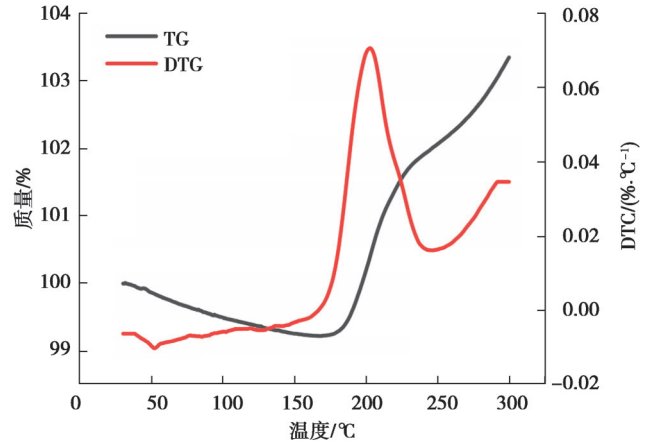


图 3 Cu-FA 的热重分析

Fig. 3 TG-DTG curves of Cu-FA

2.2 甲酸处理时间及溶剂种类对烧结强度的影响

剪切强度是评判烧结质量的重要指标。由图 4 可知,未经甲酸预处理的接头平均剪切强度为 3.00 MPa。甲酸预处理后,不论处理时长,接头的剪切强度均显著提高。在处理时间达到 10 min 时,4 条曲线都呈现出大幅提高的趋势,剪切强度达到最大值。此后,强度缓慢下降。根据实验结果,甲酸的最佳处理时间为 10 min。当甲酸处理时间小于 10 min 时,Cu NPs 没有完全与甲酸反应,Cu NPs 表层未被完全包覆,仍有部分 Cu NPs 表面被氧化从而影响烧结接头的剪切强度。当甲酸预处理时间大于 10 min 时,生成的甲酸铜发生如下分解反应:

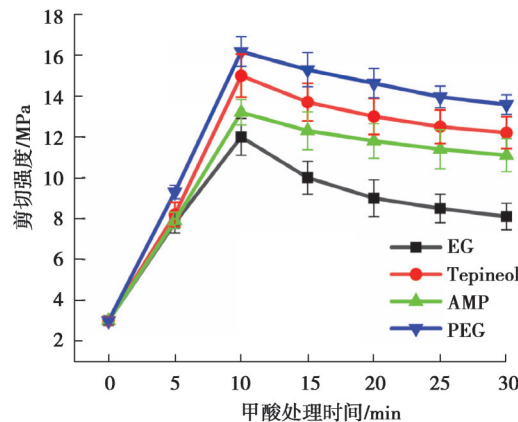
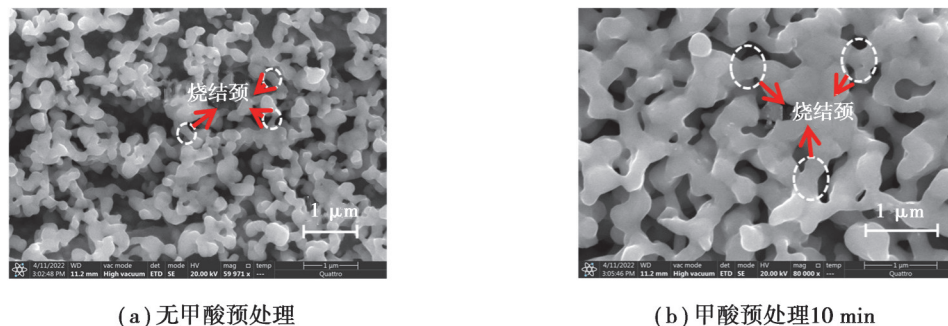


图 4 不同溶剂和甲酸预处理时间下的接头的剪切强度

Fig. 4 Shear strength of joints under different solvents and formic acid pretreatment time durations

