DOI: 10.3901/JME.2019.24.051

纳米铜银核壳焊膏脉冲电流快速烧结 连接铜基板研究*

黄 圆^{1,2} 杭春进¹ 田艳红¹ 王晨曦¹ 张 贺¹

(1. 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室 哈尔滨 150001;

2. 中国电子科技集团公司第五十五研究所 南京 210016)

摘要: 一种温和的两步液相法制备的纳米铜银核壳颗粒, 实现了均径为 6.9 nm 的小尺寸纳米银颗粒包覆在均径为 57.5 nm 的纳米铜颗粒的表面, 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和高分辨率射像对其结构进行了表征。采用模板印刷法制备铜基板/纳米铜银核壳焊膏/铜基板三明治结构, 研究了脉冲电流对三明治结构的剪切强度大小和微结构特征的影响。试验结果表明脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏连接 Cu-Cu 基板可在短时间(小于 200 ms)内快速获得高致密度且实现冶金连接的高强度焊点结构。三明治结构的剪切强度随脉冲电流的增加而增大, 在 1.0 kA 的脉冲电流下, 可获得高达 80 MPa 的剪切强度。经研究脉冲电流烧结后的纳米铜银核壳焊膏内部显微组织结构, 提出双脉冲电流下纳米铜银核壳焊膏烧结连接的机理。

关键词: 纳米铜银核壳颗粒; 纳米焊膏; 脉冲电流烧结; 快速连接; 功率器件

中图分类号: TG407

Rapid Sintering of Nano Copper-Silver Core-Shell Paste and Interconnection of Copper Substrates by Pulse Current

HUANG Yuan^{1,2} HANG Chunjin¹ TIAN Yanhong¹ WANG Chenxi¹ ZHANG He¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;

2. The 55th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Nanjing 210016)

Abstract: Nano copper-silver core-shell particles (Cu@Ag NPs) are synthesized by a mild two-step solution method, many tiny Ag NPs with an average diameter of 6.9 nm fully covering the surfaces of medium-sized Cu NPs with the mean diameter of 57.5 nm, and scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-Ray diffraction (XRD) analysis are used to characterize the structure of as-synthesized Cu@Ag NPs. A simple screen-printing method is used to fabricate the sandwich structure of copper substrate/nano Cu@Ag paste/copper substrate. And the shear strength of the sandwich structure and the micro-structural features under the different pulse currents are studied. Experimental results show that a high shear strength and high intensity metallurgical joint structure can be obtained by pulse electric currents sintering nano Cu@Ag paste and connect Cu@Ag NPs and copper substrates in a less than 200 ms short time. The shear strength of the sandwich structure increases as the current increases, and the shear strength reach the highest value, i.e. 80 MPa at the pulsed current of 1.0 kA. Mechanism of pulse current sintering nano Cu@Ag paste was proposed by analyzing the nano Cu@Ag paste microstructural features after the pulse current sintering.

Key words: copper-silver core-shell nanoparticles; nanopaste; pulsed electric current sintering; rapid joining; power electronics

0 前言

目前半导体功率器件的发展对连接材料的耐高温使用提出了更高的要求^[1], 传统连接材料的耐受

温度太低, 如 Sn 基钎料。近年来, 由金属纳米材料制备而成的连接材料受到广泛关注^[2]。相比宏观块体材料, 纳米材料的表面积大幅度减小, 因此遭遇缺陷的概率大幅度降低, 并且纳米材料的烧结温度大幅度下降^[3], 使得金属纳米材料可在远低于其块体材料的熔点温度的低温下进行烧结, 并且由于烧结后的组织与宏观尺度下金属块体材料的熔点相

