



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109926577 B

(45) 授权公告日 2020.11.17

(21) 申请号 201910366417.2

(22) 申请日 2019.05.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109926577 A

(43) 申请公布日 2019.06.25

(73) 专利权人 深圳第三代半导体研究院
地址 518051 广东省深圳市南山区西丽大
学城学苑大道1088号台州楼

(72) 发明人 张卫红 叶怀宇 刘旭 张国旗

(74) 专利代理机构 北京中知法苑知识产权代理
有限公司 11226

代理人 李明

(51) Int. Cl.

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103021512 A, 2013.04.03

CN 1273423 A, 2000.11.15

JP 5656380 B2, 2015.01.21

CN 101146644 A, 2008.03.19

CN 101295739 A, 2008.10.29

审查员 张建明

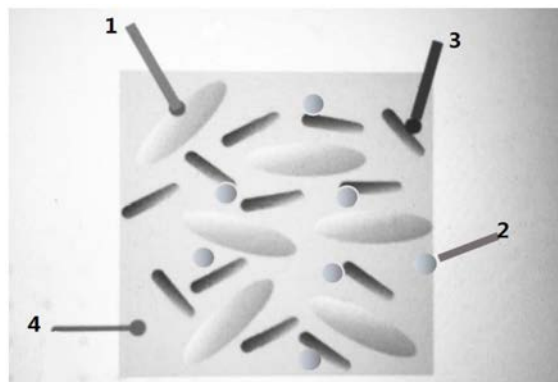
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种可低温而高密度烧结的铜膏

(57) 摘要

本发明涉及金属复合材料领域,尤其涉及一种可用于低温烧结并可获得低孔隙率的铜膏。该铜膏包括:球状铜颗粒,片状铜颗粒,片状铜颗粒和高链接树脂;两种铜颗粒占比80%以上,铜颗粒占比在10-20%之间,高链接树脂占比在0-10%之间。该铜膏膏体在无压情况下,烧结温度可低到180-250℃左右,烧结后致密度达到95%以上。



1. 一种铜膏,包括:铜颗粒、铟颗粒,以重量百分含量计,铜颗粒占比80%以上,铟颗粒占比在10-20%之间,其中铜颗粒包括球状铜颗粒和片状铜颗粒;所述铜膏包括高链接树脂,占比0-10%之间;所述片状铜颗粒和片状铟颗粒的长度为1 μ m-10 μ m,所述片状铜颗粒和片状铟颗粒的厚度小于0.5 μ m;所述铜膏的烧结温度为200-250 $^{\circ}$ C,烧结后致密度为95%以上;所述铜膏烧结后的烧结体形成高熔点的Cu-In金属间化合物以提高服役温度和减少服役中的氧化。

2. 如权利要求1所述的铜膏,其特征在于,所述高链接树脂为环氧基树脂。

3. 如权利要求1所述的铜膏,其中,所述高链接树脂的固化温度在170~200 $^{\circ}$ C。

4. 如权利要求1所述的铜膏,其特征在于,其中铟颗粒的占比根据对导热性能和烧结温度的要求而可调节。

5. 如权利要求1或2所述的铜膏,其特征在于,所述铜膏用于预制低温烧结铜膜。

一种可低温而高密度烧结的铜膏

技术领域

[0001] 本申请涉及金属复合材料领域,尤其涉及一种可用于低温低压烧结的铜膏制备。

背景技术

[0002] 新一代的用于电车、航空、和其他工业的功率模组需要高功率和高服役温度。在过去10年证明了宽禁带半导体可以耐300℃以上的高运行温度。然而,传统封装材料,比如锡基的焊料和导电胶,限制在200℃以下工作。研究人员一直在寻找各种办法获得高温和高功率情况下的高可靠性。在过去的探索中,人们发现金属中高导电和导电率的银或者铜的烧结是有前景的方法。出于成本的考虑,烧结铜是代替银烧结的一个近几年一直在尝试的技术。但是烧结铜的相对高的烧结温度还在困扰着半导体封装业界。与银相比,铜虽然具有较高表面能,但其较易氧化,从而表面生成难溶且较低表面能的氧化物。目前很多纳米铜颗粒大部分以球形为主,有的甚至在30纳米以下也很难达到互融烧结,主要问题是铜表面的氧化问题一直存在,而且,随着铜颗粒尺寸的进一步降低,铜表面能增加,金属原子互扩散机会增大,但氧化倾向也更为加剧,所以,降低铜烧结的温度面临很大的挑战。同时,烧结孔隙率也是一个要考虑解决的问题,因为孔隙会减少导热能力,也会降低烧结点的可靠性。