甲酸铜分解反应产生的二氧化碳和氢气等气体会排出体系,相应的位置无法被填充,从而形成空洞,对接头的剪切强度产生影响。在不同甲酸处理时间下,使用溶剂为 PEG 的接头的剪切强度分别为 9.30、16.18、15.29、14.63、13.96、13.57 MPa,这些值均为同组中最高的。在最佳的甲酸处理时间下,使用 EG、Tepineol 和 AMP 3 种溶剂的接头剪切强度分别为 12.13、13.27、15.00 MPa,这些值均在 12 MPa 以上。当甲酸处理时间从 10 min 增加到 30 min,PEG 组的接头剪切强度下降了 2.61 MPa,下降幅度为 16%。此外,使用 EG 作为溶剂的接头表现最差,其最大剪切强度低于其他 3 组,而下降幅度和比例高于其他 3 组,分别为 4.03 MPa 和 33%。PEG 是 4 种溶剂中甲酸铜的溶解度最高的,而且 PEG 的还原性高于其他 3 种溶剂,因此,在使用 PEG 作为溶剂时,烧结质量更高。

为了验证甲酸预处理对于纳米铜焊膏还原效果的影响,采用SEM对未经处理和经甲酸预处理(处理时间为10 min)的纳米铜焊膏进行了烧结形貌表征。在图5(a)中,大部分Cu NPs分散独立,颗粒轮廓清晰,形成的烧结颈细小且稀疏;而在图5(b)中,大部分Cu NPs聚集成团,形成的烧结颈粗大且密集,并出现了烧结经路。因此,可以得出结论:甲酸预处理能够有效减少Cu NPs表面氧化,提升纳米铜焊膏的烧结质量。



(a) 无甲酸预处理

(b) 甲酸预处理10 min

图5 纳米铜焊膏烧结后的SEM图像

Fig. 5 SEM images of nano-copper solder paste after sintering

2.3 基材表面粗糙度对烧结强度的影响

无压烧结在烧结过程中缺乏外部压力的辅助,导致烧结强度对基材表面粗糙度更加敏感。本研究中,采用5种粒度的砂纸,使用打磨机以1 000 r/min的转速对基材表面进行30 s的打磨处理。结果如图6所示,随着砂纸粒度增大,接头的剪切强度呈现出先上升再下降的趋势。当砂纸粒度为0.048 mm时,接头的剪切强度达到最大值。砂纸的粒度小于0.025 mm时,增加砂纸粒度对接头剪切强度的提升作用较小。此外,将砂纸粒度由0.025 mm增加至0.048 mm时,接头的剪切强度增加了2.93 MPa,增幅约18%。此处需要注意的是,当使用0.048 mm砂纸打磨基材表面时,基材表面的粗糙度与焊膏中起结构支撑作用的微米铜的粒径相当,因而接头表现出更大的剪切强度。

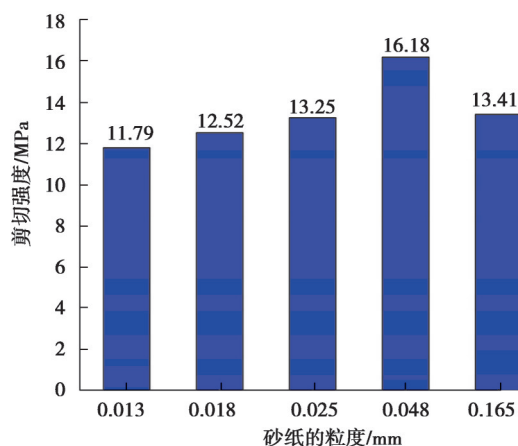


图6 不同粒度砂纸打磨下的接头剪切强度

Fig. 6 Shear strength of joints with different granularity sandpapers

2.4 升温速率对烧结强度的影响

之前的研究主要关注的是烧结温度对于接头强度的影响,但是在纳米铜的烧结过程中,有机溶剂的挥发速度与烧结质量密切相关。当升温速率过快,达到烧结温度时,焊膏内还残留大量有机溶剂。这些有机溶剂在铜扩散的过程中不断挥发,形成大量空洞,影响接头的强度和电导率。而升温速率过慢时,在达到烧结温度前,有机溶剂已经完全挥发,导致烧结过程中Cu NPs易发生氧化,烧结质量降低。通过图7可以发现,剪切强度曲线可分为上升区、稳定区和下降区3部分,电阻率和剪切强度呈负相关。在升温速率为4~5 °C/min时,