* 国家自然科学基金资助项目(51522503)。20181206 收到初稿, 20190901 收到修改稿

同,可耐高温使用。且金属纳米焊膏可采用模板印刷的方式大面积加工到基板上,具有很强的商业应用。

考虑到金属材料的导电性和导热性,目前的研究热点集中在纳米银焊膏和纳米铜焊膏。纳米银焊膏首先得到关注,已经开始投入实际应用,但银元素本身存在的电迁移和离子迁移问题使电子器件的寿命和可靠性受到质疑^[4],而且银的成本很高。和银相比,铜的抗迁移能力高于银且成本远低于银,但铜材料本身极易氧化,氧化一方面阻碍烧结的进行,使得烧结温度升高,甚至需要特殊的保护气氛(蚁酸或氮气)和键合方法^[5];另一方面,氧化铜或氧化亚铜的存在,使得烧结后纳米材料的电导率大幅度下降。为利用铜和纳米银焊膏两者的优点,避免两者缺点,出现了银和铜两种纳米材料混合而成的纳米焊膏的研究,一方面添加铜纳米材料后可以抑制单质银的离子迁移问题,另一方面两种尺寸的纳米材料经烧结后可以达到更大的密度,从而改善焊点的机械性质。然而,银和铜两种纳米材料的混合存在一定的弊端。首先,两种材料混合要达到均匀的状态,要经过长时间的搅拌,短时间的搅拌结果会使得两种尺寸的颗粒相互分离^[6];同时机械混合的方法并未解决铜纳米材料的氧化问题。为避免铜银两种纳米材料混合出现的问题,铜银核壳复合纳米材料应运而生。铜银核壳复合纳米材料由于兼顾铜和银纳米材料的优点(优异的电学、热学性质),同时克服两者缺点(电迁移、离子迁移、氧化),也避免了铜银纳米材料长时间混合出现的问题,因此开始引起广泛的关注^[7-8]。

纳米铜银核壳焊膏的烧结目前主要采用传统的热压烧结,存在烧结时间长、烧结温度高、外部施加压力大、晶粒粗化等问题^[9]。脉冲电流烧结利用体加热和表面活化作用,可实现纳米材料的快速致密化烧结。本文作者在之前发表的文章中就利用脉冲电流烧结成功实现了纳米铜焊膏快速且致密化的烧结并连接铜镍基板^[10]和铜铜基板^[11]的研究。

为了利用银和铜两种纳米焊膏的优点,规避两者缺点,本文首先采用一种温和的两步液相法制备了纳米铜银核壳复合颗粒,并对其进行了系统的表征,包括有扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)、高分辨透射像(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)和 X 射线衍射(X-Ray diffraction, XRD)分析。将得到的纳米铜银核壳粉末加去离子水作为分散剂进行超声,制备得到纳米铜银核壳焊膏。然后使用

脉冲电流烧结的方法对铜基板/纳米铜银核壳焊膏/铜基板的三明治结构进行快速烧结,以获得性能优良、高机械强度的焊点结构。在烧结过程中,研究了不同脉冲电流下烧结的三明治结构的剪切强度大小、截面微结构和断口微结构。最后与脉冲电流烧结纳米铜焊膏连接铜基板^[11]进行对比,提出了脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏连接铜基板的机理。

1 试验材料及方法

1.1 纳米铜银核壳颗粒的合成

本文中使用的试剂由天津化学试剂公司生产,产品纯度均为分析纯。本试验提出了一种温和的两步液相法制备了纳米铜银核壳复合颗粒。第一步是纳米铜颗粒的合成:首先将 1.857 g 还原剂(NaH_2PO_2)溶解在 70 ml 二乙二醇(Diethylene glycol, DEG)溶液中,超声搅拌 1 h;然后将还原剂(NaH_2PO_2)溶液用滴定管一滴一滴连续不断缓慢地滴加到由 2.5 g 前驱体(CuSO_4)和 2.22 g 表面活性剂(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)的组成的 70 ml DEG 溶液中,在 140 °C 下搅拌反应进行 1 h 得到紫红色液体,分管装入离心管中,经反复离心、去离子水清洗 3 次后得到铜纳米颗粒。第二步将上述制得的铜纳米颗粒溶解在去离子水中,然后用滴定管缓慢滴加到含 0.34 g 的硝酸银(AgNO_3)和 4 ml 的去离子水溶液,同时搅拌,室温下反应 10 min,得到黑色液体,经反复离心、去离子水清洗 3 次后得到试验所需的纳米铜银核壳颗粒。

1.2 试验材料、设备

脉冲电流烧结铜/纳米铜银核壳焊膏/铜基板三明治结构的示意图如图 1 所示。焊接电源采用 UNITEK HF25 高频直流焊接电源,试验中所用铜基板的尺寸为 3 mm×3 mm×0.8 mm 和 1.5 mm×1.5 mm×0.8 mm 的小铜块,使用之前先用丙酮清洗,之后打磨抛光,直至 400 倍光学显微镜下观测表面没有划痕。

