

## 第三代半导体互连材料与低温烧结纳米铜材的研究进展

柯鑫<sup>1,2</sup>, 谢炳卿<sup>1,2</sup>, 王忠<sup>1,3</sup>, 张敬国<sup>1,3,4</sup>, 王建伟<sup>1,3</sup>,  
李占荣<sup>1,3,4</sup>, 贺会军<sup>1,3</sup>, 汪礼敏<sup>1,3</sup>

(1. 中国有研科技集团有限公司金属粉末材料产业技术研究院, 北京 101407; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 3. 有研粉末新材料股份有限公司, 北京 101407; 4. 重庆有研重冶新材料有限公司, 重庆 401431)

**摘要:** 半导体材料是现代科技发展和产业革新的核心, 随着高频、高压、高温、高功率等工况的日趋严峻及“双碳”目标的需要, 以新型碳化硅(SiC)和氮化镓(GaN)等为代表的第三代半导体材料逐步进入工业应用。半导体产业的贯通以及市场规模的快速扩大, 导致摩尔定律正逐渐达到极限, 先进封装互连将成为半导体行业关注的焦点。第三代半导体封装互连材料有高温焊料、瞬态液相键合材料、导电胶、低温烧结纳米 Ag/Cu 等几个发展方向, 其中纳米 Cu 因其优异的导电导热性、低温烧结特性和良好的可加工性成为一种封装互连的新型方案, 具有低成本、高可靠性和可扩展性, 近年来从材料研究向产业链终端应用贯通的趋势非常明显。本文首先介绍了半导体材料的发展概况并总结了第三代半导体封装互连材料类别; 然后结合近期研究成果进一步围绕纳米 Cu 低温烧结在封装互连等电子领域中的应用进行重点阐述, 主要包括纳米铜粉的粒度、形貌、表面处理和烧结工艺对纳米铜烧结体导电性能和剪切性能的影响; 最后总结了目前纳米铜在应用转化中面临的困境和亟待解决的难点, 并展望了未来的发展方向, 以期为低温烧结纳米铜领域的研究提供参考。

**关键词:** 半导体; 封装互连; 低温烧结; 纳米铜; 综述

中图分类号: TM23 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)01-0017-15

### Progress of Interconnect Materials in the Third-generation Semiconductor and Their Low-temperature Sintering of Copper Nanoparticles

KE Xin<sup>1,2</sup>, XIE Bingqing<sup>1,2</sup>, WANG Zhong<sup>1,3</sup>, ZHANG Jingguo<sup>1,3,4</sup>, WANG Jianwei<sup>1,3</sup>,  
LI Zhanrong<sup>1,3,4</sup>, HE Huijun<sup>1,3</sup>, WANG Limin<sup>1,3</sup>

(1. Metal Powder Materials Industrial Technology Research Institute of CHINA GRINM, Beijing 101407, China; 2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 3. GRIPM Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 101407, China; 4. Gricy Advanced Materials Co., Ltd., Chongqing 401431, China)

**Abstract:** Semiconductor materials are the core of modern technology development and industrial innovation, with high frequency, high pressure, high temperature, high power, and other high properties under severe conditions or super properties needed by the “double carbon” goal, the new silicon carbide (SiC) and gallium nitride (GaN) as representative of the third generation of semiconductor materials gradually into industrial applications. For the third-generation semiconductor, there are several development directions in its packaging interconnection materials,

收稿日期: 2023-08-01; 收到修改稿日期: 2023-10-12; 网络出版日期: 2023-11-22

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2018YFE0204600); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0027)

National Key R&D Program of the Ministry of Science and Technology (2018YFE0204600); Special Key Project for Technological Innovation and Application Development in Chongqing (CSTB2022TIAD-KPX0027)

作者简介: 柯鑫(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: kexin0308@qq.com

KE Xin (1997-), male, PhD candidate. E-mail: kexin0308@qq.com

通信作者: 王忠, 教授级高工. E-mail: wz99@126.com

WANG Zhong, professor. E-mail: wz99@126.com

including high-temperature solder, transient liquid phase bonding materials, conductive adhesives, and low-temperature sintered nano-Ag/Cu, of which nano-Cu, due to its excellent thermal conductivity, low-temperature sintering characteristics, and good processability, has become a new scheme for packaging interconnection, with low cost, high reliability, and scalability. Recently, the trend from material research to industrial chain end-use is pronounced. This review firstly introduces the development overview of semiconductor materials and summarizes the categories of third-generation semiconductor packaging interconnect materials. Then, combined with recent research results, it further focuses on the application of nano-Cu low-temperature sintering in electronic fields such as packaging and interconnection, mainly including the impact of particle size and morphology, surface treatment, and sintering process on the impact of nano-Cu sintered body conductivity and shear properties. Finally, it summarizes the current dilemmas and the difficulties, looking forward to the future development. This review provides a reference for the research on low-temperature sintered copper nanoparticles in the field of interconnect materials for the third-generation semiconductor.

**Key words:** semiconductor; packaging interconnections; low-temperature sintering; nano-Cu; review

半导体材料作为新一代信息技术的核心,是现代数字经济时代的基石,更是抓住新一轮科技发展和产业革新的关键基础部件,对经济增长、技术促进、就业机会和国家安全等方面至关重要。无论是从科技或是经济方面来看,半导体材料的地位都是举足轻重的,也是全球主要经济体开展科技竞争和技术封锁的重要领域之一。

长期以来,在半导体材料中,硅(Si)一直都是主角,随着光电技术、微电子技术和功率器件飞速发展,以新型碳化硅(SiC)和氮化镓(GaN)等为代表的第三代半导体材料被广泛应用于各工业领域,逐渐成为新能源、通信、消费电子等重点产业发展的关键材料,也是全球半导体产业发展的重中之重<sup>[1-2]</sup>。

各国政府纷纷加紧在第三代半导体产业领域的布局,美、日等国的 SiC、GaN 器件已经逐步进入工业应用<sup>[3-4]</sup>。然而国内起步较晚,且发展仍有差距,其中 SiC 的高温服役环境而导致的传统封装互连材料的耐热性不足,制约了 SiC 进一步发展,亟需开发新材料新技术来提高封装构件的可靠性。国家也将目光聚焦于此,2016 年我国的《“十三五”国家科技创新规划》和 2020 年中国工程院启动的“新材料强国 2035 战略研究”重大咨询项目均明确提出将先进半导体材料及芯片制造和封装材料作为重要发展方向<sup>[5-6]</sup>。