[0003] 文献“Development of Die Attachment Technology for Power IC Module y Introducing Indium into Sintered Nano-Silver Joint”,2017 IEEE 67th Electronic Component and Technology Conference中记载了:铜箔添加在银烧结材料中会降低铜基体在使用和服役中的氧化,而器件可靠性也得到大大提升,可能因为Cu-In金属间化合物的阻挡。同时,低熔点的铜会在156℃融化,填充在孔隙之间帮助提升烧结体的致密度。低熔点的铜同时可以进一步促进键合形成温度的降低,微颗粒铜与铜形成的全Cu-In金属间化合物具有高熔点,可满足烧结体键合点的高服役温度要求,并且可靠性也很好。

[0004] 事实上,业界的导电银胶就是用片状银粉作为填料,这是因为导电时银粉相互间是面接触,所以片状银粉较之球状银粉的点接触的电阻要低很多。因此,使用片状银粉,一方面可以节约银粉用量,另一方面可以减少涂层的厚度,有利于电子元器件的小型化;此外,当片状银粉和球状银粉混合时,球状银粉交叠在片状银粉间,可以提高单位面积的银含量,从而进一步降低电阻率,提高导电性。在2018年授权的US9875983B2中,铜泰公司针对无压烧结纳米晶体的理论计算提出了两种尺寸的搭配,尺寸限定N类型(1-100nm)和M类型(0.1-1000μm)。他们针对球、片、和棒三种形状颗粒做实验证明:片状颗粒可以提供最大的填充率、导热导电率和剪切力。

[0005] 片状铜粉制备方法主要有机械球磨法、溶液还原法和超声辅助法等。其中溶液还原法由于操作简便,设备要求低且产物片状银粉纯度高、性能好而成为目前常用也是最具潜力的制备方法之一。专利CN107405691A提供了一种容易控制铜颗粒形状和尺寸的溶液还原方法。

[0006] 目前,铜膏的制作大多用单一球形颗粒来配制。有关一种以上(铜)金属颗粒搭配的相关专利有如下:美国阿尔法公司申请的CN106457383A,限定了关于两类型金属颗粒搭

配成为低压力烧结粉末,它将两种颗粒尺寸和比重限定在一定范围,另配有多种封端剂的情形。但其中,大颗粒占少数。另一个只针对铜颗粒的Intrinsiqu专利申请US2014/0287158A提出:具有铜片的混合物 1.0-8.0微米之间的平均直径和纳米铜粒子的具有平均直径从10纳米至100纳米,其中,所述比率的铜片对纳米颗粒为2:1和5:1重量%之间。

发明内容

[0007] 为了解决以上的问题,本发明提出了一种具有特别颗粒形状的掺杂金属铟颗粒和树脂的铜膏,以达到低温烧结同时低孔隙的目的。

[0008] 本发明提供一种低烧结温度、低孔隙率的铜膏,所述铜膏包括:球状铜颗粒,片状铜颗粒,片状铟颗粒和高链接树脂;金属颗粒中,两种铜颗粒占总重量比80%以上,铟颗粒占重量比在1-20%之间,170℃-200℃固化温度的高链接树脂占比在0-10%之间。

[0009] 优选地,其中铟颗粒的占比根据对导热性能和烧结温度的要求而调节。铟含量高,有利于降低烧结温度,但同时有降低烧结体导热率的风险。

[0010] 优选地,所述铜膏的烧结温度约为200℃左右,致密度为98%以上。

[0011] 本发明的铜膏通过铜颗粒片状尺寸的特别设计而提升表面积从而达到低温烧结的目的,同时,片状与球状铜颗粒混合会起到综合表面能而减少沉积问题的作用,球状颗粒铜也同时起到填充孔隙的效果而进一步提升烧结体的致密度。低熔点(156℃)铟颗粒的加入填充了空隙,提升了导热和可靠性,融合后的铟金属在与铜接触后,大部分可形成高熔点的铜和铟金属间化合物(Cu₇In₃等),与烧结铜一起共同承担高服役的温度,同时低电离能的铟金属还可以降低铜的氧化风险而进一步降低烧结温度,并且片状铜颗粒与片状铟颗粒很好地融合,从而加强了铟对铜的保护。此外,本发明的铜膏加入了高链接树脂,该树脂在固化后因收缩而达到加压目的从而进一步降低了烧结温度。此铜膏膏体在无压情况下可达到低温烧结,致密度达到95%以上,可以与烧结银膏相媲美。