本文所有试验采用定电流模式,电流大小的可调范围为 50~2 400 A。电流模式采用的是双脉冲电流,每个脉冲电流中每段曲线时间的可调范围为 0~99 ms,双脉冲电流模式下的脉冲时间选择为 20-10-90-10-20-10-90-10-20 ms,表示脉冲电流曲线中每段所对应的时间,电流总的持续时间不超过 200 ms。电极触头压力可通过踩脚踏板的方式提供,对焊点可提供足够的键合压力。经过前期的试验探索,本文中的试验均在键合压力为 2 N 下进行。

图1 脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏连接铜基板示意图

2 纳米铜银核壳颗粒的表征

2.1 分析表征方法

本文制备的试验所需的纳米铜银核壳颗粒的表征均在哈尔滨工业大学分析测试中心完成。场发射环境扫描电子显微镜为卡尔蔡司 Merlin Compact, 加速电压为 20 kV; 场发射透射电子显微镜为 Tecnai G2 F30, 加速电压为 300 kV; X 射线衍射仪为 Rigaku D/max- γ B, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 采用 Cu K α 放射源, 波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。本文试验采用扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° 。

2.2 纳米铜银核壳颗粒的表征

图 2 是对采用 1.1 节中描述的两步液相法合成的纳米铜银核壳复合颗粒的表征。图 2a 是纳米铜银核壳颗粒的 SEM 像, 第一步合成的铜纳米颗粒的尺寸为 $57.5 \text{ nm} \pm 33.2 \text{ nm}$, 这可以从我们之前的文章中看到铜纳米颗粒的尺寸形貌^[10]; 用 Nano Measure 软件计算铜纳米颗粒表面包覆的银纳米颗粒尺寸分布为 $6.9 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$, 刚合成的纳米铜银核壳复合颗粒由于在第一步合成的表面光滑的铜纳米颗粒的表面覆盖了一层小尺寸的纳米银颗粒, 所以表面粗糙。图 2b 中 TEM 像可以看出: 不同部位的 TEM 像中极小尺寸的银纳米颗粒包覆地分布在铜纳米颗粒表面, 使得表面较粗糙。图 2c 是 XRD 分析表征刚合成的纳米铜银核壳颗粒的相组成, 可以看到, 纳米铜银核壳颗粒的 XRD 衍射图谱中有六个衍射峰, 其中三个位于 $2\theta = 43.3^\circ$ 、 50.4° 和 74.1° 的位置, 由铜的 PDF# 04-0836 可知, 分别对应于铜面心立方结构的 (111)、(200) 和 (110) 晶面; 除了属于铜的三个衍射峰外, 还存在三个微弱的衍射峰, 分别为 $2\theta = 38.1^\circ$ 、 64.4° 和 77.4° , 由银的 PDF# 65-2871 可知, 分别对应银面心立方结构的 (111)、(220) 和 (311) 晶

面, 其中 $2\theta = 44.3^\circ$ 处也应存在银的衍射峰, 但是被较强的铜的衍射峰掩盖, 说明合成的产物中同时含有铜银两种元素, 未见其他的衍射峰, 说明刚合成的纳米铜银核壳颗粒未被氧化。图 2d 为高分辨透射像, 可以证实铜银核壳纳米颗粒之间界面紧实, 存在 Cu-Ag 金属键, 铜银核壳纳米颗粒中铜纳米颗粒和银纳米颗粒均为 (200) 晶面。

(a) SEM 图像

(b) TEM 图像

(c) XRD 分析

(d) HRTEM 图像

图2 纳米铜银核壳颗粒的表征

3 纳米焊膏连接铜的界面微结构

3.1 电流的影响

不同脉冲电流下烧结纳米铜银核壳焊膏连接铜基板的焊点微结构的 SEM 像, 如图 3 所示。当电镜倍数更小时, 看到整个上下铜基板和纳米焊膏烧结的全貌, 可以知道, 随着电流的增大, 焊膏与上下铜基板的连接界面出现的缝隙越来越少; 当电流为 1.0 kA 时, 可实现完全的无明显可见缝隙的三明治结构界面, 界面各处的微结构如图 3c 所示。从图 3 中可知, 随着电流的增大, 纳米焊膏与上下铜基板之间的连接更加致密、均一, 在连接处, 纳米铜银核壳焊膏内部的纳米颗粒之间, 纳米颗粒和上下铜基板之间都可以实现冶金连接。