第三代半导体封装互连材料目前有高温焊料、瞬态液相键合材料、导电胶、低温烧结纳米 Ag/Cu 等几个发展方向。随着研究的深入和技术的进步,纳米铜的优势逐渐显现,它以其优异的导电性、导热性和良好的可加工性,并利用纳米效应提供的低温烧结特性,可进一步扩展其在封装互连中的应用

空间和应用形式,提升封装互连性能和降低制造成本,是未来第三代半导体封装互连材料的方向。本文简述了半导体材料的发展概况并总结了第三代半导体封装互连材料的不同类别,重点围绕低温烧结纳米铜的研究进展及其烧结性能进行介绍,最后对低温烧结纳米铜在封装互连材料中的应用困境及前景进行了分析和展望。

## 1 半导体材料发展及互连工艺研究现状

### 1.1 半导体材料发展概况

半导体材料作为基础性、关键性和战略性产业,影响着国民经济发展和科技进步。在国家政策的大力扶持、外国技术封锁及国产化替代的需求背景下,半导体产业将在国内迎来飞速发展的新阶段。美国半导体产业协会(SIA)发布的报告显示,2014~2021 年全球半导体产业销售额从 3358 亿美元增长到 5559 亿美元,年均复合增长率达到 6.50%,具有良好的发展性和持续性<sup>[7]</sup>。中国市场约占全球市场份额的 33.8%,增速达 20.5%,市场潜力巨大<sup>[8]</sup>。

半导体材料的发展与同时期的科技水平和工业生产发展有着密切联系。第一代半导体材料是以硅(Si)、锗(Ge)元素材料为主,主要应用于低压、低频、中功率的晶体管及光电探测器等器件;第二代半导体材料是指砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)等合金化合物材料,被广泛应用于移动通信、卫星通信、光通信等领域;发展至今,形成了以碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、金刚石(Diamond)等宽禁带半导体材料为代表的第三代半导体材料<sup>[9]</sup>,主要半导体材料的各项性能参数如表 1 所示<sup>[10]</sup>。

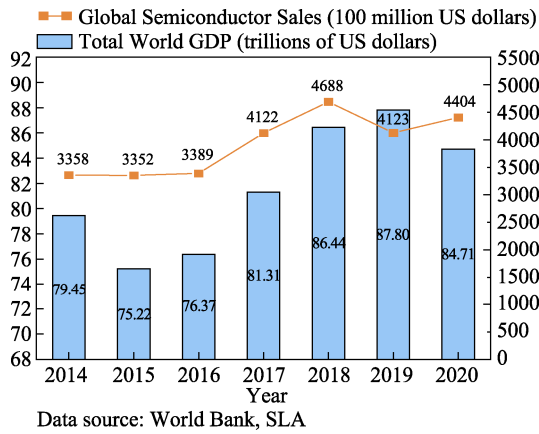


图 1 2014-2020 年全球 GDP 总额和半导体市场规模<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Global GDP and semiconductor market size in 2014-2020<sup>[7]</sup>

表 1 主要半导体材料性能参数对比<sup>[10]</sup>

Table 1 Comparison on performance parameters of the main semiconductor material<sup>[10]</sup>

Parameter	Si	GaAs	SiC	GaN	Diamond
Band gap/eV	1.12	1.43	3.26	3.45	5.45
Dielectric constant	11.9	13.1	10.1	9	5.5
Breakdown field/(kV·cm <sup>-1</sup> )	300	400	2200	2000	10000
Electron mobility/(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1500	8500	1000	1250	2200
Hole mobility/(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	600	400	115	850	850
Thermal conductivity/(W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1.5	0.46	4.9	1.3	22
Electron saturation drift velocity/(×10 <sup>7</sup> , cm·s <sup>-1</sup> )	1	1	2	2.2	2.7

传统半导体材料无法满足发展中的高频、高压、高温、高功率等严峻工况及社会发展的需要, 同时在“双碳”目标背景之下, 促成了以 SiC、GaN 为代表的第三代半导体材料的快速崛起。发展至今, 第三代半导体材料已在 LED 半导体照明、智能电网、高速轨道交通、新能源汽车、IT 产品、国防军工等领域实现应用(图 2), 是电子电力、微波射频等功率器件的工作“核心”。

近年来, 全球半导体产业的贯通以及市场规模的快速增加, 导致摩尔定律正逐渐达到极限, 半导体上下游工序将实现整合, 先进封装互连将成为半导体行业聚集的焦点, 并将重塑先进半导体产业竞争的新格局<sup>[11]</sup>。半导体模块封装互连是将半导体分立器件通过某种集成方式封装到模块内部, 并实现内部与外部电气连接、散热通路、机械支撑、外部环境保护等功能<sup>[12]</sup>。一般将半导体的封装分为四级: 将芯片封装在导线框架或基板中, 并完成其中的密封保护与电路连线、导电导热等制程的芯片

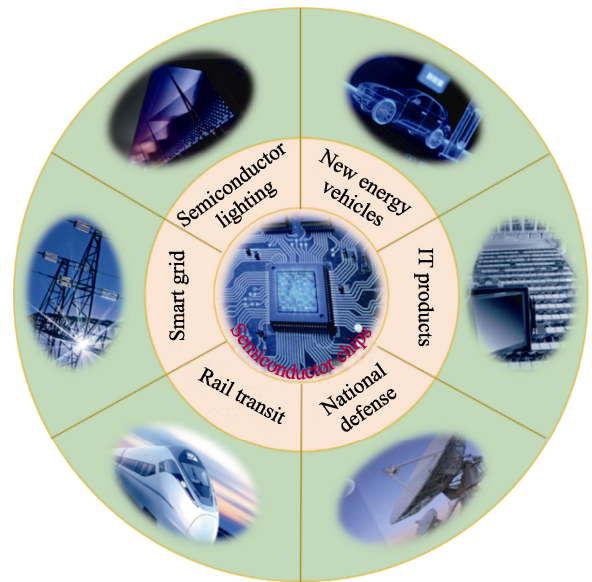


图 2 第三代半导体应用领域

Fig. 2 Third-generation semiconductor applications

级封装称为零级封装; 将芯片与引线框架固定并与管脚或引脚进行封装连接得到的芯片组件结构称为一级封装; 将管脚或引脚与印刷电路板连接并在主板上完成表面贴装和直接安装称为二级封装; 印刷电路板组装在系统的母板上并保证封装各组件相对位置的固定、密封, 子系统与设备的连接以及与外部环境的隔离等称为三级封装<sup>[13]</sup>。随着半导体芯片尺寸减小, 为满足多变的应用环境以及可靠性的需求, 研究人员所进行的针对性研究主要集中于芯片程度的一级封装。目前的 SiC 功率器件仍主要沿用传统 Si 基结构的封装互连形式, 典型功率半导体模块封装互连结构如图 3 所示<sup>[14]</sup>。

