

超快激光纳米连接及其在微纳器件制造中的应用

邹贵生¹, 林路禅², 肖宇¹, 邓钟炆¹, 贾强¹, 冯斌¹, 王文淦¹, 邢松龄¹, 任辉¹, 沈道智¹, 刘磊^{1*}¹清华大学机械工程系摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;²上海交通大学材料科学与工程学院上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240

摘要 纳米连接涉及纳-纳、纳-微-宏跨尺度的材料连接,其在微纳电子元器件及其系统、微纳光机电系统等互连封装制造和研发中起到越来越重要的作用。目前已研发了系列纳米连接工艺方法,但在高操控性能量输入、多材料选择、低损伤互连等方面均有各自的局限性。超快激光具有峰值功率密度极高、多材料适用、加工热影响区极小等显著优势,进而基于超快激光制造的纳米连接是一个重要的发展方向。以本团队及合作者的研究为主,阐述了纳米尺度材料超快激光连接的局域能量调控和异质连接界面冶金与能带修饰、基于超快激光纳米颗粒薄膜沉积的低温连接新技术,以及基于超快激光纳米连接的新型微纳器件的制造与应用。同时,指出了超快激光纳米连接所面临的挑战和发展趋势,为未来纳米连接的研究和应用提供参考。

关键词 激光制造; 纳米材料; 超快激光; 纳米连接; 脉冲激光沉积; 界面冶金; 微纳器件

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1502001

1 引言

根据被连接材料即母材、连接材料以及所形成焊点的尺度分类,连接包括宏观尺度连接、微米尺度连接(简称“微连接”)、纳米尺度连接(简称“纳米连接”或“纳连接”)[¹⁻²]。纳米连接是焊接与连接学科领域的新兴方向,涉及纳米尺度材料-纳米尺度材料、纳-微-跨尺度(包括纳与微、纳与宏、纳与微及宏尺度组合)材料的连接。伴随纳米技术及相关学科的高速发展,电子元器件及其系统、光机电系统等也迅速向尺寸小型化、结构复杂化、多材料应用、多功能方向发展,纳米连接在其制造与快速研发中发挥着越来越重要的作用[³]。纳米连接除满足结构完整和力学性能等一般要求外,往往更需要接头具备光、声、电、磁等某种或多种功能特性,因此,纳米连接的发展更需要物理、化学、电子、材料、环境、力学、机械等多学科的交叉。经过近 20 年发展,借鉴传统或常规焊接与连接工艺方法,并基于纳米连接自身特点和要求进行创新,形成了 2 个大类方向的系列纳米连接工艺方法[¹⁻³]。

第一大类方向:纳米尺度材料自身及其与其他材料的连接,主要包括:1)高能束连接,如早期的聚焦电子束和离子束熔化焊同质单壁碳纳米管(CNTs)、纳米线(Au、Si、Cu、Ni、Sn)[⁴⁻⁶]以及异质 Si 与金属纳米线等[⁷],以及近 10 年迅猛发展的激光辐照钎焊或熔化焊各种同质和异质金属纳米线或颗粒(Ag、Cu、Pt 等)、半导体纳米线(TiO₂、ZnO、SiC 等)[^{3, 8-12}];2)超声波加压固态连接,如采用专用超声波加压连接装置连接 CNTs、SiC、Si 纳米线与 Pd、Ti、Au、Al 金属电极[¹³⁻¹⁶];3)高温钎焊和低温钎焊,如采用 Ag-Cu-Ti 合金在高真空中辐射加热高温钎焊 CNTs 束[¹⁷],采用 Sn-Pb、Sn、Zn 等纳米金属在热台上加热软钎焊 Au、Ni 和 Pt 纳米线,采用绿光辐照加热钎焊连接 Ag 纳米线等[^{3, 6}];4)冷压连接,如 Au、Ag 纳米线的冷压大塑性变形连接[¹⁸⁻¹⁹];5)电阻加热连接,如 Pt 纳米线与表面镀碳的锗金属纳米线之间的连接[⁶];6)物理连接,如采用薄膜卷覆法连接双壁 CNTs,并进一步采用环氧树脂复合强化或激光强化等获得良好电性的 CNTs 宏观体高强度接头[²⁰]。通过上述纳米连接,学者们研制了系列原

收稿日期: 2021-04-07; **修回日期:** 2021-04-29; **录用日期:** 2021-05-06

基金项目: 国家重点研发计划专项项目(2017YFB1104900)、国家自然科学基金(51775299, 52075287, 51520105007)

通信作者: *liulei@tsinghua.edu.cn

理性纳电子组元或微纳元器件,如多级记忆电阻、整流单元、微型超级电容、神经网络单元、场效应晶体管单元和微太阳能电池等^[1-3, 8-11];

第二大方向:采用具有纳米特征的材料连接其他材料,主要包括:1)采用纳米金属颗粒及其复合材料作为连接材料的低温烧结连接,如 Ag、Cu 纳米颗粒及其机械混合物,Ag-Cu 和 Ag-Pd 合金颗粒,Sn 或者 Ag 包覆 Cu 复合纳米颗粒等焊膏作为连接材料的低温烧结连接^[1-3, 21-23];微米尺度 Ag₂O 和 CuO 等氧化物颗粒前驱粉焊膏作为连接材料的原位生成纳米颗粒低温烧结连接^[1-3];Ag 及其合金 Ag-Cu、Ag-Pd 等不包含有机物的纳米颗粒薄膜的低温烧结连接^[24-26];Ni 等纳米金属颗粒焊膏作为连接材料的钎焊^[3];2)纳米多孔结构如 Ag 薄片作为连接材料的低温烧结连接^[3];3)采用数百层纳米结构复合膜的纳米连接(包括钎焊、扩散焊、过渡液相扩散连接),复合膜体系目前主要有 Ag/AlN、Cu/AlN、Ag-Cu/AlN、Al-Si/AlN、Cu/W、Ag-Cu/W 和 Ni-Ti/Ti 等,被连接的母材包括陶瓷、不锈钢、钛合金和铝合金^[3];4)采用纳米金属间化合物(IMCs)如 Cu₆Sn₅、Cu₃Sn、Ag₃Sn、Ni₃Sn₄ 与 Fe、Al₂O₃、TiO₂、CNTs 等纳米颗粒强化复合焊膏的软钎焊^[27]。其中,低温烧结连接主要用于功率器件低温连接、高温服役封装,用 Ni 纳米颗粒焊膏和纳米结构复合膜连接主要是降低多材料复杂结构的连接温度,用纳米颗粒强化焊膏钎焊主要是为了减缓接头界面脆性 IMCs 的生长以提高可靠性^[3]。

上述纳米连接工艺方法均有各自应用的适应性和局限性,如电阻加热需要被连接材料具备导电性、高真空环境难以适应批量制造、加压对纳米器件可能导致损伤、纳米尺度材料的连接与性能测试操控困难、有些纳米材料连接是随机的即只证明了连接原理的可行性、纳米颗粒焊膏因含有机物难以应用于大面积封装、物理连接可靠性有待提高等。此外,理想的纳米材料接头对纳米尺度材料的操作提出了更高的要求。现有纳米材料操作方法常是基于扫描探针显微镜或是电子显微镜进行操作,但是前者难以获得及时、准确的视觉信息,后者能操作的材料受到真空和高能电子束的限制且成像精度在一定程度上会被操作系统影响,且两种纳米操作通常是针对选定的纳米材料进行操作,难以实现对纳米材料的大面积、图形化操控^[28]。总的来讲,纳米连接目前的主要挑战和前沿发展方向包括:纳米尺度材料的操作特别是三维复杂操作与定位、纳米尺度能量源

获取及其精确控制、纳米尺寸效应对连接的影响机制、纳米连接与检测一体化、纳米连接材料/纳米结构特别是图形化制备与调控、纳米尺度连接界面调控及可靠性评测、纳米连接精密专用装备与高效连接等^[3]。

超快激光一般指脉宽小于 10 ps 的脉冲激光,包括皮秒、飞秒、阿秒激光,其具有峰值功率密度极高、多材料适用、加工热影响区极小等显著优势。因此,超快激光在微纳制造中发挥着越来越重要且广泛的作用。同样,基于超快激光制造的纳米连接是该领域最有前景的发展方向,并已成为国际研究热点。

2 超快激光纳米材料连接局域能量调控

纳米连接中的被连接对象即母材为纳米尺度的材料时,由于其表面原子拥有较高的活性,进而纳米材料的组织结构极易受到输入能量的影响。为达到低损伤高效连接/互连的目标,连接过程中需要对输入能量进行精细化调控。

已知偏振光激励下,金属与介电材料的界面处会出现共振电子,而当振荡强度处于最大值时将获得表面等离子激元共振。当光激励处于无限大平整的金属-介电界面处时,等离子激元将周期性间隔分布并沿着界面向远侧传播,而强度则呈指数式衰减。从而,受界面处等离子效应的影响,空间能量的输入也将呈现周期性非均匀分布的特征。

当光辐照对象为纳米尺度结构如纳米颗粒时,远场入射的光将受纳米材料自身形貌影响,产生差异性的光散射特征即近场光学特征,进而影响光能在结构中的输入。同时,纳米结构中由表面等离子激元效应产生的振荡电子会受到结构的影响产生极化,通过调整入射偏振光源的参数,可获得多种模式的电子振荡及空间分布,进而得到可控的空间能量输入,如图 1 所示。

已知激光辐照下瞬态热传输方程为

$$C_s \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q_s, \quad (1)$$

式中, C_s 为热容, ρ 为材料密度, k 为热传导率, T 为温度,单位体积热源 Q_s 可表示为

$$Q_s = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \text{Im} \epsilon(\omega) |\mathbf{E}|^2, \quad (2)$$

式中, ϵ_0 为真空中介电常数, $\epsilon(\omega)$ 为与频率 ω 相关的材料介电常数, \mathbf{E} 为电场。

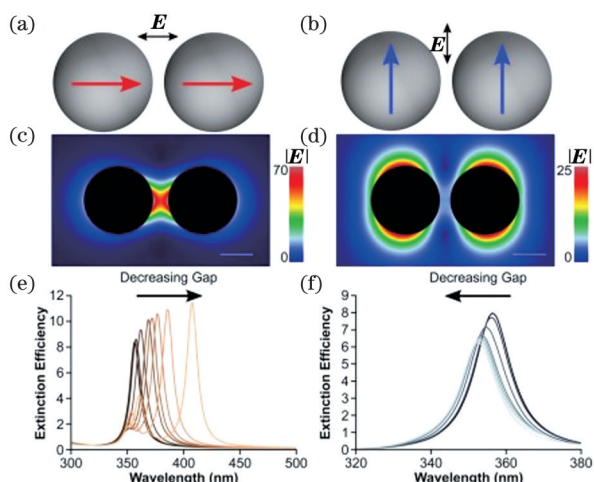


图 1 金属纳米颗粒对中的等离子激元效应^[29]。(a)、(c)、(e)入射光偏振方向平行于纳米颗粒对轴向时,纳米颗粒对中的等离子激元效应;(b)、(d)、(f)入射光偏振方向垂直于纳米颗粒对轴向时,纳米颗粒对中的等离子激元效应