图 3 不同电流下焊点微结构的 SEM 像

不同脉冲电流下纳米铜银核壳焊膏连接铜基板的剪切强度大小如图 4 所示。图 4 中虚线所示的纳

米铜焊膏连接铜基板的剪切强度数据来自本文作者之前发表的一篇文章^[11], 脉冲烧结的其他条件均相同, 只是纳米焊膏的成分发生变化。从图中可知, 随着脉冲电流大小的增加, 铜/纳米焊膏/铜基板的三明治结构焊点的剪切强度都增大, 并且纳米铜银核壳焊膏焊点的剪切强度都比纳米铜焊膏焊点的剪切强度要高, 具体原因将在烧结机理中进一步讨论。当电流为 1.0 kA 时, 铜/纳米铜银核壳焊膏/铜三明治结构的剪切强度可高达 80 MPa 左右。

图 4 不同电流下纳米铜银核壳焊膏和纳米铜焊膏连接铜基板的剪切强度

3.2 剪切断口微结构

不同脉冲电流下铜/纳米铜银核壳焊膏/铜基板三明治结构进行剪切试验之后剪切断口的形貌如下图所示 5 所示。可见, 当脉冲电流为 0.6 kA 时, 与横截面的微结构结果一致, 界面有很多的裂缝, 导致剪

(c) 1.0 kA

图 5 不同电流下焊点剪切断口微结构的扫描电镜像

切强度低于 20 MPa。当脉冲电流为 0.8 kA 时, 剪切断口的很多部位可看见类似于细小韧窝的结构, 使三明治结构的剪切强度大大增加。当脉冲电流为 1.0 kA 时, 从图 5c 中可以看见很明显的韧窝形貌, 可知断裂形式为韧性断裂。

4 脉冲电流烧结纳米焊膏机理

在本次试验中首次提出用双脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏来连接铜基板, 在之前的文章中, 本文作者已经讨论过脉冲电流烧结纳米铜焊膏连接铜镍基板的烧结机理^[10-11]。目前关于脉冲电流烧结纳米颗粒的烧结理论一般认为, 首先在脉冲电流和压力的共同作用下, 去除纳米颗粒表面的有机物和氧化物等, 而具体的去除机理是目前讨论的焦点。之前的大多数文献均认为, 通过脉冲电流作用, 粉末颗粒间产生等离子放电, 促进致密化过程; 并且在产生等离子体放电过程中, 粉末颗粒表面吸附的杂质、气体和氧化物被迅速消除^[12-13]。这种说法一直备受争议, 原因是目前还没有方法在试验上直接证明烧结过程中产生了等离子体。对于粉末间的放电、放电的均匀性以及放电对烧结的作用也有不同的观点。去除表面的有机物和氧化物后, 然后在电流焦耳热的作用下, 实现快速加热和烧结; 电流的另一个重要作用是通过电迁移实现质量迁移, 使烧结颈的长大速度明显提高^[14]。

图 6 1.0 kA 电流下焊点剪切断口的背散射图像
(白颜色为银元素, 深颜色为铜元素)

图 6 是在脉冲电流为 1.0 kA 下, 一个铜基板/

纳米铜银核壳焊膏/铜基板三明治结构剪切试验后的断口形貌的背散射图像。从图中可以看到, 纳米铜银核壳颗粒烧结后银元素的分布基本位于颗粒与颗粒之间的连接处, 即纳米颗粒烧结时形成的烧结颈处。结合本文的试验结果和目前对脉冲电流烧结机理的研究, 提出以下脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏的烧结机理: 第一个脉冲的主要作用是活化, 在压力和脉冲电流的共同作用下, 产生一个较低的温度, 使纳米铜银核壳颗粒表面的有机物挥发; 根据改善的 Debye 模型, 当材料处于纳米尺度时, 其熔点将低于块体材料, 当材料的尺寸小于 10 nm 时, 熔点急剧下降^[3]。纳米铜颗粒表面的小尺寸 6.9 nm 的纳米银颗粒, 在第一个脉冲电流产生的焦耳热作用下很容易发生先进行预熔化, 在铜纳米颗粒表面铺展开来, 在纳米铜银核壳颗粒之间形成了烧结颈, 对进一步纳米铜银核壳颗粒的烧结起到了非常重要的促进作用, 具体促进作用可参考课题组之前的研究成果^[8]。第二个脉冲电流产生主要用于烧结的能量—焦耳热能, 纳米铜银核壳颗粒与颗粒之间通过烧结颈处产生的瞬时高温实现烧结, 加上之前小尺寸的纳米银颗粒的预熔化形成的烧结颈, 让整个纳米焊膏与铜基板之间形成电流通的导通网络, 脉冲电流的作用使烧结颈迅速长大, 形成更大尺寸的微米级颗粒来实现整个纳米铜银核壳焊膏的烧结与纳米铜银核壳颗粒与铜基板之间的连接。