### 1.2 第三代半导体封装互连材料发展概况

半导体封装过程中起主要作用的是连接芯片与基板之间的芯片互连材料。传统 Si 器件的工作温度一般在 150 °C 以下, 其相应的封装互连材料及结构也只保证 150 °C 下工作的稳定性和可靠性, 在 SiC 功率器件的极端应用工况中, 工作温度可达到 320 °C, 甚至更高, 传统封装互连材料的可靠性

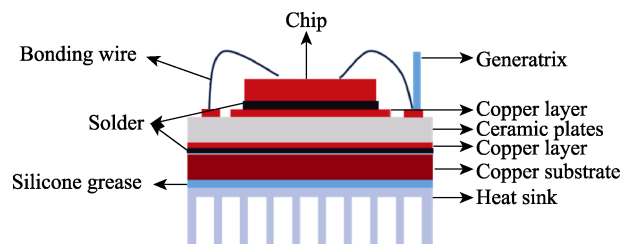


图 3 典型功率半导体模块封装互连结构<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Package interconnection structure of typical power semiconductor module<sup>[14]</sup>

将急剧下降,因此迫切需要可以耐受高温的互连材料来满足三代半导体的需要。解决这一问题的关键在于找出适宜高温工作的封装互连材料并使不同材料层之间的力、电、热性能尽量匹配<sup>[15]</sup>。

高温 SiC 芯片封装互连材料有着相当严格的要求: (1)良好的耐蚀性和延展性; (2)优良的高温机械疲劳抗性和热冲击可靠性; (3)充分的可焊性和结合强度; (4)固相点温度 $\geq 260$  °C,液相点温度 $\geq 400$  °C,导热系数为 0.2~0.3 W/(cm·K),体电阻率 $<100$   $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ; (5)热膨胀系数与芯片、基板匹配良好,避免热应力; (6)成本低,满足大规模商业化的应用需求以及较低的毒性和污染等<sup>[16]</sup>。基于此,典型的可应用于芯片互连的材料包括高温焊料、瞬态液相键合材料、导电胶和纳米 Ag/Cu 膏等。

### 1.2.1 高温焊料

焊料是指用于添加到焊缝、堆焊层和钎缝中的金属合金材料,加热熔化后流动到连接表面之间的缝隙中,然后固化形成冶金结合使之成为一个整体,达到电气互连的目的<sup>[17]</sup>。预计在未来一段时间内,它仍将是主要的互连材料。焊料形成接头通常需要三个步骤: (1)焊料熔化和流动; (2)熔化后的焊料与连接表面之间发生界面反应; (3)冷却后焊料凝固。焊料的性能是基于材料相变与扩散,当焊料达到固相线温度时便开始熔化,之后处于固液共存状态,

当到达液相线温度后便完全熔化。通常需要将焊料加热至高于液相线温度并保持一段时间,以使气泡从流动的液体焊料中排出<sup>[18]</sup>。

到目前为止,最成功的焊料都是基于 Sn-Pb 合金开发,有着优良的理化性能,在电气工业使用了数十年之久<sup>[19]</sup>。然而电子工业中大量使用 Pb/Sn 焊料导致的 Pb 元素超标,不仅造成了环境污染,而且对人类身体健康也产生了极大的危害。因此为了保护生态环境和人类健康,在电子工业中推行焊料无铅化势在必行,欧盟和日本等纷纷通过各种法规限制使用高铅焊料<sup>[20]</sup>。

传统焊料的设计承受温度通常在 150~200 °C 之间,然而 SiC 等第三代半导体的服役温度多在 200 °C 以上,极端情况下可达 320 °C。传统焊料难以满足其应用工况,需要新的互连材料能够承受高达 200 °C 或更高,此时高铅焊料的可靠性无法保证。因此,研究新型高温焊料的目标不仅是替代高铅,还包括更高的服役温度和在恶劣环境下提高可靠性<sup>[21]</sup>。

因此针对工作温度更高的新一代半导体,应致力开发高温焊料,需要新的合金体系,并考虑其各自的共晶温度。图 4 显示了在 200~500 °C 温度范围的现有封装互连材料所使用的焊料体系,大量的封装互连材料仍属于高铅焊料,Au 基焊料是少数的可适用于新一代半导体的无铅高温焊料<sup>[22]</sup>。