Fig. 1 Plasmonic effect in metal nanoparticles pair^[29]. (a), (c), (e) Plasmonic effect in nanoparticles pair when incident laser polarization direction is parallel to the nanoparticles pair axis; (b), (d), (f) plasmonic effect in nanoparticles pair when incident laser polarization direction is perpendicular to the nanoparticles pair axis

由上述表达式可知,当入射偏振激光辐照纳米材料时,结构周围的温度分布将由光激励产生的电磁场决定,即表面等离子激元效应将影响结构中的热输入特性。因此,当调整入射光源参数,如激光功率、激光波长、脉冲宽度、脉冲频率和偏振方向等,可对等离子激元的分布进行定点调控,从而可获得纳米尺度下可控的空间能量输入。特别是,当纳米材料之间距离足够接近时,各自结构上收集电子共振产生的电磁场将产生相干作用,从而进一步影响复合结构中的能量分布。由表面等离子激元产生的原理及相干特性可知,通过构造金属-介电环境且同时调控输入光参数,便可实现局域定点的能量聚集输入,从而无需对输入光源的大小及空间定位进行精确操控。

图 2 显示了 Au 纳米线复合结构在不同偏振光辐照下,其结构周围的温度分布特征^[30-31]。随机铺撒的 3 根 Au 纳米线在被光斑完全覆盖的情况下,结构中的温升呈现不均匀分布特征;同时,通过调节光源的偏振方向,如图中双向箭头所示,可在纳米线交叉处得到最高效率的能量输入,模拟结果同样证实了相应的特征。这种可调控的能量输入形式可实

现纳米线接头处精确的材料修饰,同时减少额外的材料损伤,进而获得纳米材料之间有效的互连。

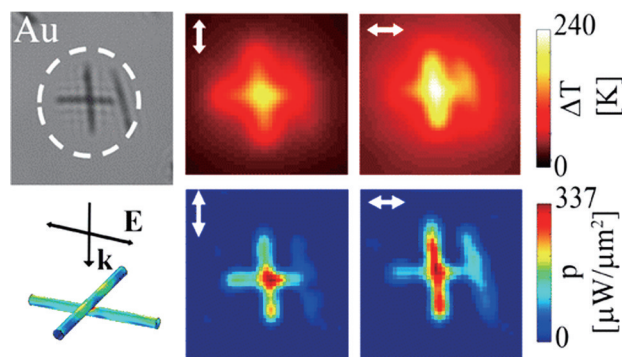


图 2 偏振光激励下 Au 纳米线结构中能量分布特征^[30-31]。上:实验结果;下:模拟结果;波长为 532 nm
Fig. 2 Characteristics of energy distribution in Au nanowires structure under polarized laser excitation^[30-31]. Up: experimental results; down: simulation results; Wavelength is 532 nm

结合以上对纳米结构中的能量调控的策略,当光辐照金属纳米颗粒结构时,可选择性地将“热点”即输入能量效率最高的点约束在颗粒对的间隙处,局域熔融的金属材料将获得较高的流动性进而可以填充间隙,以起到连接纳米颗粒的“桥梁”作用。研究显示,当飞秒激光辐照在 Pt 与 Ag 的纳米颗粒对上,Pt 颗粒之间的 Ag 会被聚集输入的光能熔化,而两侧的 Pt 纳米颗粒由于输入能量较低,从而可以保持结构的相对完整^[32]。同样地,当金属纳米线处于强激光场的辐照下,由于表面等离子激元效应在一维结构中的分布,纳米线结构出现损伤的区域将最先发生在纳米线的末端,如图 3 所示。同样,随着输入能量的增加,材料损伤也总是开始于线的末端,从而区别于均匀热输入下纳米线结构中出现的 Rayleigh 不稳定所引起的材料同步损伤^[33]。

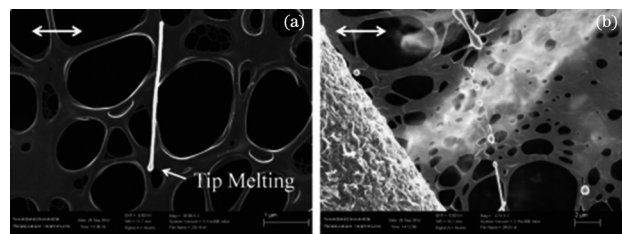


图 3 飞秒激光辐照后 Ag 纳米线的形貌^[33]。(a)低激光能量输入;(b)持续激光能量输入
Fig. 3 Morphology of Ag nanowire after femtosecond laser irradiation^[33]. (a) Low laser energy input; (b) continuous laser energy input

根据上述对纳米结构中的能量调控,可实现空间能量的精确输入,同时简化对光源的操控。材料之间

的高效低损伤互连不仅可在同/异种纳米材料中实现,在多维度的结构中也能快速获得,从而推动了纳米材料在复合微纳结构的构建以及微纳光电子器件中的广泛应用。超快激光辐照下,不同形式材料的纳米连接结构如图 4 所示^[34-37]。结构中仅间隙处或接触部位的材料发生变化进而实现互连,其他部位仍保持初始结构状态,从而在实验上进一步验证了超快激光纳米连接过程中输入能量的高可控性。

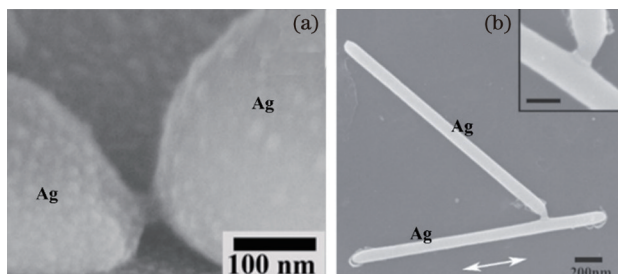


图 4 飞秒激光纳米连接结构^[34-37]。

(a) Ag 纳米颗粒对; (b) Ag 纳米线分支

Fig. 4 Femtosecond laser nanojoined structures^[34-37].

(a) Ag nanoparticles pair; (b) Ag nanowires branch

3 超快激光异质纳米连接界面冶金与界面能带调控

金属纳米材料由于表面原子极高的活性,通常在低于材料块体熔点的温度下也能发生熔化。超快激光脉冲宽度极短,在相对较低的激光重复频率下,金属纳米材料可出现快速熔化-冷凝过程。由第 2 节可知,材料在激光作用下最易发生变化的部位会出现在纳米结构间隙/接头处,从而形成的接头连接界面会与传统熔焊接头界面出现较大的差异。此外,研究表明超快激光的引入增强了材料对光子的吸收,使得材料修饰/改性能够在多种材料体系上发生,进而使得纳米尺度下异质金属-氧化物/半导体的连接成为可能。另外,由于超快激光与材料作用过程中的“非热效应”,得到的异质接头界面可在较大范围内进行操控,进而可实现对界面电学能带结构的有效调控。

在可互相固溶的金属(如 Ag 与 Pt)纳米颗粒之间的超快激光纳米连接中,间隙处的金属材料由于聚集的能量输入而出现熔化,在保持固相的金属颗粒表面进行铺展,急冷后可形成分离的富 Pt 与富 Ag 区域,且界面处可获得较好的 $(111)_{\text{Ag}}$ 和 $(111)_{\text{Pt}}$ 晶格匹配,如图 5 所示。值得注意的是,晶格错配低也表明超快激光纳米连接过程中发生了材料熔融与凝固,其在保证有效互连的同时,也保持了

各母材的结构与成分完整^[38]。而在非固溶体系的金属(如 Ag 与 Fe)纳米颗粒之间,由于间隙处金属颗粒表面快速熔化与冷凝,原子之间的互扩散受到了抑制,而 Ag-Fe 界面则由于形成了锯齿形低界面能的结构而得到稳定,从而通过纳米连接组合不同材料的颗粒可获得 Janus 颗粒^[39]。超快激光辐照下材料快速相转变的过程减少了材料之间的相互作用,会形成各种类型的冶金界面结构,从而使得不同金属之间互连成为可能。

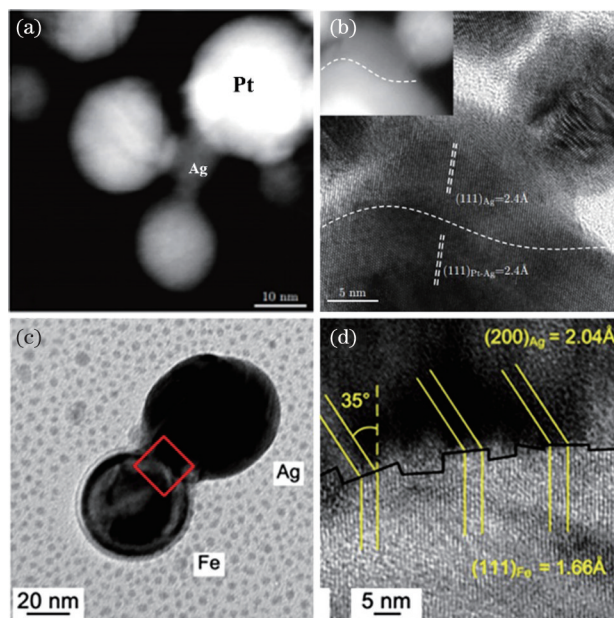


图 5 飞秒激光纳米连接接头透射电镜照片^[38]。(a)、(b)固溶金属纳米颗粒对; (c)、(d)非固溶金属纳米颗粒对

Fig. 5 Transmission electron microscope images of femtosecond laser nanojoined joint^[38].

(a), (b) Miscible metal nanoparticles pair;
(c), (d) immiscible metal nanoparticles pair

金属与氧化物/半导体之间超快激光异质互连时,在金属材料熔融与凝固的同时,氧化物/半导体材料会由于对光子的非线性吸收而发生变化(包括相变、相分离及烧蚀等),异质材料之间也会因为氧化物/半导体的变化而获得冶金结合。图 6 为 Ag 纳米线与 TiO_2 纳米线之间飞秒激光连接接头的显微结构图。由于强激光的作用, TiO_2 的晶体结构会出现损伤,同时 Ti—O 键会被解离,使得 Ti 原子周围出现多余的悬挂,从而增强了与 Ag 金属原子的作用^[40]。金属与氧化物的接头处也会由于晶面匹配形成的弯曲结构而获得具有较低界面能的稳定界面,进而获得较高机械结合强度的异质接头。同样的结果也可出现在多材料体系以及跨尺度的纳米连接结构中^[41-43]。

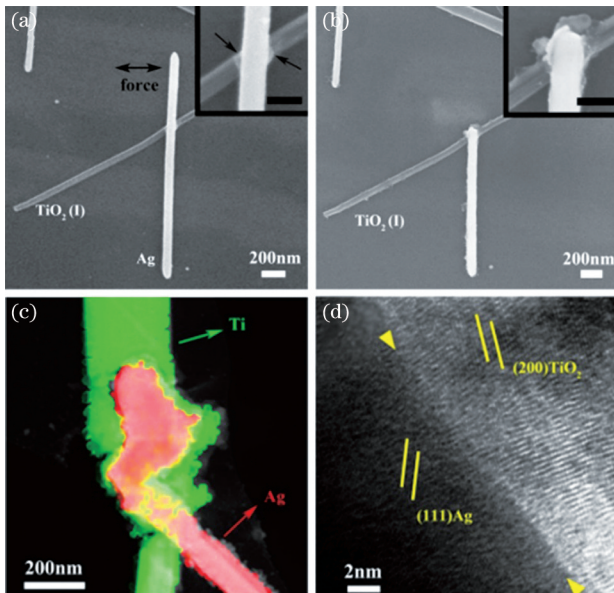


图 6 飞秒激光纳米连接的金属-氧化物纳米线异质接头^[40]。(a)、(b)纳米连接异质接头的强度测试前后的扫描电镜(SEM)图;(c)、(d)纳米连接异质接头的透射电镜图