接头的剪切强度和电阻率均达到最佳效果,分别为 16.18 MPa 和 570 $\mu\Omega/\text{m}$ 。考虑时间成本以及耗材成本,建议采用 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率。

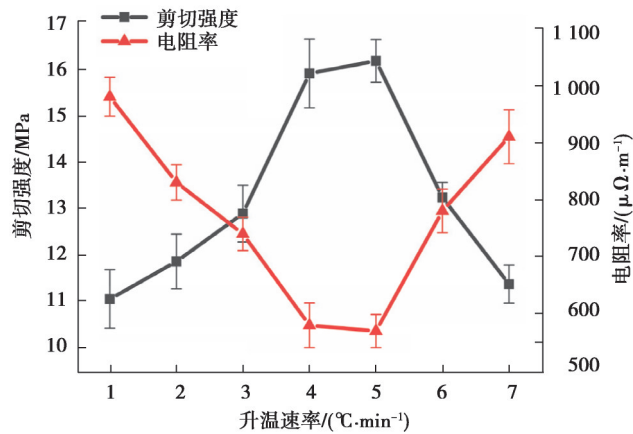


图 7 不同升温速率下的接头剪切强度和电阻率

Fig. 7 Shear strength and resistivity of joints at different heating rates

2.5 高温老化实验

在 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,接头在空气和真空中不同蓄热时间的剪切强度变化如图 8 所示。2 组接头的剪切强度在 0~50 h 下降迅速,50 h 之后下降速度减缓。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下储存 200 h 之后,空气中接头剩余剪切强度保持在 9.38 MPa,下降了约 42%;而真空中的接头剩余剪切强度仅为 5.86 MPa,下降了约 64%。相较于真空中的接头,在空气中储存的接头在老化实验后表现出更高的剪切强度。可能是在高温空气环境中,Cu NPs 被氧化,生成的氧化铜颗粒会填充一些空洞,使接头的蠕变减小;在真空环境中,接头一直承受一定的负压,会加剧其蠕变。

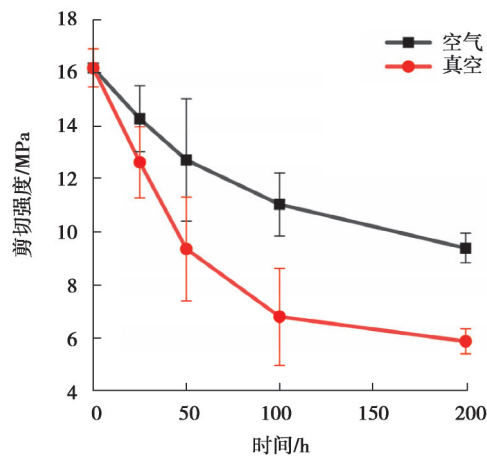


图 8 接头在 200 $^{\circ}\text{C}$ 环境和真空条件下蓄热后的剪切强度

Fig. 8 Shear strength of joints after thermal storage at 200 $^{\circ}\text{C}$ in natural environment and under vacuum condition

3 结束语

1) 使用甲酸溶液预处理 10 min, 并采用 PEG 配置焊膏, 可以有效去除 Cu NPs 表面的氧化物, 最终无压烧结强度可以达到 16.18 MPa。

2) 经 0.048 mm 砂纸打磨过的基材更有利于无压烧结。当表面使用 0.048 mm 砂纸打磨时, 基材表面的粗糙度与焊膏中起结构支撑作用的微米铜结合更紧密, 从而提高了烧结质量。