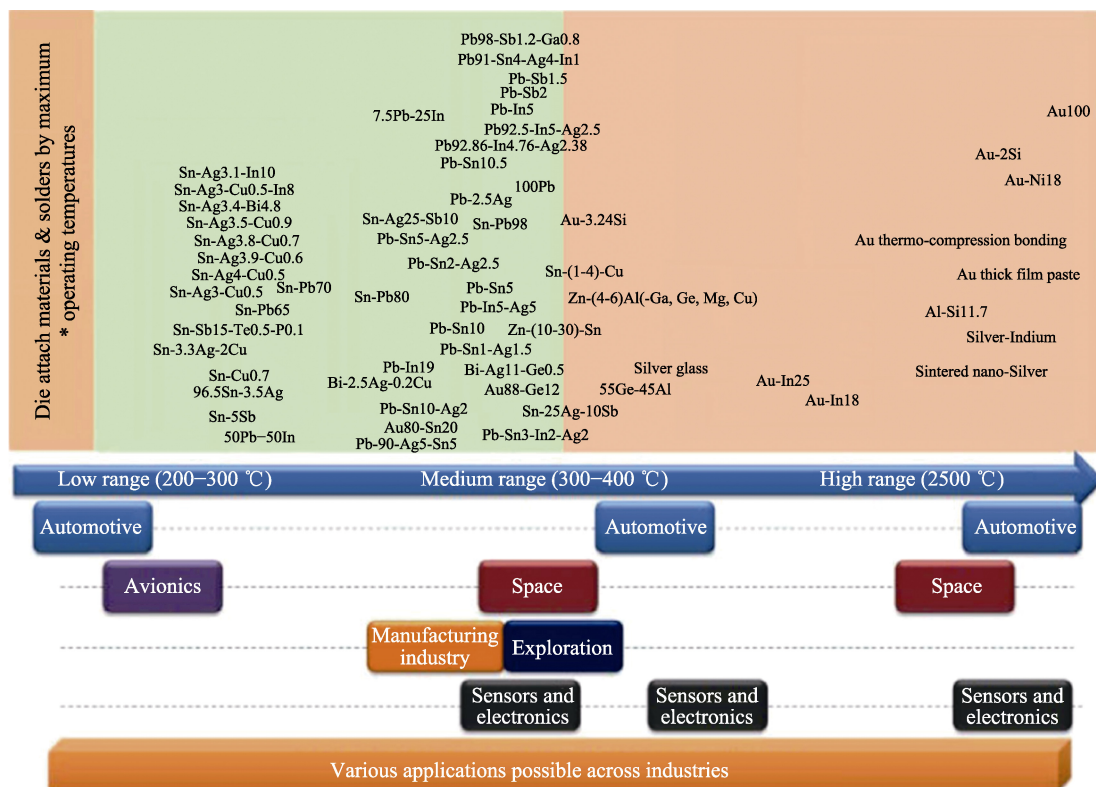


图 4 不同封装互连材料的使用温度范围和应用可能性<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Applied temperature range and application possibilities of different package interconnect materials<sup>[22]</sup>

Au 基焊料所采用的合金体系主要有 Au-Sn<sup>[23]</sup>、Au-Si<sup>[24]</sup>、Au-Ge<sup>[25]</sup>、Au-Sb<sup>[26]</sup>、Au-Ag<sup>[27]</sup>、Au-In<sup>[28]</sup> 和 Au-Ga<sup>[29]</sup> 体系等, 其中 Au-Sn 焊料(主要是 Au-20Sn 共晶焊料)被视为先进封装互连的理想材料, 显示出巨大的潜力并已实现市场化。由于其合金熔点相对合适, 并且具有良好的润湿性和钎焊性能, 高的导热性和低的电阻率, 以及优异的抗氧化性, 可媲美高铅系焊料或更优<sup>[30]</sup>。但是 Au-Sn 焊料含有大量的贵金属金, 价格较为昂贵, 且硬度较高, 缺乏应力松弛能力, 很难大范围使用。

1.2.2 瞬态液相键合材料

瞬态液相(Transient Liquid Phase)键合简称 TLP 键合, 多用于微电子封装行业, 是焊接和扩散相结合的概念, 最初是由 Leonard Bernstein 于 1966 年提出并讨论了应用的可能性<sup>[31]</sup>。基本思想是采用低熔点的中间层熔化产生液相, 随后通过反应扩散进入基体相发生等温凝固, 形成高熔点的金属间化合物(IMC)组成的接头, 使键合层的熔点最终超过键合温度。图 5 为 TLP 键合时的虚拟平衡相图, 描述了固液界面互扩散的等温凝固过程和常规焊接时冷却的热凝固过程<sup>[32]</sup>。

传统的 TLP 键合原理示意图如图 6 所示, 结合处的低熔点和高熔点材料具有三明治结构, 此后随着温度上升, 经历了低熔点物质融化、扩散、金属间化合物(IMC)形成等阶段, 最后通过额外的热处理工艺以促进均质化, 形成均匀的金属间化合物<sup>[33]</sup>。

TLP 键合材料主要分为 Sn 基和 In 基金属, 其熔点分别为 231.9 和 156.6 °C, 表 2 为应用于 TLP 键合的各种材料及其性能。Sn 基金属, 如 Ni-Sn<sup>[34-37]</sup>、Cu-Sn<sup>[38-44]</sup>、Au-Sn<sup>[45-49]</sup> 和 Ag-Sn<sup>[50-54]</sup> 合金体系常被用于 TLP 键合材料, 其中, Ni-Sn 和 Cu-Sn 因其成本优势而备受关注。Ni-Sn 已被用作 LED 照明行业的高温键合材料, 但其导电性能较 Cu-Sn 差; 然而, 由于 Cu-Sn 存在氧化问题和复杂

的平衡相图, 容易生成 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 和 Cu<sub>3</sub>Sn 金属间化合物, 降低键合可靠性, 阻碍了其发展。与此同时, 以 In 为基础的 Au-In<sup>[55-57]</sup> 和 Ag-In<sup>[58-59]</sup> 合金也被用于 TLP 键合材料, 但它们也存在成本和氧化问题。TLP 键合接头面临的挑战是, 基本上所有的合金体系都存在大量的脆性化合物。此外, 在键合过程中形成的空隙也是裂纹生成的重要原因, 综合作用下极易导致脆性断裂。为了提高 TLP 键合的可靠性, 必须充分考虑脆性化合物和空隙对焊点的机械和热完整性所带来的不利影响, 进行整体的成分和结构设计<sup>[60]</sup>。

1.2.3 导电胶

导电胶(ECA)是一种固化或干燥后具有一定导电性的胶黏剂, 它由聚合物基体和导电填料两部分组成, 其中聚合物基体(一般包括黏结剂、固化剂、增塑剂、稀释剂等)具有黏结和结构支撑的作用, 导电填料形成导电互连网络, 发挥导电散热性能, 不同基体和导电填料对导电胶的性能具有很大影响<sup>[61]</sup>。环氧树脂由于具有出色的黏结力、耐热性和抗机械冲击性, 以及低的收缩率和合理的成本, 是最常用的聚合物基体材料<sup>[62]</sup>。