Fig. 6 Femtosecond laser nanojoined metal-oxide nanowire heterogeneous joint^[40]. (a), (b) Scanning electron microscope (SEM) images of nanojoined heterogeneous joint before and after strength test; (c), (d) transmission electron microscope images of nanojoined heterogeneous joint

值得一提的是,异质接头的形成极大地改善了金属与氧化物/半导体之间的接触状态,进而影响了一定偏压下电子在材料之间的传递。超快激光纳米连接得到的金属-氧化物异质接头处将出现极窄的过渡区,该区域中出现的晶体缺陷以及氧空位结构等都能增强电子的传输,从而相比于金属与氧化物的直接接触,可极大地降低过渡区的肖特基势垒^[44-46]。同样地,在多介电层的金属-氧化物-半导体结构中,超快激光纳米连接过程中将会增强金属与氧化物之间的结合,同时可精细地减薄氧化物插入层,进而可实现对纳米连接接头处能带结构的调控。而在氧化物进一步削减直至完全移除后,接头将呈现出金属-半导体的接触特性,这使得基于纳米连接的异质接头能带调控与电学性能优化成为可能,为纳米器件的开发提供了新的思路^[8,10]。

4 基于超快激光纳米颗粒薄膜沉积的低温连接新技术

随着 SiC、GaN 等第三代宽禁带半导体材料发展,电子器件的功率密度和工作温度显著提高^[47]。

然而,受限于目前的互连封装技术,器件在高温条件下长期服役仍然面临挑战,尤其是散热和可靠性方面的问题亟待解决^[48]。典型功率器件互连封装结构示意图如图 7 所示,其中芯片与基板(DBC)之间的芯片连接层由于最靠近芯片,因此其是结构中热流密度最大、热应力最集中的部位。同时,芯片连接层对整个器件的可靠性至关重要,其直接决定了器件的寿命^[22]。传统芯片连接材料在高温场合的应用具有诸多局限性,例如,低温 Sn 基钎料无法在高温条件下服役,而能够耐受高温的高 Pb 钎料和 Au 基钎料又分别由于污染问题和高昂的成本而应用受限。

纳米 Ag 颗粒烧结技术的发展为功率器件的高温应用提供了一种理想的封装替代方案。由于纳米尺寸效应,纳米级的 Ag 颗粒因其极高的表面能而拥有远低于块体 Ag 的熔点和很强的互扩散能力,纳米 Ag 颗粒膏/纳米 Ag 颗粒薄层在低温固态烧结连接后会形成具有亚微米尺度孔洞结构的连接层,其熔点接近块体 Ag 的熔点,进而可实现“低温连接、高温服役”^[47, 49-50]。另外,与传统的钎料相比,烧结 Ag 层拥有更优异的导电导热能力以及更高的连接强度和可靠性^[51]。

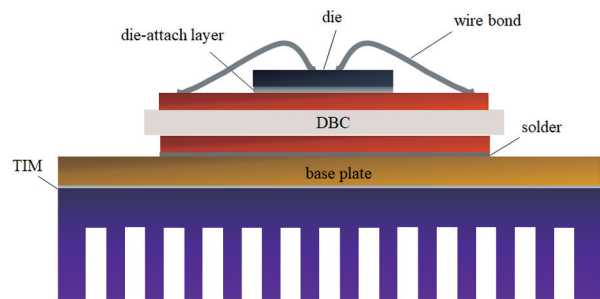


图 7 典型互连封装结构示意图。TIM 为热界面材料
Fig. 7 Schematic diagram of typical interconnection packaging structure. TIM represents thermal interface materials

目前最常见的纳米 Ag 连接材料是基于 Ag 纳米颗粒为主而配制的焊膏,为防止 Ag 纳米颗粒团聚,焊膏中往往需要添加多种有机物组分。该类焊膏烧结连接存在的问题是:一方面有机物在大面积烧结连接的应用场合中会导致有机物残留以及空洞、裂纹、分层等缺陷,大大降低器件的可靠性^[52];另一方面,有机物的存在也使得高质量的超低温连接(低于 180 °C)难以实现,限制了纳米 Ag 在诸如柔性电子以及系统多级封装工艺等超低温烧结连接需求场合中的应用。另外,有机物的蒸发和分解需要多梯度烧结工艺,这就增加了烧结工艺的复杂性。

针对常规纳米 Ag 焊膏烧结技术存在的瓶颈问

题,清华大学邹贵生、刘磊团队提出了基于超快激光纳米颗粒薄膜沉积的低温连接新原理、新技术,并将其用于功率芯片的耐高温封装连接。其特点为,利用脉冲激光沉积(PLD)技术,研究中使用的是皮秒和飞秒激光,在被连接材料(芯片或 DBC 或者两者)表面绿色高效沉积制备出不含有机物的包含大量纳米颗粒的薄膜。用该薄膜作为中间层连接材料可避免纳米金属颗粒焊膏中有机组分所带来的诸多问题,进而可实现超低温、大面积的高可靠互连封装。超快激光沉积制备互连纳米连接材料的另一个显著优点是,其能够高效制备常规方法难以获得的颗粒成分均匀的纳米合金颗粒薄膜,例如,超快激光沉积能够制备难溶体系合金(如 Ag-Cu)成分均匀的超饱和固溶体颗粒。

王文淦等^[25]用皮秒激光在氩气中沉积不包含

有机物的 Ag 纳米颗粒薄膜,并将其应用于 SiC 芯片与 DBC 基板的封装连接,如图 8 所示。这种纳米颗粒薄膜由 μm 级、亚 μm 级(平均粒径 $>400 \mu\text{m}$) 骨架粒子和 nm 级(平均粒径 $<100 \text{nm}$) 填料粒子构成,颗粒之间存在预烧颈,如图 8(b)~图 8(c) 所示。与有机物外壳和分散剂包裹的焊膏颗粒相比,这种纳米颗粒在低温烧结过程不会受到有机物的阻碍,颗粒在沉积过程中已形成的预烧颈有助于提高烧结接头的低温连接强度,进而显示了这种无有机物策略的低温烧结连接优势。不同于有机物质量分数为 10%~30% 的商业 Ag 焊膏,这种纳米颗粒薄膜能够实现低至 180 $^{\circ}\text{C}$ 的可靠连接,其剪切强度可达到 18 MPa,约比美国军标 MIL-STD-883K 高 3 倍。当烧结连接温度达到 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,接头剪切强度可达 40 MPa。

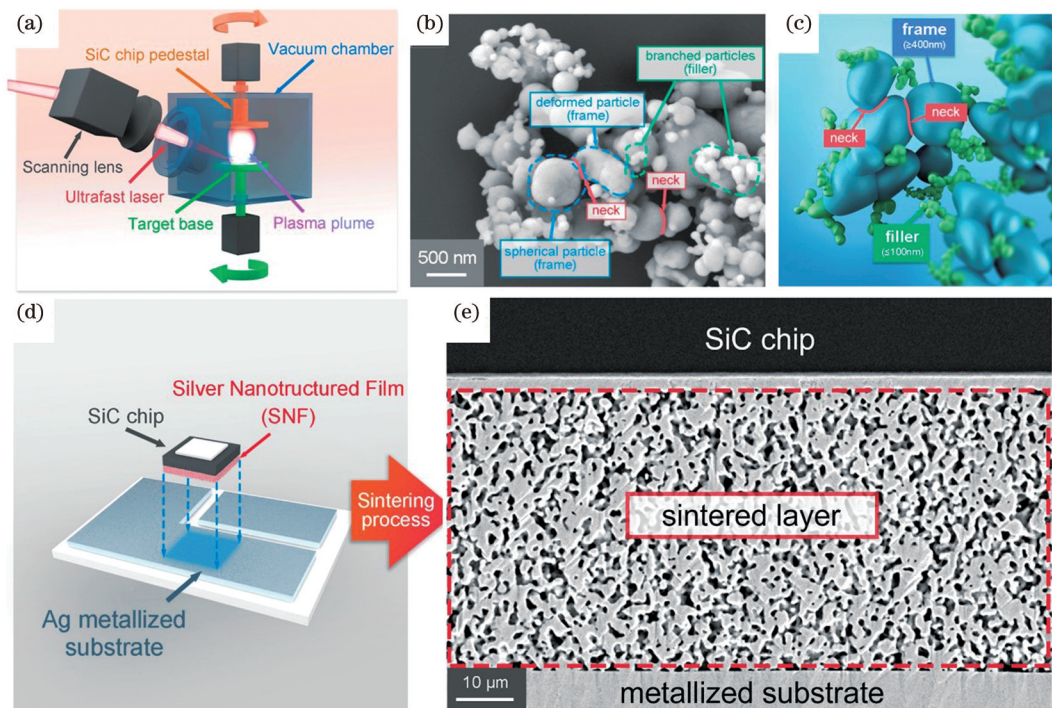


图 8 皮秒激光沉积 Ag 纳米薄膜及其在低温封装连接中的应用^[25]。(a)PLD 系统及沉积过程;(b)薄膜中纳米颗粒结构的 SEM 图;(c)Ag 薄膜中纳米薄膜颗粒结构示意图;(d)Ag 纳米颗粒薄膜封装应用示意图;(e)低温烧结接头横截面 SEM 图

Fig.8 Nano-Ag film deposited via picosecond laser deposition and its application in low-temperature packaging and connection^[25]. (a) PLD system and deposition process; (b) SEM image of nanoparticle structure in film; (c) schematic diagram of nanoparticle structure in Ag films; (d) schematic diagram of Ag nanoparticle film packaging application; (e) SEM image of low-temperature sintered joint cross section

控制 PLD 的环境气压可调控薄膜的结构,进而可控制薄膜的性能并获得更为优异的低温烧结连接特性。冯斌等^[24]利用超快脉冲激光沉积制备了一种新型晶格无序的纳米颗粒双层协同结构(CBLDN),这种双层结构由低气压下沉积的致密结构 Ag 颗粒薄膜和高气压下沉积的疏松结构 Ag 颗

粒薄膜复合而成,如图 9(a)~图 9(c) 所示。致密结构 Ag 颗粒薄膜与基底具有更强的结合力,解决了低温连接条件下界面连接薄弱的问题;而疏松结构 Ag 颗粒薄膜具有超高变形能力,补偿了致密结构颗粒薄膜表面的大粗糙度,使得致密表面实现充分填缝,其连接机理如图 9(d) 所示。在这种致密-疏

松双层结构的协同作用下,可实现低至室温的超低温无压连接;在低于 150 °C 的烧结条件下,其接头的剪切强度和电阻率优于 Ag 纳米颗粒焊膏和纳米 Ag 胶,如图 9(e)~图 9(f)所示,展示出了这种新型纳米颗粒双层协同结构的优异低温烧结连接特性。特别是,该薄膜不含有有机物且可长期储存,如图 9(g)所示,其有望应用于柔性电子、SiC 功率模块等领域的低温集成互连封装。