附图说明

[0012] 图1为本发明的铜膏的构成示意图;

[0013] 图2为本发明的铜膏在使用过程中的内部结构示意图;

[0014] 图3为本发明的铜膏在烧结后的内部结构示意图。

[0015] 1-片状铜颗粒;2-球状铜颗粒;3-片状铟颗粒;4-高链接树脂;5-Cu-In 金属间化合物。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明的目的、特征和优点更加的清晰,以下结合附图,对本发明的具体实施方式做出更为详细的说明,在下面的描述中,阐述了很多具体的细节以便于充分的理解本发明,但是本发明能够以很多不同于描述的方式来实施。因此,本发明不受以下公开的具体实施的限制。

[0017] 为了降低铜烧结的温度,同时降低烧结孔隙率,本发明特别以两个目标来制备铜膏:1)实现无压和低温铜烧结;2)获得低孔隙的烧结体。为了实现第一个目标,本发明主要从提升铜表面积和降低铜表面氧化着眼。不同形状的表面积不同,球形和片状是同体积物

体的表面积的两个极端例子,片状具有很大的表面积因而具有很大的表面能而球形则反之;因此,为了增加表面积而提高表面能来降低烧结温度,片状铜颗粒作为铜膏主体而球状铜颗粒为辅填充空隙和减少颗粒沉积;因铜表面积的增加而其氧化倾向也加大,本发明为此添加了另一个具有低熔点且低电离能的金属元素—铟,同样以片状颗粒添加,为了增强它的表面能而提升其活跃性,从而有效地减少铜的氧化。并且,为了进一步提升烧结效率和致密度,在铜膏里面适当地添加少量高链接聚合物,这是依靠聚合物的固化收缩所引致的烧结时施加在复合材料整体的压力来达到优化的效果。具体如图1所示,本发明的低烧结温度、低孔隙率的铜膏的膏体构成为:膏体主要成分是铜颗粒,有片状铜颗粒1和球状铜颗粒2,球状铜颗粒2的直径小于500nm;还包括片状铟颗粒3,和高链接树脂4(比如环氧树脂等)。片状铜颗粒1和片状铟颗粒3的尺寸长度在1 μ m-10 μ m之间,厚度<0.5 μ m。高链接树脂4的含量在0-10%之间。膏体中,金属含量在90%以上,其中铜占比80%以上,铟占比10-20%,可以根据对导热性能温度的需求调节片状铟颗粒的填充量,当铜含量提升,而铟含量降低时,总体的导热导电性能提升,但烧结温度也可能会提升。

[0018] 当该铜膏膏体在使用时的内部情况如图2所示,铜铟颗粒相互融合,并且因为有树脂存在,提升了颗粒的悬浮持久性,可以在施与步骤和烧结步骤之间停留较长的时间。另外,在树脂固化后因收缩力而施以整体一定的压力,加强了致密度和提升了烧结效率,此膏体在无压情况下,烧结温度可低到180-250 $^{\circ}$ C,致密度达到95%以上。这样形成的烧结点主体是铜原子互扩散融合的交联体,其间隙由高熔点的Cu-In金属间化合物所填充(如图3所示)。

[0019] 该发明采用了几个措施合一来降低铜烧结温度和孔隙率:1) 仍然保有球状铜颗粒,同时引入片状铜颗粒,因为片状颗粒是在所有形状当中表面积最高的形式,这会增加金属间的互溶和降低烧结温度,同时,增加铜颗粒的填充率;2) 引入片状低电离能的金属铟颗粒,片状颗粒保证与铜颗粒很好接触和包裹,减少了铜表面在使用和服役中的氧化,同时,加强了金属在高温中的互动;3) 烧结空隙度减少还通过低熔点金属铟的填充而达到,因为大部分铟在156 $^{\circ}$ C融合后流入孔隙中与铜形成高熔点金属间化合物,与烧结铜共同承担高服役温度的任务;4) 引入少量高链接树脂,在170~200 $^{\circ}$ C期间固化,树脂的高链接反应会给整体造成的收缩,而提供一定的内部压力作用;众所周知,在有压情况下,烧结温度会下降和致密度会提升;另外,树脂会提升颗粒悬浮分散;5) 孔隙会阻碍热的传导,同时,也是应力集中的地方,本发明的铜膏可获得低温烧结而成高致密的烧结点,从而达到高可靠性和高导热性;另外,由于铟和树脂的添加,该膏体的保存时间和工作停留时间都较长。