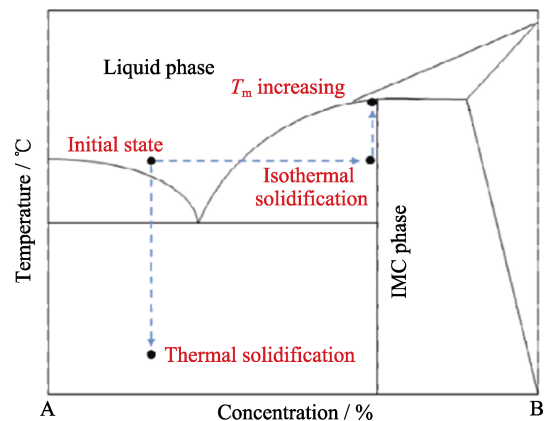


图 5 TLP 键合时的虚拟平衡相图<sup>[32]</sup>

Fig. 5 Virtual equilibrium phase diagram for TLP bonding<sup>[32]</sup>

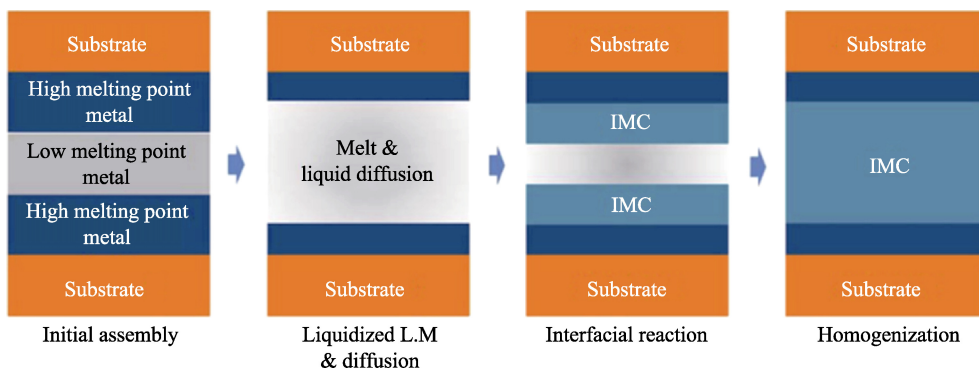


图 6 TLP 键合原理示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of TLP bonding principle<sup>[33]</sup>

表 2 各种 TLP 键合材料及其性能<sup>[60]</sup>Table 2 Various TLP bonding materials and their properties<sup>[60]</sup>

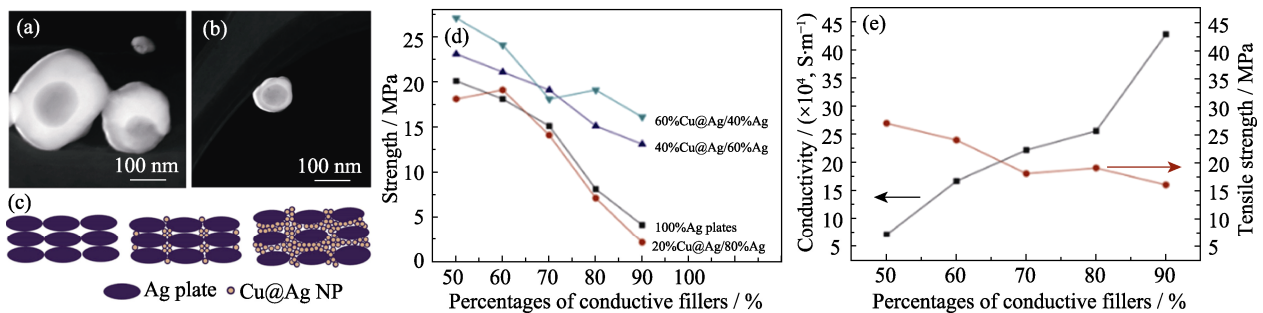
Material	Temperature/°C		Relative market price*	Relative performance	
	Bonding	IMC		Thermal conductivity	Electrical conductivity
Cu-Sn	280	415(Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> ) 676(Cu <sub>3</sub> Sn)	Cu: 0.5 Sn: 0.8	Cu: 4.4	Cu: 4.1
Ni-Sn	300	800(Ni <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub> )	Ni: 1 Sn: 0.8	Ni: 1	Ni: 1
Au-Sn	250	419(AuSn)	Au: 2600 Sn: 0.8	Au: 3.5	Au: 3.1
Ag-Sn	250	480(Ag <sub>3</sub> Sn)	Ag: 63 Sn: 0.8	Ag: 4.7	Ag: 4.4
Ag-In	200	495	Ag: 63 In: 37.5	Ag: 4.7	Ag: 4.7
Au-In	175	880	Au: 2600 In: 37.5	Au: 3.1	Au: 3.1

\*: Market price and performance are based on Ni; IMC: Intermetallic compound.

导电填料主要可分为金属填料、无机填料、混合填料等。金属填料常见的有 Au 粉<sup>[63]</sup>、Ag 粉<sup>[64-68]</sup>、Cu 粉<sup>[69-73]</sup>、Ni 粉<sup>[74]</sup>等, 其中 Ag 粉和 Cu 粉是目前研究较多、性能较好的材料; 无机填料一般是碳系材料, 如石墨烯<sup>[75]</sup>、碳纳米管<sup>[76-77]</sup>等, 与传统使用的金属填料相比, 这些碳系材料的卓越机械性能可以大大提高最终导电胶的机械强度; 混合填料则是利用金属修饰碳材料以改善碳材料导电性, 如用银修饰碳纳米管<sup>[78]</sup>、银修饰石墨烯<sup>[79-80]</sup>等, 除了碳材料和金属复合, 也有研究者将金属和玻璃微珠、玻璃纤维、有机颗粒等复合作为导电填料<sup>[81]</sup>。

由于银的电阻率在所有单一金属中最低, 并且其氧化物形式也具有导电性, 因此在环氧树脂中填充微米银材料是制备导电胶的主要形式。电子通过导电填料形成的导电网络之间的接触点或利用隧穿效应完成电流传输, 与焊接相比, 由于未形成金属间的冶金结合使得电阻率更高, 电子难以通过。

因此填料之间的网络形态和接触质量是影响导电胶导电性能的关键, 然而填充更多的导电填料又会降低导电胶的机械强度, 如何同时实现良好的导电性能和黏结性能是未来发展的方向<sup>[82]</sup>。张卫峰<sup>[83]</sup>采用平均粒径为 1 μm 的球形微米银颗粒与松油醇混合制备导电 Ag 胶, 在无压条件下 280 °C 烧结 30 min 使镀银陶瓷基板表面与 LED 芯片焊接, 剪切强度可达 25 MPa, 导电导热性能均优于商用锡膏。左兴<sup>[84]</sup>采用球形银粉和片状微米银粉混合制备导电银胶, 体电阻率达到 10<sup>-7</sup> Ω·m, 可充分满足第三代半导体封装对导电胶高导电性能的要求。本课题组的 Zhang 等<sup>[85]</sup>通过湿化学方法制备的 Cu@Ag 纳米颗粒填充进微米银片中通过和固化剂在 120 °C 真空固化 30 min, 增强了微米银片导电胶的导电性和抗拉强度, 体电阻率可降至 2.0×10<sup>-6</sup> Ω·m, 抗拉强度可达 16 MPa, 获得高导电性和高强度导电胶, Cu@Ag 纳米颗粒及导电胶性能表征如图 7 所示。