除了低温连接应用,超快 PLD 制备的无有机物

纳米结构颗粒薄膜在大面积芯片封装方面也具有独特优势。Zubir 等^[53]利用皮秒激光沉积的无有机物 Ag 纳米颗粒薄膜成功实现了面积大于 100 mm² 的大芯片连接。由于连接层中没有有机组分的存在,从而有效避免了大面积烧结过程中由于有机物无法充分蒸发逸出所带来的残留问题,整个连接层组织中未观察到空洞、裂纹和分层等缺陷的出现,展现了无有机组分薄膜在大面积连接中的优势。

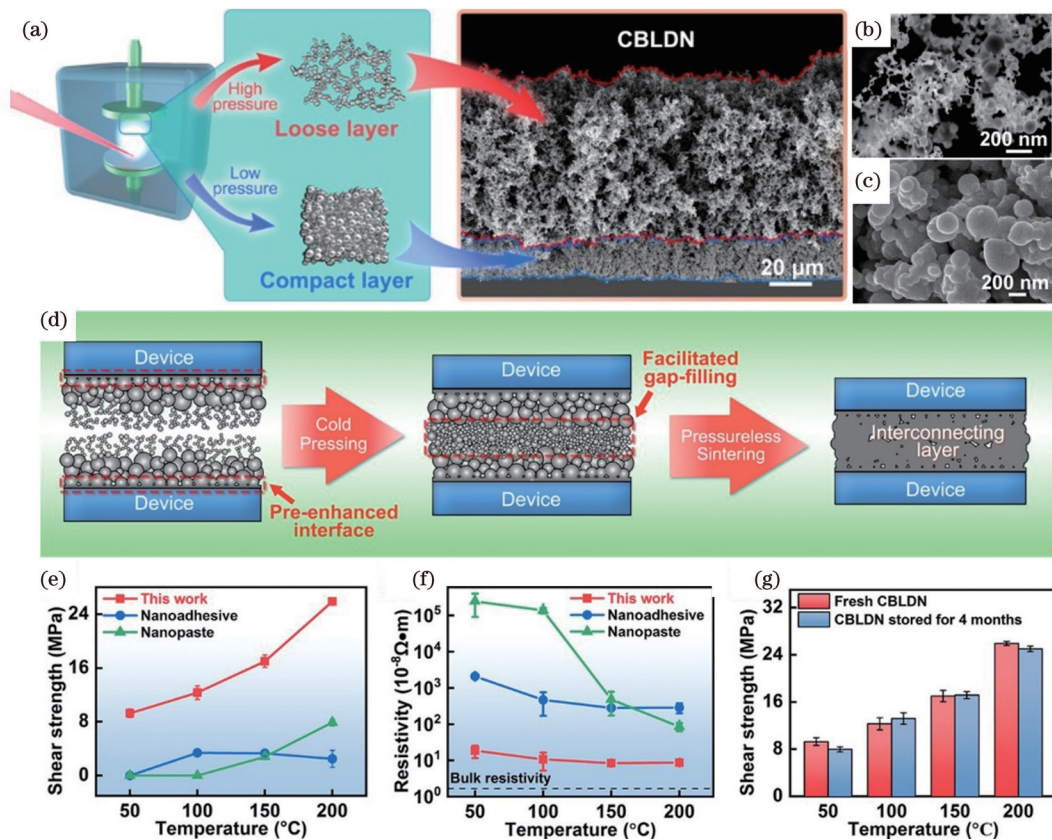


图 9 超快 PLD 制备的新型 CBLDN^[24]。(a)CBLDN 的沉积原理示意图及 SEM 图;(b)疏松结构 SEM 图;(c)致密结构 SEM 图;(d)低温烧结过程中疏松结构和致密结构的协同效应;(e)低温烧结接头剪切强度;(f)低温烧结薄膜电阻率;(g)CBLDN 储存 4 个月前后的互连性能对比

Fig. 9 New CBLDN fabricated by ultrafast PLD^[24]. (a) Schematic diagram of deposition mechanism and SEM image of CBLDN; (b) SEM image of loose structure; (c) SEM image of compact structure; (d) cooperative effect of the loose and the compact layers in low-temperature sintered process; (e) shear strength of low-temperature sintered joint; (f) resistivity of low-temperature sintered film; (g) comparison of the interconnecting performances of CBLDN before and after 4-month storage

除 Ag 纳米颗粒薄膜外,超快 PLD 制备的纳米合金同样在功率模块的封装中展现出了优势。贾强等^[26]利用超快 PLD 制备了一种成分均匀的超饱和 Ag-Cu 纳米合金颗粒薄膜,如图 10 所示。与 Cu 纳米颗粒相比,这种超饱和 Ag-Cu 纳米合金能在没有还原气氛辅助的空气条件下实现烧结连接,当连接温度达到 300 °C 时,接头剪切强度大于 20 MPa,远

高于美国军标 MIL-STD-883K,展示了这种超饱和 Ag-Cu 合金的应用潜力。有别于化学法或机械混合法,超快 PLD 制备得到的纳米合金颗粒具有超高的冷却速率,对于平衡状态下不互溶的 Ag-Cu 体系,第二相来不及析出,最终以超饱和固溶体形式存在,实现了难溶体系合金快速高效的绿色制备。

另外,贾强等^[54]还利用超快 PLD 制备了互溶

体系 Ag-Pd 纳米合金颗粒薄膜, 并成功应用于 SiC 芯片低温封装连接, 如图 11 所示。传统机械混合的 Ag 与 Pd 纳米颗粒需要高达 850 °C 的合金化温度, 而如此高的合金化温度无法用于功率电子器件的封装。超快 PLD 制备得到的 Ag-Pd 纳米合金颗粒薄

膜简便高效, 能够避免纳米颗粒的高温合金化过程, 可实现 300 °C 低温连接。Ag₂₀Pd 连接层的抗电化学迁移能力大约是相同条件下 Ag 连接层的 3.5 倍, 大大提升了功率器件在高压高湿环境下的可靠性。

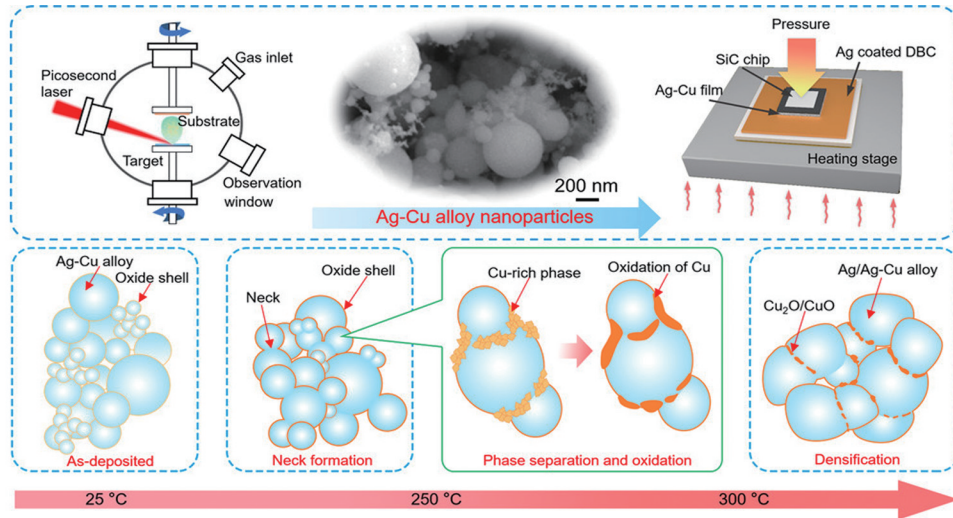


图 10 超快 PLD 制备超饱和 Ag-Cu 纳米合金及其烧结原理^[26]

Fig. 10 Fabrication of supersaturated Ag-Cu nanoalloy by ultrafast PLD and its sintered mechanism^[26]

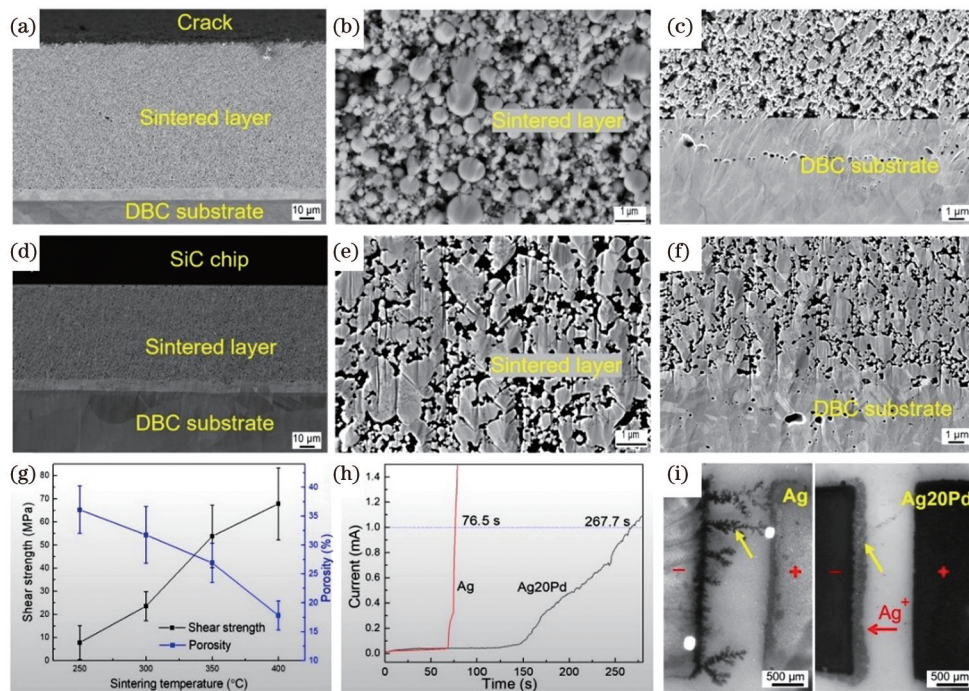


图 11 Ag-Pd 纳米合金连接层的表征及其抗电化学迁移性能^[54]。(a)~(c)250 °C 下的烧结接头;(d)~(f)400 °C 下的烧结接头;(g)烧结接头的剪切强度和孔隙率;(h)水滴实验中的电流-时间关系;(i)电化学迁移实验

Fig.11 Characterization of Ag-Pd nanoalloy sintered layer and its resistance to electrochemical migration^[54]. (a)~(c) Sintered joint at 250 °C ; (d)~(f) sintered joint at 400 °C ; (g) shear strength and porosity of sintered joint ; (h) current-time relationship in water drop experiment ; (i) electrochemical migration experiment

综上, 相比于纳米颗粒焊膏, 基于超快 PLD 制备的纳米颗粒薄膜对超低温、大面积芯片互连封装具有独特的优势, 并在纳米合金的制备方面具有很

大的应用潜力。这种基于超快 PLD 制造的纳米连接新技术有望在需要高温、高可靠性的第三代半导体器件封装中发挥不可替代的作用。

5 基于超快激光纳米连接新型高性能微纳器件的制造

如上所述,基于超快激光的显著特性可有效实现特定材料之间的纳米连接,进而可快速研发新型高性能微纳器件。根据使用材料的类型可主要分为基于金属-金属、金属-半导体、半导体-半导体纳米连接的新型微纳器件,其主要应用于电学、光学、传感等领域。