3) 烧结时的升温速率对烧结质量有重要影响, 过快或过慢的升温速率都会导致接头的剪切强度下降, 最

佳的升温速率为4~5 °C/min。

4)在200 °C条件下,接头的剪切强度在空气中比在真空中下降得更慢。在经过200 h的高温老化试验后,在空气中的接头剪切强度仍有9.38 MPa。

参考文献

- [1] Park H S, Seo H K, Kim S E. Characterization of nitride passivated Cu surface for low-temperature Cu-Cu bonding[C]//2019 International 3D Systems Integration Conference (3DIC), October 8-10, 2019, Sendai, Japan. IEEE, 2020: 1-4.
- [2] 万建坤, 杨文华, 黄鑫. 甲酸预处理对基于Cu/Ag混合纳米颗粒的Cu-Cu键合的影响[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(6): 655-660.
- Wan J K, Yang W H, Huang X. Effect of formic acid pretreatment on Cu-Cu bonding based on mixed Cu/Ag nanoparticles[J]. Electronic Components and Materials, 2022, 41(6): 655-660.(in Chinese)
- [3] 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 T L, Li J J, Zhu P L, et al. Research progress of interconnection and bonding technology based on nano-copper sintering[J]. Journal of Integration Technology, 2021, 10(1): 3-13.(in Chinese)
- [4] Liang Q, Li J J, Li T X, et al. A novel pattern printing method of applying Ag nanoparticles to Cu pads for high density Cu-Cu interconnection[C]//2019 20th International Conference on Electronic Packaging Technology(ICEPT). August 12-15, 2019, Hong Kong, China. IEEE, 2020: 1-3.
- [5] Tan C S, Peng L, Fan J, et al. Three-dimensional wafer stacking using Cu-Cu bonding for simultaneous formation of electrical, mechanical, and hermetic bonds[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2012, 12(2): 194-200.
- [6] 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, 2019.
- Li J J. Research on Cu based nanosolders for low temperature Cu-Cu bonding[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [7] Park H, Kim S E. Two-step plasma treatment on copper surface for low-temperature Cu thermo-compression bonding[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2020, 10(2): 332-338.
- [8] Okoro C, Limaye P, Agarwal R, et al. Novel Cu-Cu bonding technique: the insertion bonding approach[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2011, 1(12): 1885-1894.
- [9] 杨婉春, 王帅, 祝温泊, 等. 低温烧结纳米铜焊膏的制备及其连接性能分析[J]. 焊接学报, 2018, 39(6): 72-76, 132.
- Yang W C, Wang S, Zhu W B, et al. Preparation and connection performance analysis of solder paste by low-temperature sintering Cu nanoparticles[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(6): 72-76, 132.(in Chinese)
- [10] 陈显平, 钱靖. 一种低温烧结的纳米铜焊膏、其制备方法及其使用方法: CN114643435A[P]. 2022-06-21.
- Chen X P, Qian J. Low-temperature sintered nano-copper soldering paste, and preparation method and application method of low-temperature sintered nano-copper soldering paste: CN114643435A[P]. 2022-06-21. (in Chinese).
- [11] Park H, Seo H, Kim Y, et al. Low-temperature (260 °C) solderless Cu-Cu bonding for fine-pitch 3-D packaging and heterogeneous integration[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2021, 11(4): 565-572.
- [12] Li J J, Yu X, Shi T L, 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.
- [13] Hou J C, Li C X, Huang S J, et al. Bonding strength of Cu-to-Cu joints using Cu cold spray deposition by an oxidation and reduction process for power device package[C]//2019 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), April 17-20, 2019, Niigata, Japan. IEEE, 2019: 432-436.
- [14] 张银侠. 复合微纳铜颗粒膏的制备及其烧结性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- Zhang Y X. Research on preparation and sintering performance of mixed copper nano/microparticles paste[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [15] Kobayashi Y, Shirochi T, Yasuda Y, et al. Metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 33: 50-55.
- [16] Yamakawa T, Takemoto T, Shimoda M, et al. Influence of joining conditions on bonding strength of joints: efficacy of low-temperature bonding using Cu nanoparticle paste[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(6): 1260-1267.
- [17] Tian Y H, Jiang Z, Wang C X, et al. Sintering mechanism of the the Cu-Ag core-shell nanoparticle paste at low temperature in ambient air[J]. RSC Advances, 2016, 6(94): 91783-91790.
- [18] Biçer M, Şişman İ. Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution[J]. Powder Technology, 2010, 198(2): 279-284.
- [19] Liu J D, Chen H T, Ji H J, 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.

(编辑 吕建斌)