图 7 Cu@Ag 纳米颗粒及性能表征<sup>[85]</sup>Fig. 7 Cu@Ag nanoparticles and performance characterization<sup>[85]</sup>

(a, b) STEM images of Cu@Ag nanoparticles; (c) Schematic diagram of the filling effect of nanoparticles on silver conductive adhesive; (d) Influence of the conductive fillers' percentages on the strength of the conductive adhesives; (e) Dependence of conductive fillers' percentages on the strength and conductivity of conductive adhesive with 60%Cu@Ag/40% Ag plates

导电胶作为新一代的绿色环保型电子封装互连材料, 在 80~200 °C 的温度范围内就能完成固化, 对电子器件不会造成损伤, 可以作为在低温工作环境下的 Si 基电子器件中的封装互连材料。但是在以 SiC 为代表的高功率器件中, 工作过程中产生的高温会氧化金属粒子和再熔化导电胶, 从而导致 SiC 芯片开裂脱落, 造成接触电阻不稳定、抗冲击性有限、附着力和导电性低, 仍不能完全用导电胶代替焊料, 限制了其在第三代半导体封装互连中的应用。

#### 1.2.4 纳米 Ag/Cu 膏

用于半导体封装互连的低温烧结材料主要是纳米金、银、铜等为填料的膏体, 金属以超细粉末的形式在低于其常规熔点的温度下烧结致密化形成连接。纳米 Ag 膏一般是由纳米 Ag 颗粒和有机成分混合而成, 纳米 Ag 颗粒是最主要成分, 固含量在 80%~90% 之间。相较于块体材料和粉体材料, 纳米材料的尺寸效应导致表面原子比内部原子活性更高, 使纳米 Ag 颗粒具有更低的熔点和烧结温度。通过低温烧结可以实现低温连接(烧结温度可控制在 150~300 °C)、高温服役(理论服役温度可达到 700 °C 以上), 此外与焊料相比具有熔点高、热导系数高、抗蠕变性能优良等特点, 可以作为 SiC 高功率半导体器件的封装互连材料<sup>[86]</sup>。采用纳米 Ag 和其它纳米金属颗粒进行低温烧结的应用与研究受到广泛关注, 被认为是当前替代传统焊料、在第三代半导体封装互连中应用的关键技术。

1989 年德国西门子公司的 Schwarzbauer 和 Kuhnert<sup>[87]</sup>发明了低温烧结 Ag 作为电子元器件的封装互连材料, 他们将分散在有机溶剂中的片状微米 Ag 以约 20~30 μm 厚度的层状涂覆在表面镀 Ag 或 Au 的基板上, 在约 40 N/mm<sup>2</sup> 的压力和 210~230 °C 温度范围烧结几分钟, 使孔隙率降低到 20% 左右, 最终实现了芯片与基板之间的互连, 且具有较好的实用性。但受限于材料成本较高(银价格约为铜的 100 倍), 易发生电迁移导致失效, 使其大规模应用受到限制。理论上纳米铜可以很好地弥补纳米银的缺点并可极大降低成本, 近年来从材料研究向产业链终端应用贯通的趋势非常明显, 低温烧结纳米铜有望取代贵金属浆料和高温合金焊料。

针对第三代半导体可使用的封装互连材料大体有以上四种, 但材料及工艺技术各有优劣。高温焊料是目前使用最广泛并将在很长时间内继续使用的封装互连材料, 但除 Au 基焊料外大多数高温焊料均属“有铅焊料”, 与焊料“无铅化”的目标还有很长距离。瞬态液相键合材料面临的挑战则是所有合金

体系都会形成大量脆性化合物, 影响高温可靠性, 此外为了减少空洞还常需加压的手段, 容易破坏 SiC 等半导体芯片; 导电胶与纳米 Ag/Cu 膏具有相似性, 均以导电性较好的 Ag/Cu 粒子作为主体材料, 区别在于导电胶依靠环氧树脂进行固化, 而环氧树脂的耐热性不足, 高温下易融化, 在传统半导体中可以使用, 但在第三代半导体的高温服役环境中则难以维持; 纳米 Ag/Cu 膏是依靠纳米粒子的“小尺寸效应”利用烧结工艺完成固化, 可以保持很高的可靠性, 但对工艺要求较高, 为实现高强度的互连需要加压烧结且仍难以形成均匀的结合层, 对纳米粒子性能要求极高, 尚无法规模化应用。因此目前第三代半导体封装互连材料形成了以高温焊料为主, 纳米 Ag/Cu 膏并行的发展方向, 未来的新材料和新工艺将不断革新。

## 2 低温烧结纳米铜材研究进展

烧结是一种基于原子扩散的固态传输过程, 由总表面能或界面能的减少所驱动。首先, 纳米 Cu 因其具有大的比表面积和高的表面能, 在烧结过程中会发生与传统微米级别粉末不同的烧结现象, 尤其是小尺寸效应所带来的烧结温度的降低, 可低至 200 °C, 远小于金属熔点的温度实现固态结合<sup>[88]</sup>。其次根据 Herring 的尺寸法则, 当金属颗粒的尺寸从微米级减小至纳米级别时, 其烧结速率将提升 12 个数量级<sup>[89]</sup>。因此, 纳米 Cu 可以在较低的烧结温度下以更快的速率烧结, 使低温烧结成为可能, 同时作为一种封装互连的替代方案, 具有低成本、高可靠性和可扩展性。科研人员致力于发展导电导热性高、力学性能优异、高温稳定性良好的纳米 Cu 烧结体, 已对此从纳米铜颗粒的尺寸形貌优选、表面处理和低温烧结工艺的优化等方面展开了一系列研究。

### 2.1 纳米铜颗粒尺寸形貌对烧结性能的影响

近年来, 有文献报道, 在相同条件下, 不同粒径混合的纳米颗粒经过烧结后具有更高的结合强度, 因为大颗粒可以作为“支架”、小颗粒作为“黏结剂”, 小颗粒的填充作用可以降低连接层孔隙率, 同时小颗粒的表面扩散效应可以促进大颗粒烧结, 从而实现低温低压烧结。图 8 为不同粒径混合的微纳米铜颗粒结构<sup>[90]</sup>。

Peng 等<sup>[90]</sup>通过调节纳米(10 nm)与微米(1 μm)颗粒的质量比和烧结参数, 系统研究了 Cu-Cu 接头的组织和结合性能, 利用纳米粒子的小尺寸效应和