5.1 基于金属-金属纳米材料互连的新型高性能纳米器件

合理调控激光能量场能够实现纳米材料之间的有效连接,进而制备基于纳米材料互连的纳米器件。林路禅等^[36]通过控制飞秒激光脉冲辐照参数,在无钎料情况下实现了原本空间分离的 Ag 纳米线的原位连接,如图 4(b)和图 12(a)所示。基于 Ag 纳米线的互连结构,利用表面等离子体激元在金属纳米

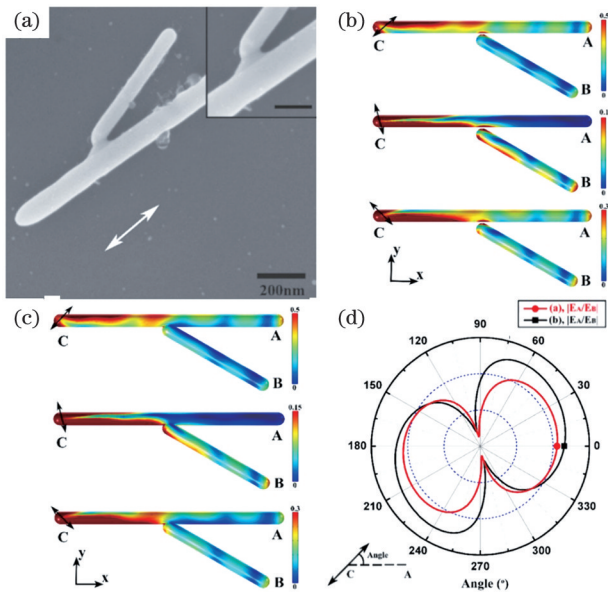


图 12 飞秒激光纳米连接 Ag 纳米线用于光学波导^[36]。

(a)在激光功率密度为 90 mJ/cm^2 条件下辐照 10 s; (b)纳米连接前器件的归一化电场分布;(c)纳米连接后器件的归一化电场分布;(d)纳米连接前后传输比对比

Fig. 12 Nanojoined Ag nanowires for optical waveguides by femtosecond laser^[36]. (a) Irradiation for 10 s at the laser power density of 90 mJ/cm^2 ; (b) normalized electric field distribution of the device before nanojoining; (c) normalized electric field distribution of the device after nanojoining; (d) comparison of the transmission ratio before and after nanojoining

线表面的迁移特性,可制备基础光学波导器件,如图 12(b)和图 12(c)所示,可以发现,经过纳米连接后的器件与互连前具有类似的光发射能力,但是具有比互连前更优秀的传输比,如图 12(d)所示。

5.2 基于金属-半导体纳米材料互连的新型高性能纳米器件

由于等离子激元效应,超快激光对金属-半导体纳米连接具有独特的优势。林路禅等^[44]发现 Au 与 TiO_2 纳米线接触时局部区域会在强光场作用下基于等离子激元效应形成晶格缺陷相 TiO_{2-x} ,该晶格缺陷相有利于界面处形成有效的纳米连接,如图 13(a)所示。在能量密度为 18.3 mJ/cm^2 的飞秒激光辐照 5 s 下,可形成稳定的 $\text{Au-TiO}_{2-x}\text{-TiO}_2\text{-TiO}_{2-x}\text{-Au}$ 纳米线桥式单元结构,这种结构能实现多级可控的存储单元,即在高电平时用于写入信号,低电平时可将原有的记忆信号抹除,写入次数会影响记忆信号的强度,如图 13(b)所示。类似地,林路禅等^[40]利用 TiO_2 纳米线的特殊性,将其与 Ag 纳米线在能量密度为 17.5 mJ/cm^2 的飞秒激光下辐照 10 s,实现了两者的纳米连接并形成了稳定接头,如图 6(a)所示,据此获得的 $\text{Ag-TiO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ 结构可用作对称或非对称的电学整流单元,如图 13(c)所示。

此外,邢松龄等^[45]验证了 Pt 电极与 TiO_2 纳米线之间可用能量密度为 5.02 mJ/cm^2 的飞秒激光辐照 10 s 以实现互连,如图 13(d)所示,据此制造的桥式结构在纳米连接之后电阻开关(RS)性能得到显著改善,如图 13(e)所示,有利于制备性能优良的忆阻器件。

SiC 芯片作为功率电子器件中至关重要的半导体材料,其性能一直受到广泛的关注,而 SiC 纳米线的互连工艺为开发基于 SiC 纳米线的小型器件提供了基础。邢松龄等^[41]利用飞秒激光的局域能量场特性,在能量密度为 72.9 mJ/cm^2 的激光作用下,通过不同的辐照时间对不同厚度的 SiC/SiO₂ 核壳纳米线外层 SiO₂ 进行减薄,并实现了其与 Au 电极之间的纳米连接,如图 14(a)所示。通过纳米线定点互连,制备了桥式 SiC 纳米线场效应管结构,并获得了良好的栅极调控性能,如图 14(b)和图 14(c)所示。此外,林路禅等^[43]用如图 14(d)所示的桥式结构在类似的纳米连接工艺下制作了基于 SiC 纳米线的记忆单元,如图 14(e)所示,纳米连接后的存储信号强度大于 $1 \mu\text{A}$,性能与连接前相比有了显著提升。

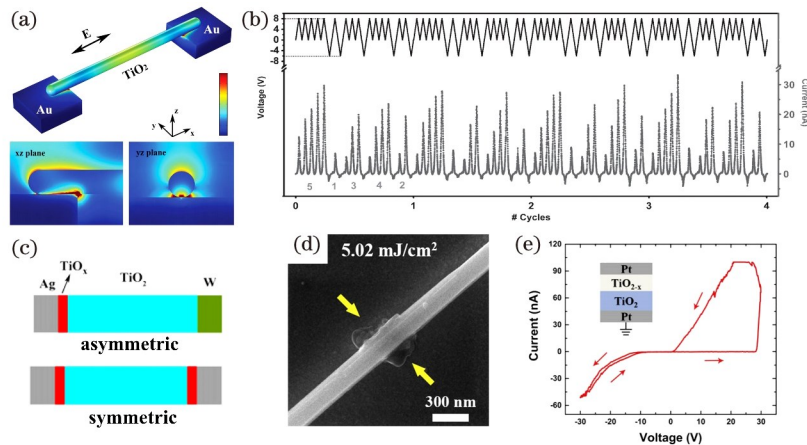


图 13 飞秒激光纳米连接金属与 TiO_2 纳米线及其在纳米器件制造中的应用^[40, 44-45]。(a) Au 电极与 TiO_2 纳米线互连示意图；(b) 基于 Au- TiO_2 互连的多级可控存储器件；(c) 基于 Ag- TiO_2 互连的整流单元；(d) Pt 电极与 TiO_2 纳米线互连；(e) 纳米连接后 Pt- TiO_2 单元的 RS 行为

Fig. 13 Nanojoining of metal and TiO_2 nanowires by femtosecond laser and its application in manufacture of nano-devices^[40, 44-45]. (a) Schematic diagram of interconnection between Au electrodes and TiO_2 nanowire; (b) controllable multi-level memory device based on Au- TiO_2 interconnection; (c) rectification units based on Ag- TiO_2 interconnection; (d) interconnection of Pt electrode and TiO_2 nanowire; (e) RS behavior of Pt- TiO_2 cell after nanojoining

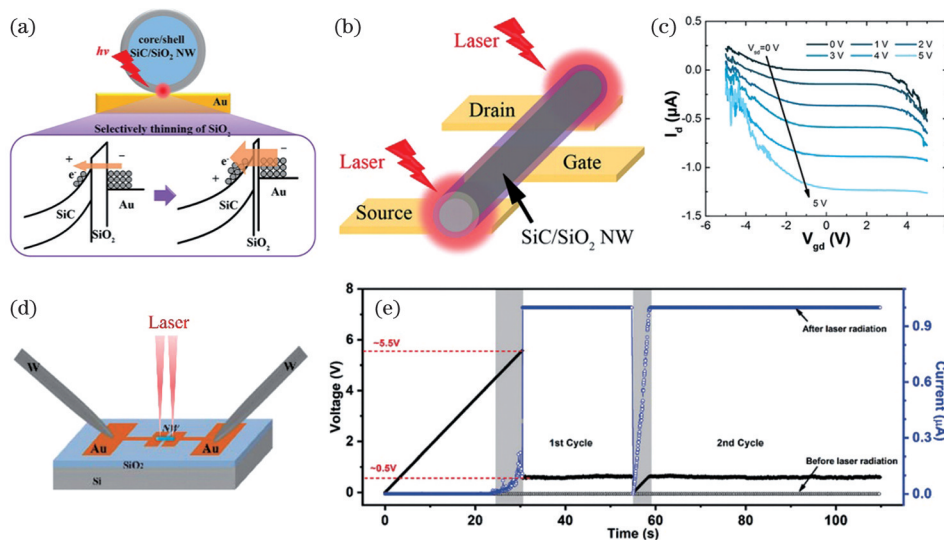


图 14 飞秒激光纳米连接金属电极与 SiC/SiO_2 纳米线^[41, 43]。(a) 激光对 SiC/SiO_2 纳米线壳 SiO_2 部分减薄后实现纳米连接；(b) 基于 Au- SiC/SiO_2 的场效应管；(c) 纳米连接的场效应管电学特性；(d) 基于 Au- SiC/SiO_2 的记忆单元；(e) 纳米连接前后记忆单元的性能

Fig. 14 Nanojoining of metal electrode and SiC/SiO_2 nanowire by femtosecond laser^[41, 43]. (a) Partial thinning of SiO_2 shell of SiC/SiO_2 nanowire by laser to achieve nanojoining; (b) field effect transistor based on Au- SiC/SiO_2 ; (c) electrical properties of nanojoined transistor; (d) memory unit based on Au- SiC/SiO_2 ; (e) performance of memory unit before and after nanojoining

冯斌等^[55]通过皮秒激光沉积制备了 Cu 纳米颗粒层与 FeO_x 纳米颗粒层组合的复合结构,且逐层沉积时就实现了 Cu 纳米颗粒层与 FeO_x 纳米颗粒层之间的良好连接,据此成功制备了可设计的成分梯度柔性压力传感器,如图 15(a)所示。研究发现,通过先用皮秒激光沉积厚度均匀的纳米颗粒薄膜层,之后再行烧蚀雕刻的方式,可获得高低组合不

同的垄式复合结构,继而可控制上下 Cu- FeO_x 复合层之间的局部接触程度,并获得不同的局部电导率。垄式复合结构制备优化工艺下,研制的柔性压力传感器在 330 kPa 压力下的灵敏度较之前提升了 85 倍,如图 15(b)所示。该类型的压力传感器可用于气流、心率、人体动作等方面的检测,并具有良好的信号响应,如图 15(c)~图 15(e)所示。