5 结论

(1) 采用一种温和的两步液相法成功合成纳米铜银核壳复合颗粒, 兼顾铜和银两种纳米材料的优缺点。其中的铜“核”平均粒径尺寸为 $57.5 \text{ nm} \pm 33.2 \text{ nm}$, 而铜“核”表面包覆的银“壳”纳米银颗粒尺寸分布为 $6.9 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$ 。

(2) 研究了脉冲电流的大小对铜基板/纳米铜银核壳焊膏/铜基板三明治结构剪切强度及微观组织的影响。在电流为 1.0 kA 时, 剪切强度可高达 80 MPa 左右。并且随着脉冲电流的增大, 烧结后的纳米铜银核壳焊膏的组织更加致密, 剪切强度更高, 断裂形式由脆性断裂逐渐转变为韧性断裂。

(3) 提出脉冲电流烧结纳米铜银核壳焊膏连接铜基板的烧结机理: 在压力和双脉冲电流的共同作用下, 通过纳米铜核颗粒表面小尺寸的纳米银壳颗粒的预熔化形成的烧结颈, 使纳米颗粒间与基板形成导电网络, 脉冲电流的焦耳热作用使烧结颈迅速长大, 形成更大尺寸的微米级颗粒来实现整个纳米铜银核壳焊膏的烧结与纳米铜银核壳颗粒与铜基板

之间的连接。

参 考 文 献

- [1] TAN K S, NOORDIN N M, CHEONG K Y. An overview of die-attach material for high temperature applications[C]// Proceeding of the 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology 2016: Advanced Materials for Innovative Technologies. AIP Publishing LLC, 2017: 164-176.
- [2] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive nanomaterials for printed electronics[J]. Small, 2014, 10(17): 3515-3535.
- [3] ZHU Y F, LIAN J S, JIANG Q. Modeling of the melting point, debye temperature, thermal expansion coefficient, and the specific heat of nanostructured materials[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(39): 1261-1264.
- [4] KIM H K, SHI F G. Electrical reliability of electrically conductive adhesive joints: dependence on curing condition and current density[J]. Microelectronics Journal, 2001, 32(4): 315-321.
- [5] ZENOU M, ERMAK O, SAAR A, et al. Laser sintering of copper nanoparticles[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2013, 47(2): 25501-25511.
- [6] MORISADA Y, NAGAOKA T, FUKUSUMI M, et al. A low-temperature bonding process using mixed Cu-Ag nanoparticles[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(8): 1283-1288.
- [7] HAI H T, TAKAMURA H, KOIKE J. Oxidation behavior of Cu-Ag core-shell particles for solar cell applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 564: 71-77.
- [8] 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.
- [9] GRASSO S, SAKKA Y, MAIZZA G, et al. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2009, 10(5): 053001-053025.
- [10] 黄圆, 田艳红, 江智, 等. 脉冲电流快速烧结纳米铜焊膏连接铜镍基板研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(4): 34-42.
- HUANG Yuan, TIAN Yanhong, JIANG Zhi, et al. Rapidly sintering of nano copper paste and interconnection of copper and nickel substrate by Pulse current[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(4): 34-42.
- [11] HUANG Yuan, HANG Chunjin, TIAN Yanhong, et al. Rapid sintering of copper nanopaste by pulse current for power electronics packaging[C]// International Conference on Electronic Packaging Technology. Harbin: IEEE, 2017: 561-564.
- [12] NEKOUEE K A, KHOSROSHAHI R A. Sintering behavior and mechanical properties of spark plasma sintered β -SiAlON/TiN nanocomposites[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2016, 61: 6-12.
- [13] MUNIR Z A, QUACH D V, OHYANAGI M. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(1): 1-19.
- [14] FREI J M, ANSELMINI-TAMBURINI U, MUNIR Z A. Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(11): 763.

作者简介: 黄圆, 女, 1995 年出生。主要研究方向为微连接与电子封装。
E-mail: hy123hit@163.com
田艳红(通信作者), 女, 1975 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。
主要研究方向为微连接与电子封装, 纳米材料与器件。
E-mail: tianyh@hit.edu.cn