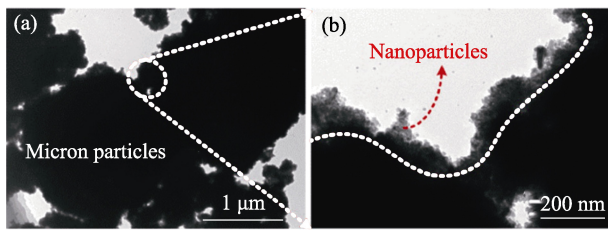


图 8 不同粒径混合的微纳米铜颗粒结构<sup>[90]</sup>

Fig. 8 Structures of micro-nano copper particles mixed with different particle sizes<sup>[90]</sup>

(a) TEM image showing micron particles; (b) TEM image showing nanoparticles

微米粒子的填充效应, 提高键合性能。结果表明, 纳米粒子与微米粒子的质量比为 3 : 2 时, 在 2 MPa 压力下、250 °C Ar 气氛中烧结 15 min, 抗剪强度达到 45.6 MPa, 电阻率为 5.44  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 孔隙率为 2.67%, 断口和结合界面分别出现了显著的塑性变形和颈部生长组织。Gao 等<sup>[91]</sup>采用一步多元醇法合成的 200 和 1000 nm 的双峰铜粒子与聚乙二醇(PEG)的还原剂混合形成糊状, 在氮气和真空烧结气氛下制备铜接头, 如图 9 所示。其中在 350 °C, 0.4 MPa  $\text{N}_2$  气氛中烧结, 剪切强度达到 40 MPa, 而真空气氛下烧结仅达到 22.4 MPa。Matsuda 等<sup>[92]</sup>使用 0.53  $\mu\text{m}$ (A)、

0.61  $\mu\text{m}$ (B)和 0.95  $\mu\text{m}$ (C)三种不同粒径的铜颗粒, 研究了在还原性气体气氛下, 表面氧化物和铜粉粒径对烧结性能的影响。结果表明, 在  $\text{N}_2\text{-}3\%\text{H}_2$  混合气氛中 300 °C 无压烧结 30 min, 采用 0.53  $\mu\text{m}$ (A)粒径的铜材烧结后的剪切强度最高为 23 MPa, 其氧化层厚度也最薄(仅为几纳米)。Li 等<sup>[93]</sup>研制了一种纳米铜和 3-二甲氨基-1,2-丙二醇甲酸铜(DMAPD)配合物组成的铜混合油墨, Cu-DMAPD 配合物在 140 °C 左右可转化为铜纳米颗粒和 DMAPD 配体, 分散在油墨的大铜纳米粒子周围的小铜纳米颗粒可以在相对较低的温度下烧结, 从而在较大的纳米颗粒之间形成连接, 残留的 DMAPD 有利于铜纳米颗粒的抗氧化保护, 且可在烧结过程中去除。结果表明, 含质量分数 38% Cu-DMAPD 的混合油墨在  $\text{N}_2$  气氛下 200 °C 烧结 1 h 的铜膜导电性最好, 电阻率为 18  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

## 2.2 纳米铜颗粒表面处理对烧结性能的影响

对纳米铜表面处理后的烧结性能也进行了一系列研究。韩国研究人员针对纳米铜颗粒表层氧化物对烧结性能的影响开展研究(图 10)<sup>[94]</sup>, 发现氧化物壳层会阻碍烧结颈形成, 使孔隙增大, 致密

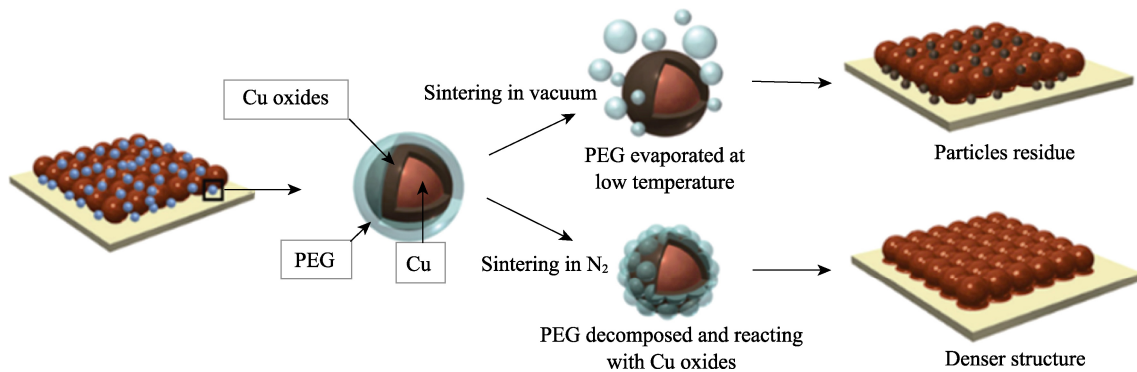


图 9 双峰铜浆在不同气氛下的烧结示意图<sup>[93]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of sintering of bimodal copper slurry under different atmospheres<sup>[93]</sup>

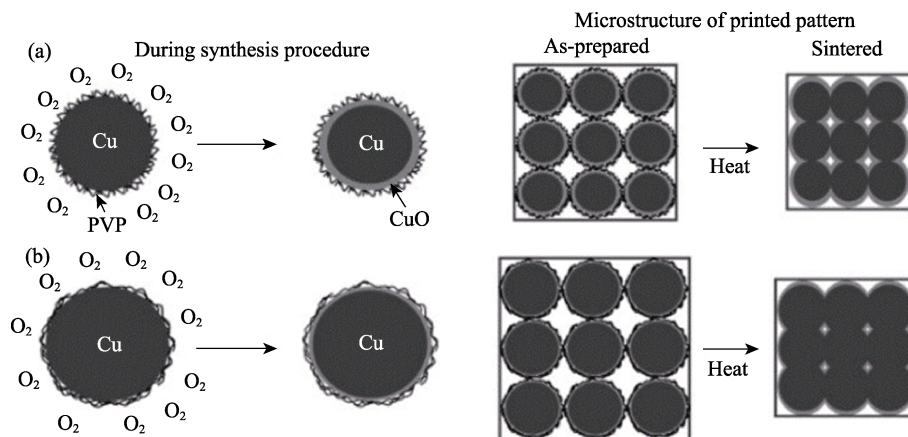


图 10 铜纳米颗粒表层氧化对烧结性能的影响示意图<sup>[94]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of oxidation effect of surface layer of copper nanoparticles on the sintering performance<sup>[94]</sup>