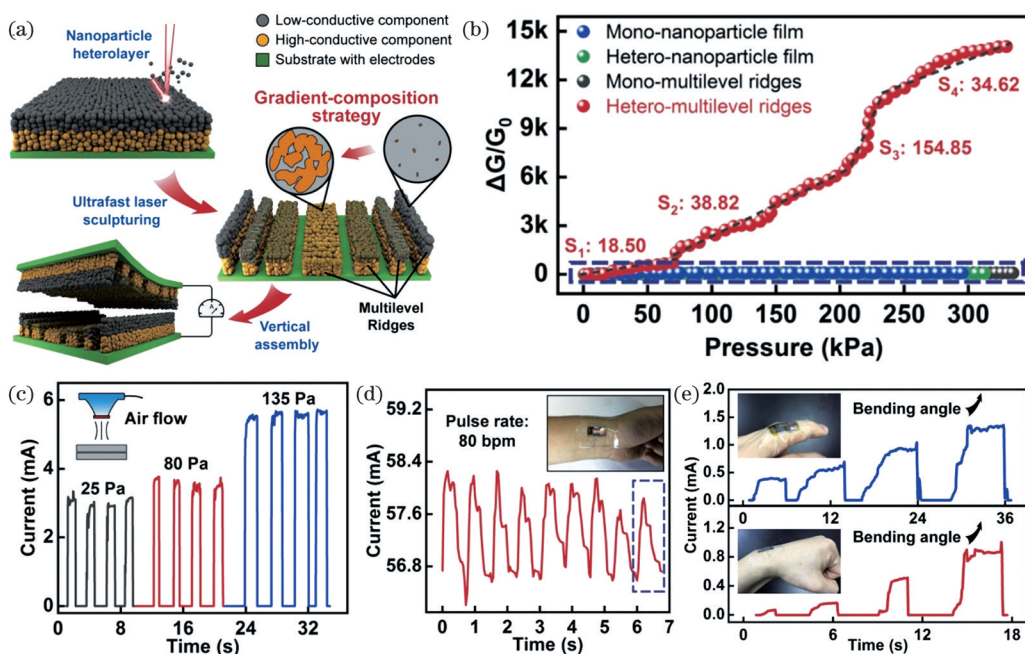


图 15 皮秒激光沉积异质纳米颗粒层的纳米连接复合结构及其应用^[55]。(a)Cu-FeO_x 纳米连接复合层结构;(b)纳米连接结构用于压力传感时的性能;(c)纳米连接结构用于检测气流;(d)纳米连接结构用于检测脉搏;(e)纳米连接结构用于检测手部动作

Fig. 15 Nanojoined composite structure of heterogeneous nanoparticle layer by picosecond laser deposition and its applications^[55]. (a) Cu-FeO_x nanojoined composite structure; (b) performance of nanojoined structures used for pressure sensing; (c) nanojoined structure used for airflow detection; (d) nanojoined structure used for pulse detection; (e) nanojoined structure used for detecting hand movements

5.3 基于半导体-半导体纳米材料互连的新型高性能纳米器件

半导体纳米材料通常具有较高的熔点和烧蚀阈值,飞秒激光由于具有高峰值功率密度的特性从而在对这类材料进行纳米连接时具有独特的优势。邢松龄等^[42]基于 ZnO 纳米线对飞秒激光的多光子吸收效

应,采用脉冲能量密度为 77.6 mJ/cm² 的飞秒激光脉冲辐照 30 s,实现了 ZnO 纳米线的同质纳米连接,如图 16(a)所示,其电学响应信号从 nA 量级大幅度提升至 μA 量级,如图 16(b)所示。此外,依据同质 ZnO 纳米线互连结构制造的光电传感器还具有良好的响应速度和响应强度,如图 16(c)和图 16(d)所示。

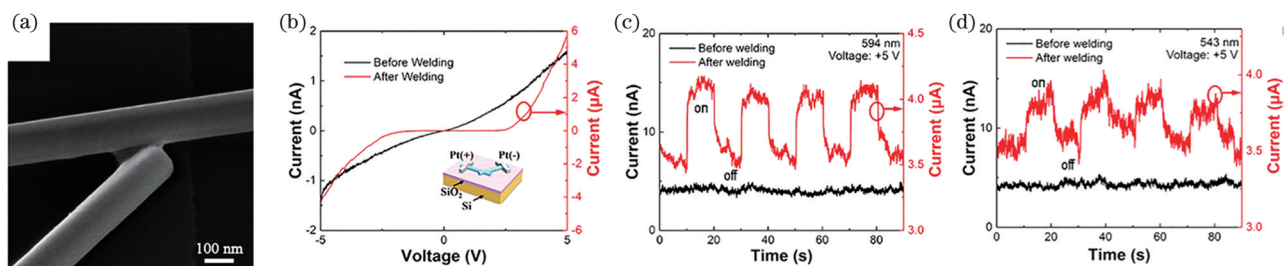


图 16 飞秒激光纳米连接 ZnO 纳米线^[42]。(a)同质 ZnO 纳米连接结构的制备;(b)纳米连接前后器件的电学响应;(c)纳米连接器件在 594 nm 光激励下的响应;(d)纳米连接器件在 543 nm 光激励下的响应

Fig. 16 Nanojoined ZnO nanowires by femtosecond laser^[42]. (a) Fabrication of homogeneous ZnO nanojoined structure; (b) electrical response of devices before and after nanojoining; (c) response of nanojoined device under photoexcitation at 594 nm; (d) response of nanojoined device under photoexcitation at 543 nm

除激光直接纳米连接两种材料的方式外,另一种互连形式是直接对材料本身进行局域改性继而实现良好的界面接触,进而达到良好的纳米连接效果。霍金鹏等^[37]采用能量密度为 1 J/cm² 的飞秒激光辐照 5 s,实现了对 SiC 纳米线的掺杂和纳米连接,

如图 17(a)所示。激光可进行选区辐照,因此可选择性地对单根纳米线中特定部位进行掺杂和连接,继而可根据这种经过掺杂的互连结构,制作 p 型场效应管、p-n 结等电学基本单元,如图 17(b)~图 17(d)所示,其表现出良好的电学特性。

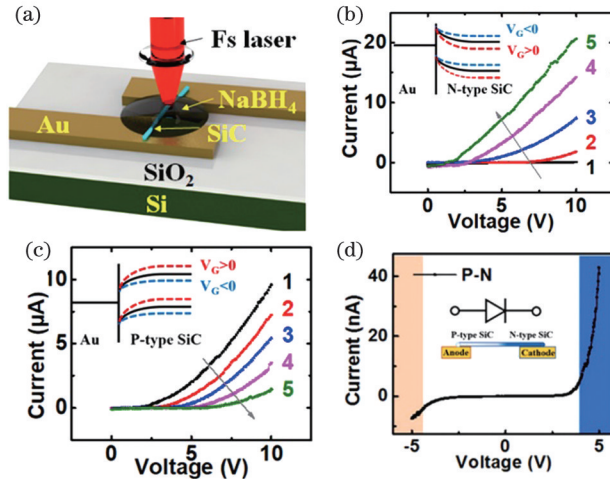


图 17 基于飞秒激光的 SiC 纳米线选区掺杂及界面修饰^[37]。(a)选区掺杂结构的制备;(b)激光辐照前器件的电学响应;(c)激光辐照后器件的电学响应;(d)激光局部辐照后制备的 p-n 结

Fig. 17 Selective doping and interface modification of SiC nanowire based on femtosecond laser^[37]. (a) Fabrication of selective doping structure; (b) electrical response of device before laser irradiation; (c) electrical response of device after laser irradiation; (d) p-n junction fabricated after laser local irradiation

5.4 基于其他纳米材料互连的新型高性能纳米器件

除了上述方法外,基于激光诱导转移(LIFT)技术的纳米连接工艺扩展了纳米连接器件的材料体系。沈道智等^[56]利用飞秒激光 LIFT 技术成功实现了还原氧化石墨烯(rGO)和聚乙烯醇-硫酸

(PVA-H₂SO₄)的纳米连接,如图 18(a)所示,据此制备出的微型超级电容器件与其他同类器件相比具有更高的能量储存能力,如图 18(b)所示,由于该方法具有高度可控性,从而可利用该类型器件制造微型滤波电路,如图 18(c)和图 18(d)所示。

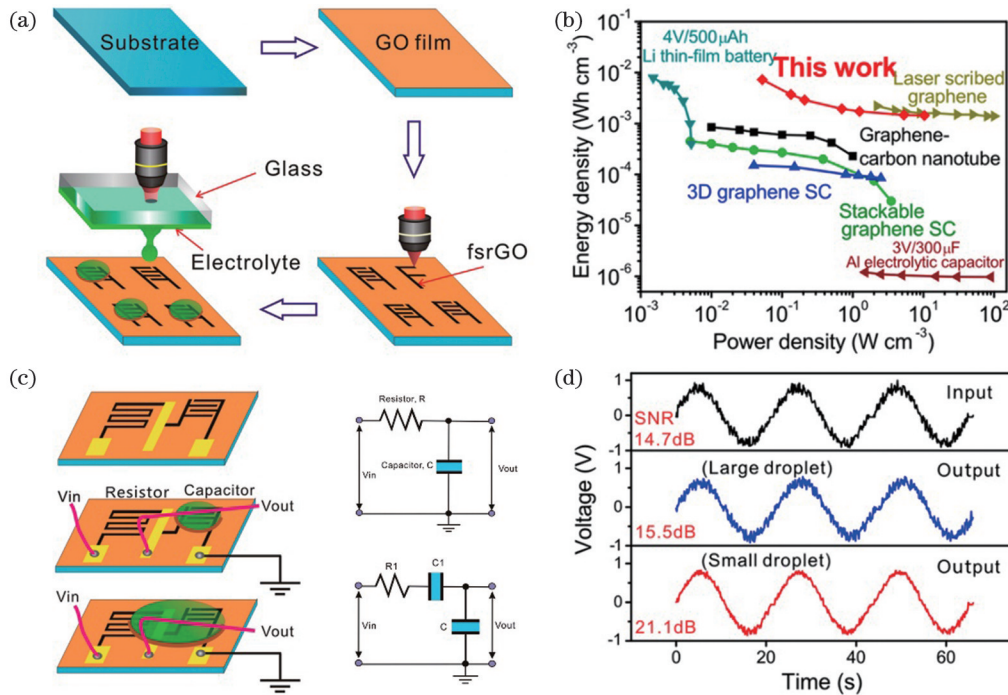


图 18 基于飞秒激光 LIFT 技术的超级电容器^[56]。(a)使用 LIFT 制备超级电容器;(b)器件的能量存储能力及其与同类产品的对比;(c)基于该结构的不同微型滤波器设计;(d)滤波器的输入输出信号

Fig. 18 Supercapacitor based on femtosecond laser LIFT technology^[56]. (a) Fabrication of supercapacitor using LIFT; (b) energy storage capacity of device and its comparison with similar products; (c) designs of different micro-filters based on this structure; (d) input and output signals of filter

5.5 基于超快激光纳米颗粒薄膜沉积与低温连接的第三代半导体耐高温功率器件

如第 4 节所述,超快激光可在被连接材料如芯片和基板表面分别沉积不同组织结构特征的纳米颗粒薄膜或复合薄膜,将该薄膜作为互连材料,可在低温下实现芯片与基板的烧结连接,进而达到第三代半导体功率器件“低温连接,高温服役”的封装目的。任辉等^[57]设计了一种新型无引线封装结构,并利用