[0020] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

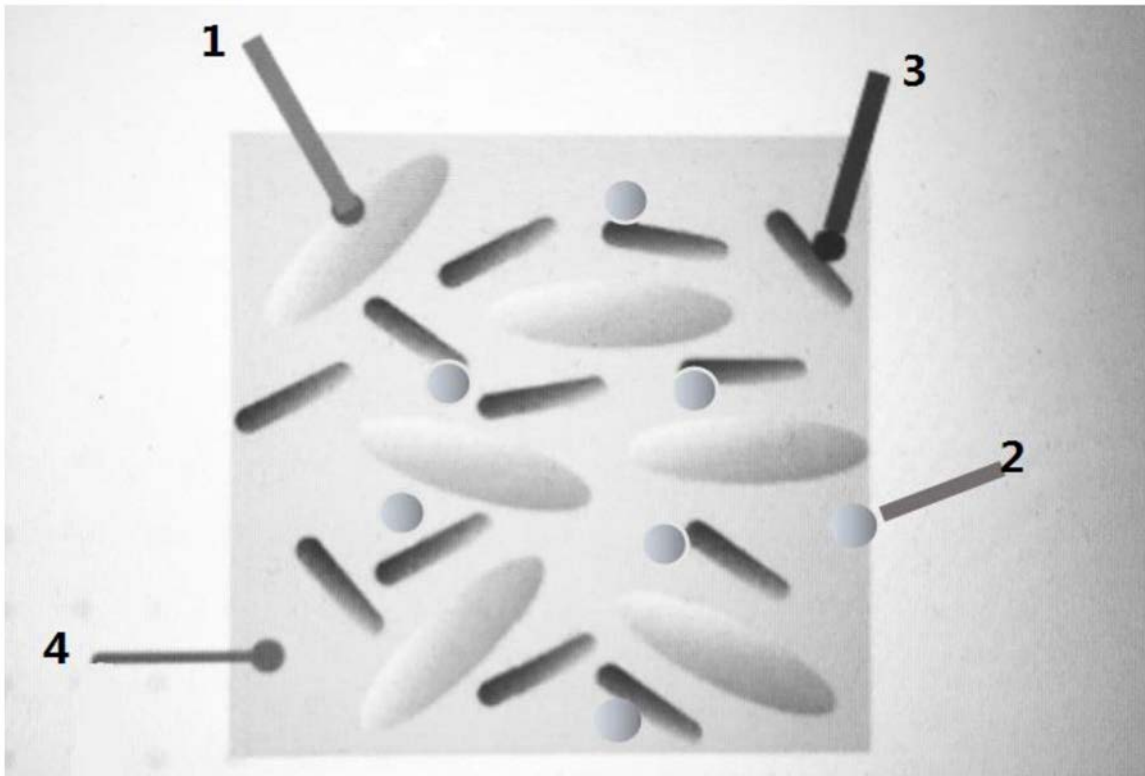


图1

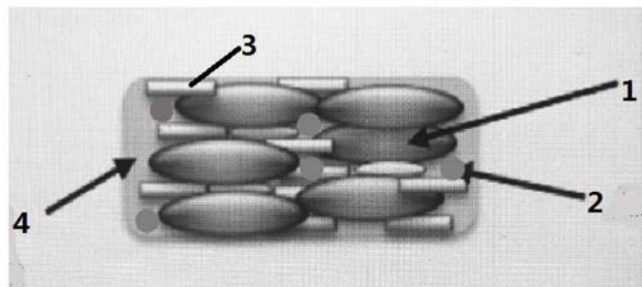


图2

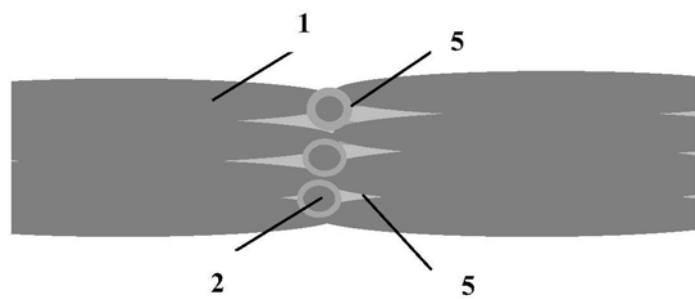


图3