皮秒激光沉积纳米颗粒薄膜技术实现了该结构的封装连接,据此制备的 SiC 二极管器件展现出了低电感、高导热性能和优异的高温可靠性。如图 19 所示,在 $\Delta T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的严苛条件下,功率循环次数可达到 11500 次,远高于目前文献报道的寿命。另外,红外热像仪的测温结果表明,这种无引线封装结构设计比引线键合封装的导热系数提高了 5% 左右,拥有更好的散热能力。

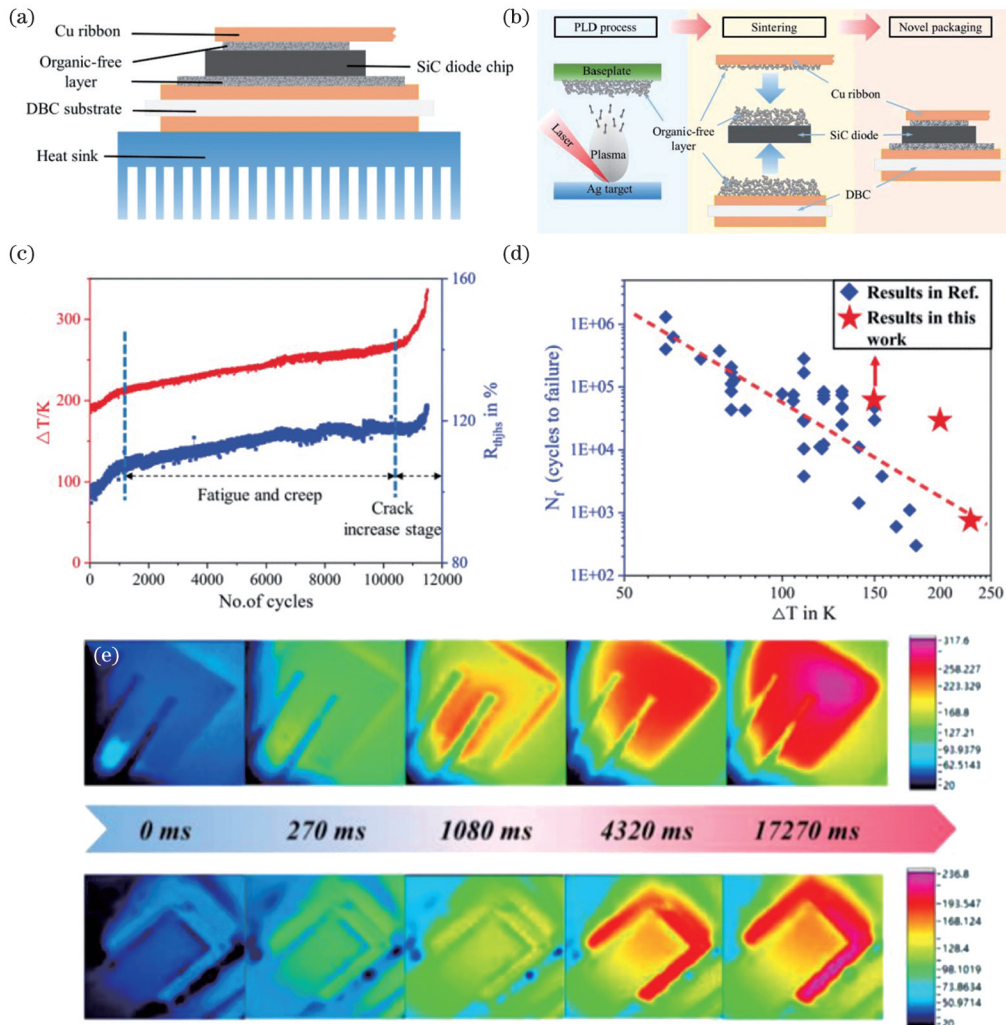


图 19 SiC 二极管连接的新型无引线封装设计及其高温可靠性^[57]。(a)无引线封装结构示意图;(b)无引线封装结构制造工艺示意图;(c)高温条件下无引线封装结构功率循环结果;(d)无引线封装结构功率循环结果与参考文献的数据对比;(e)红外热像仪的测温结果

Fig. 19 New wireless packaging design of SiC diode connection and its high temperature reliability^[57]. (a) Schematic diagram of wireless packaging structure; (b) schematic diagram of fabricated process of wireless packaging structure; (c) power cycling result of wireless packaging structure under high temperature; (d) comparison of power cycling results of wireless packaging structure with that of references; (e) temperature measurement results by thermal infrared imager

6 总结与展望

基于纳米尺度下材料的互连特征,并且其结合

本团队在超快激光纳米连接原理与技术的研究基础,对已研发纳米连接主要工艺方法及其存在的局限性、面临的主要挑战进行了阐述,并指明了超快激

光纳米连接在能量操控、材料高性能互连上的巨大优势与潜力,并且其将成为该领域的重要发展方向。同时,对超快激光纳米材料连接的局域能量及其连接界面调控、基于超快激光沉积纳米颗粒薄膜的低温连接新原理和新技术及其在微纳器件制造中的应用进行了重点阐述。

超快激光具有峰值功率密度极高、多材料加工适用、热影响区极小等特点,其用于纳米尺度的同质和异质材料甚至多材料连接时,将在材料表面产生等离子激元效应。通过构造纳米结构如纳米线与纳米线、纳米线与薄膜电极等并同时调控光参数,可实现局域定点的能量聚集输入,结构中仅间隙处或接触部位的材料会发生变化如熔化、凝固,进而可实现低损伤互连。同时,超快激光辐照会增强纳米结构中材料对光子的吸收,从而修饰/改性多种材料体系,可实现金属-氧化物/半导体的异质连接以及连接界面的有效调控。而基于纳米材料的互连,可实现基于金属-金属、金属与半导体、半导体-半导体纳米结构构建的新型高性能器件的快速研制,如光学波导器件、多级忆阻器、整流单元、场效应管、p-n 结电学基本单元、微型超级电容和柔性压力传感器等。超快激光用于纳米连接材料沉积制备时,除适合纯金属外,还适合难溶体系合金如 Ag-Cu 和互溶体系合金如 Ag-Pd;通过控制激光参数和环境气压等,可获得成分均匀、致密与疏松形貌可调及厚度可控的纳米颗粒薄膜;用该类薄膜可实现材料之间低温甚至室温互连,用于以 SiC 为代表的第三代半导体功率器件封装中可实现大面积(100 mm²)、无有机物残留的低温连接(≤ 250 °C)和高温服役(≥ 300 °C);基于超快激光沉积 Ag 纳米颗粒薄膜实现了 SiC 二极管耐高温、高可靠性的封装,基于超快激光沉积 Cu-FeO_x 复合层并结合烧蚀雕刻以形成垄式复合结构,实现了高性能柔性压力传感器的制备。

超快激光纳米连接技术在微纳电子器件的封装制造和研发中将发挥越来越重要的作用。目前,相关技术及原理处于研究的起步阶段,从而其在三维结构精确定位操作、微纳尺度图形化均匀制备、异质界面形成的共性机制与质量调控、高效批量连接、性能可靠评价、纳米连接精密专用装备和工程化应用等方面还有待深入的研究,这些方面也是其未来的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Zhou Y. Microjoining and nanojoining [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [2] Zou G S, Yan J F, Mu F W, et al. Recent progress in microjoining and nanojoining [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(4): 107-112, 118.
邹贵生, 闫剑锋, 母凤文, 等. 微连接和纳连接的研究新进展 [J]. 焊接学报, 2011, 32(4): 107-112, 118.
- [3] 李晓延. 国际焊接学会(IIW)2019 研究进展: 微纳连接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2020: 80-100.
Li X Y. Research progress of international welding institute (IIW) 2019: microjoining and nanojoining [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2020: 80-100.
- [4] Banhart F. The formation of a connection between carbon nanotubes in an electron beam [J]. Nano Letters, 2001, 1(6): 329-332.
- [5] Terrones M, Banhart F, Grobert N, et al. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2002, 89(7): 075505.
- [6] Li X P, Gao F, Gu Z Y. Nanowire joining methods [J]. The Open Surface Science Journal, 2011, 3(1): 91-104.
- [7] Xu S Y, Tian M L, Wang J G, et al. Nanometer-scale modification and welding of silicon and metallic nanowires with a high-intensity electron beam [J]. Small, 2005, 1(12): 1221-1229.
- [8] Lin L C. Research on femtosecond laser induced joining of nanomaterials and their optical/electrical properties[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
林路禅. 基于飞秒激光的纳米材料连接及其光/电性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [9] Shen D Z. Research on self-powered and flexible electronics based on moisture enabled electricity from TiO₂ nanowires [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
沈道智. 基于二氧化钛纳米线的湿气发电及自供电柔性器件研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [10] Xing S L. Research on femtosecond laser induced nanojoining and interface modification of semiconductor nanowires[D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
邢松龄. 半导体纳米线的飞秒激光纳米连接及界面修饰研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
- [11] Dai S W, Li Q, Liu G P, et al. Laser-induced single point nanowelding of silver nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(12): 121103.
- [12] Li Q, Liu G P, Yang H B, et al. Optically controlled local nanosoldering of metal nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(19): 193101.
- [13] Zhou W M, Fang F, Hou Z Y, et al. Field-effect transistor based on β -SiC nanowire [J]. IEEE

- Electron Device Letters, 2006, 27(6): 463-465.
- [14] Chen C X, Yan L J, Kong E S W, et al. Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes [J]. Nanotechnology, 2006, 17(9): 2192-2197.
- [15] Chen C, Xu D, Kong E S, et al. Multichannel carbon-nanotube FETs and complementary logic gates with nanowelded contacts [J]. IEEE Electron Device Letters, 2006, 27(10): 852-855.
- [16] Chen C X, Lu Y, Kong E S, et al. Nanowelded carbon-nanotube-based solar microcells [J]. Small, 2008, 4(9): 1313-1318.
- [17] Wu W, Hu A M, Li X G, et al. Vacuum brazing of carbon nanotube bundles [J]. Materials Letters, 2008, 62(30): 4486-4488.
- [18] Lu Y, Huang J Y, Wang C, et al. Cold welding of ultrathin gold nanowires [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(3): 218-224.
- [19] Liu L, Shen D Z, Zou G S, et al. Cold welding of Ag nanowires by large plastic deformation [J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 112-116.
- [20] Gong T. Joining of one-dimensional double-walled carbon nanotubes macroscopic bodies [D]. Beijing: Tsinghua University, 2005.
龚涛. 一维双壁碳纳米管宏观体的连接 [D]. 北京: 清华大学, 2005.
- [21] Yan J F. A study on the synthesis of metal nanoparticle joining paste and its low temperature bonding through sintering [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
闫剑锋. 纳米金属颗粒焊膏合成及其低温烧结连接研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [22] Zhang H Q. A study on the SiC die attach sintered by the nano-Ag paste and its high temperature reliability [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
张宏强. 纳米银焊膏优化及其 SiC 功率芯片互连高温可靠性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [23] Zhao Z Y. Research on thermal conductivity and reliability of porous sintered die attach using nano-Ag for SiC electronics [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
赵振宇. SiC 器件中纳米银多孔烧结连接层导热性能与可靠性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [24] Feng B, Shen D Z, Wang W G, et al. Cooperative bilayer of lattice-disordered nanoparticles as room-temperature sinterable nanoarchitecture for device integrations [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(18): 16972-16980.
- [25] Wang W G, Zou G S, Jia Q, et al. Mechanical properties and microstructure of low temperature sintered joints using organic-free silver nanostructured film for die attachment of SiC power electronics [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 793: 139894.
- [26] Jia Q, Zou G S, Wang W G, et al. Sintering mechanism of a supersaturated Ag-Cu nanoalloy film for power electronic packaging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(14): 16743-16752.
- [27] Zhao Z Y, Liu L, Choi H S, et al. Effect of nano-Al₂O₃ reinforcement on the microstructure and reliability of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder joints [J]. Microelectronics Reliability, 2016, 60: 126-134.
- [28] Wang G W, Guan Y C, Wang Y, et al. Recent progress in research and application of nanomanipulation technologies [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802018.
王根旺, 管延超, 王扬, 等. 纳米操作技术研究及应用进展 [J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802018.
- [29] Ross M B, Mirkin C A, Schatz G C. Optical properties of one-, two-, and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(2): 816-830.
- [30] Bell A P, Fairfield J A, McCarthy E K, et al. Quantitative study of the photothermal properties of metallic nanowire networks [J]. ACS Nano, 2015, 9(5): 5551-5558.
- [31] Sanchot A, Baffou G, Marty R, et al. Plasmonic nanoparticle networks for light and heat concentration [J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3434-3440.
- [32] Liu L, Huang H, Hu A, et al. Nano brazing of Pt-Ag nanoparticles under femtosecond laser irradiation [J]. Nano-Micro Letters, 2013, 5(2): 88-92.
- [33] Liu L, Peng P, Hu A M, et al. Highly localized heat generation by femtosecond laser induced plasmon excitation in Ag nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(7): 073107.
- [34] Huang H, Sivayoganathan M, Duley W W, et al. High integrity interconnection of silver submicron/nanoparticles on silicon wafer by femtosecond laser irradiation [J]. Nanotechnology, 2015, 26(2): 025303.
- [35] Huang H, Liu L, Peng P, et al. Controlled joining of Ag nanoparticles with femtosecond laser radiation [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(12): 123519.
- [36] Lin L C, Liu L, Peng P, et al. *In situ* nanojoining of Y- and T-shaped silver nanowires structures using femtosecond laser radiation [J]. Nanotechnology, 2016, 27(12): 125201.
- [37] Huo J P, Zou G S, Lin L C, et al. Highly focused femtosecond laser directed selective boron doping in single SiC nanowire device for n-p conversion [J]. Applied Physics Letters, 2019, 115(13): 133104.

- [38] Liu L, Huang H, Hu A, et al. Nano brazing of Pt-Ag nanoparticles under femtosecond laser irradiation [J]. *Nano-Micro Letters*, 2013, 5(2): 88-92.
- [39] Jiao Z, Sivayoganathan M, Duley W W, et al. Formation and characterization of femtosecond-laser-induced subcluster segregated nanoalloys [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(42): 24746-24751.
- [40] Lin L C, Zou G S, Liu L, et al. Plasmonic engineering of metal-oxide nanowire heterojunctions in integrated nanowire rectification units [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(20): 203107.
- [41] Xing S L, Lin L C, Huo J P, et al. Plasmon-induced heterointerface thinning for Schottky barrier modification of core/shell SiC/SiO₂ nanowires [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9326-9332.
- [42] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Two-photon absorption induced nanowelding for assembling ZnO nanowires with enhanced photoelectrical properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 103101.
- [43] Lin L C, Huo J P, Peng P, et al. Contact engineering of single core/shell SiC/SiO₂ nanowire memory unit with high current tolerance using focused femtosecond laser irradiation [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(9): 5618-5626.
- [44] Lin L C, Liu L, Musselman K, et al. Plasmonic-radiation-enhanced metal oxide nanowire heterojunctions for controllable multilevel memory [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 5979-5986.
- [45] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Improving the electrical contact at a Pt/TiO₂ nanowire interface by selective application of focused femtosecond laser irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(40): 405302.
- [46] Xiao M, Lin L, Xing S, et al. Nanojoining and tailoring of current-voltage characteristics of metal-P type semiconductor nanowire heterojunction by femtosecond laser irradiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18): 184901.
- [47] Han L B, Liang L, Kang Y, et al. A review of SiC IGBT: models, fabrications, characteristics, and applications [J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2021, 36(2): 2080-2093.
- [48] Khazaka R, Mendizabal L, Henry D, et al. Survey of high-temperature reliability of power electronics packaging components [J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2015, 30(5): 2456-2464.
- [49] Sugiura K, Iwashige T, Tsuruta K, et al. Reliability evaluation of SiC power module with sintered Ag die attach and stress-relaxation structure [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2019, 9(4): 609-615.
- [50] Zhang H Q, Wang W G, Bai H L, et al. Microstructural and mechanical evolution of silver sintering die attach for SiC power devices during high temperature applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 487-494.
- [51] Zhang X Y, Wang M Y, Li X, et al. A method for improving the thermal shock fatigue failure resistance of IGBT modules [J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2020, 35(8): 8532-8539.
- [52] Wang T, Zhao M H, Chen X, et al. Shrinkage and sintering behavior of a low-temperature sinterable nanosilver die-attach paste [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(9): 2543-2552.
- [53] Zubir N S M, Zhang H Q, Zou G S, et al. Large-area die-attachment sintered by organic-free Ag sintering material at low temperature [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(11): 7562-7572.
- [54] Jia Q, Zou G S, Zhang H Q, et al. Sintering mechanism of Ag-Pd nanoalloy film for power electronic packaging [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149579.
- [55] Feng B, Zou G S, Wang W G, et al. A programmable, gradient-composition strategy producing synergistic and ultrahigh sensitivity amplification for flexible pressure sensing [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104847.
- [56] Shen D Z, Zou G S, Liu L, et al. Scalable high-performance ultraminiature graphene micro-supercapacitors by a hybrid technique combining direct writing and controllable microdroplet transfer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5404-5412.
- [57] Ren H, Zou G S, Zhao Z Y, et al. High-reliability wireless packaging for high-temperature SiC power device sintered by novel organic-free nanomaterial [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2020, 10(12): 1953-1959.

Ultrafast Laser Nanojoining and Its Applications in the Manufacturing of Micro-Nano Devices

Zou Guisheng¹, Lin Luchan², Xiao Yu¹, Deng Zhongyang¹, Jia Qiang¹, Feng Bin¹,
Wang Wengan¹, Xing Songling¹, Ren Hui¹, Shen Daozhi¹, Liu Lei^{1*}

¹ State Key Laboratory of Tribology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract

Significance With the increasing demand for the miniaturization and multifunctioning of micro/nanoelectronics and optical-electromechanical devices or systems, high-performance integration of materials at small scales is urgently needed. Nanojoining technology, which involves interconnection among low-dimension materials and even cross-dimensional nano-micro-macro materials, has shown great potential in manufacturing and developing micro-nano devices/systems.

Conventional welding/joining technologies such as ultrasonic welding, cold-pressure welding, and laser welding can be employed for the integration of diverse nanomaterials. However, to achieve high-performance and low-damage nanojoints, high-precision manipulation of input energy sources (e.g., thermal energy or laser beam) or mechanical tools (e.g., ultrasonic head or indent) is crucial in the nanojoining process, which poses great technical difficulties, thereby limiting the mass production of nanojoints and adaptability for multimaterial nanojoining. Ultrafast laser (UFL), with an extremely high pulse energy and short pulse duration, has been widely used in the precise manufacturing of a broad range of materials. Notably, a plasmonic effect, arising at the metal-dielectric interface, is a new approach to redistribute the incident optical (e.g., laser) energy with a “self-limited” effect, which is used for low-damage nanojoining. Therefore, nanojoining with UFL is promising for high-precision nanojoint formation, not only in homogeneous metal-metal structures but also in heterogeneous metal-oxide-semiconductor combinations.

Progress Local energy input within nanostructures can be redistributed because of incident laser-induced plasmonic effects (Figs.1–4). By constructing a metal-dielectric structure and simultaneously adjusting incident-laser parameters, spatial energy can be confined at local positions without the need to accurately control the spot size and spatial location of the incident laser beams. The self-limited effect of input energy contributes to the highly efficient formation of nanojoints with low damage, which permits the fabrication of complex micro-nano structures.

The interface structure of a nanojoint determines the electronic band diagram and thereby affects the electron transportation at the junction (Figs. 5 and 6). As indicated, a highly defective region with a large number of oxygen vacancies will be formed at a metal-oxide heterojunction after UFL nanojoining, which can reduce the Schottky barrier, thereby facilitating the origin and conduction of electrons at the junction. Based on this, high-performance heterojunctions with a variety of material combinations have been successfully achieved using UFL nanojoining technology. By regulating the interface structures, our team has developed several electronic nanodevices, which shows that UFL is promising for high-precise nanodevice fabrication and performance modification.

In addition, pulsed laser deposition (PLD) based on UFL developed by our group provides an alternative approach for low-temperature nanojoining (Figs.7–11). Nanoparticles fabricated via PLD possess high surface energy and fast diffusivity, which will be combined to form a connection layer composed of submicron particles. Therefore, the melting point will be close to that of bulk silver, which could be used for “low-temperature nanojoining and high-temperature service”. These UFL-deposited metal/alloy nanoparticle films have been successfully used for large-scale packaging of SiC wafers, which is expected to be widely used in the packaging of third-generation semiconductor devices that require high-temperature service and high reliability.

Accordingly, functional micro-nano devices can be fabricated based on the UFL nanojoining technology (Figs.12–19). We have developed several micro-nano devices by nanojoining nanomaterials at diverse scales, which will be used in devices such as optical waveguides, multilevel memristors, rectifier units, field-effect transistors, p-n junction units, supercapacitors, and flexible pressure sensors. This implies that the UFL nanojoining is promising

for constructing basic micro-nano device units and is conducive to realizing multifunction device miniaturization.

Conclusion and Prospect UFL nanojoining is a vital way for micro-nano device fabrication. The local energy distribution within nanostructures can be well controlled, and the energy band diagram of the heterogeneous interface can be modified by interface metallurgy. In addition, low-temperature nanojoining can be realized using PLD based on UFL. The UFL nanojoining technology can be used to fabricate many micro-nano devices and has been proven to achieve excellent performance. Further research in the aspects of accurate positioning of three-dimensional structures, uniform fabrication of micro-nano patterns, common mechanism and quality control of heterogeneous interface formation, mass production, reliable performance evaluation, special equipment for nanojoining, and engineering applications will enrich and perfect nanojoining theory and technology, thereby permitting a broad range of applications in advanced micro-nano fabrications in various fields.

Key words Laser manufacturing; nanomaterials; ultrafast laser; nanojoining; pulsed laser deposition; interface metallurgy; micro-nano devices

OCIS codes 160.4236; 320.7090; 130.5990; 230.4000