(a) With CuO outer layer; (b) No CuO outer layer



化程度下降。随着氧化物壳层厚度的减小, 烧结电阻率显著降低。Bhogaraju 等<sup>[95]</sup>利用聚乙二醇对铜氧化物的还原作用和防止结块的特性作为黏结剂, 用 HCl 在黄铜片选择性蚀刻锌进行表面修饰, 之后在 275 °C, 10 MPa, N<sub>2</sub> 气氛中烧结 30 min, 剪切强度达到 50 MPa, 并观察到密集的块状到海绵状微观结构的形态转变。

进一步研究, Gao 等<sup>[96]</sup>在铜浆中简单添加抗坏血酸(AA), 烧结过程中 AA 还原铜粉表面的氧化物层并防止了进一步氧化, 如图 11 所示。在 300 °C, 0.4 MPa, N<sub>2</sub> 气氛中烧结 30 min, AA 添加质量分数为 1.3%的铜浆烧结铜接头的结合强度高达 24.8 MPa, 是一种极具吸引力的互连材料, 而未添加 AA 的铜浆烧结材料的结合强度仅为 9.7 MPa。

Mou 等<sup>[97]</sup>采用由 62%(质量分数)的 6.5 nm 纳米铜颗粒(Cu NPs)和 38%(质量分数)的有机组分(异丙醇胺(IPA)稳定剂和乙二醇)组成的铜膏, 利用 IPA 的还原性消除 Cu NPs 的表面氧化物, 提高 Cu NPs 的烧结性能, 在 250 °C, 5 MPa, Ar 气氛下烧结 30 min, Cu-Cu 接头的抗剪强度达到 36.2 MPa, 结合接头的断裂组织具有明显的韧性变形, 且不存在有

机残留。Wang 等<sup>[98]</sup>用乳酸处理过的平均直径为 100 nm 的铜纳米颗粒与 3-二甲氨基-1, 2-丙二醇(DMAPD)以 4 : 1 的质量比混合, 制备抗氧化铜浆。乳酸处理后的铜纳米颗粒表面有少量乳酸铜, 可以防止铜的氧化, 图 12 为铜纳米粒子的处理过程示意图。在 225 °C, 8 MPa, N<sub>2</sub> 气氛中烧结 10 min 得到导电铜膜, 剪切强度达到(28.7±1.6) MPa, 在空气中烧结也有着优异的抗氧化效果。Jang 等<sup>[99]</sup>采用甲酸除去纳米铜表面氧化层的工艺使得纳米铜颗粒烧结在柔性高分子材料基板上。Nishikawa 等<sup>[100]</sup>将片状铜颗粒与松油醇混合制成铜膏在 300 °C 的空气中氧化 5 min 后引入还原性气体甲酸还原烧结 40 min 得到了剪切强度为 17.1 MPa 的 Cu-Cu 接头。片状铜颗粒表面的氧化物与热的甲酸气体反应, Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 被还原成 Cu, 重新露出新鲜的片状纯铜颗粒表面, 铜颗粒之间的物质交换得以进行。

### 2.3 纳米铜烧结工艺对烧结性能的影响

对纳米铜粉低温烧结工艺也进行了系统性研究, 主要集中于烧结气氛、烧结温度、烧结时间和有无加压方面的研究。为有效去除铜纳米颗粒表层

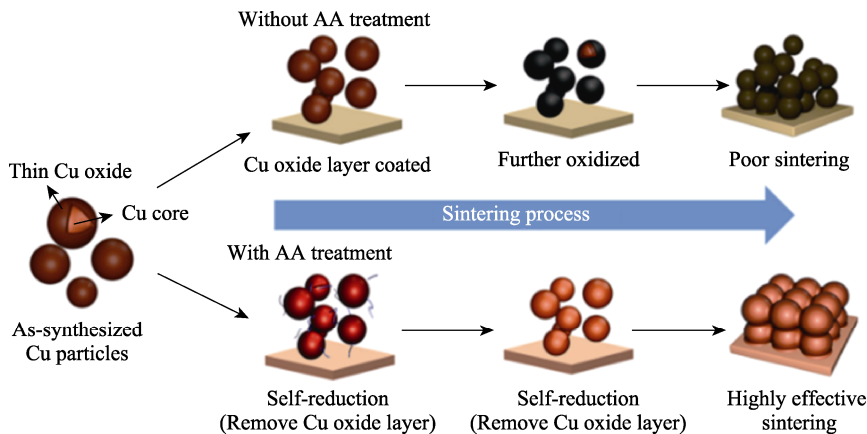


图 11 抗坏血酸(AA)在铜浆中的促进作用机理<sup>[96]</sup>

Fig. 11 Mechanism of promotion in copper slurry by ascorbic acid (AA)<sup>[96]</sup>

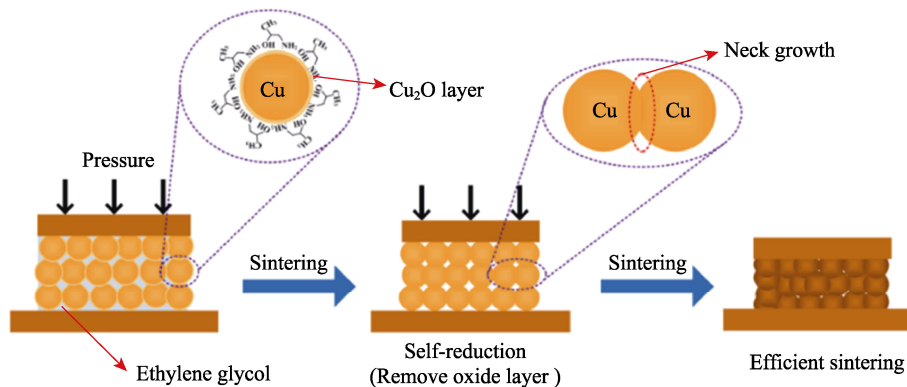


图 12 Cu NP 膏体还原和烧结机理示意图<sup>[98]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram of reduction and sintering mechanism of Cu NP paste<sup>[98]</sup>

氧化物,通常在还原性气氛和惰性气氛下烧结,此外,甲酸气体<sup>[100]</sup>作为烧结气氛也引起了关注。烧结压力是通过加压使纳米铜颗粒之间充分接触,增强结合性能,同时也是降低烧结温度的一个有效手段,但压力过大易造成半导体器件失效,所以在烧结过程中,需要控制施加在样品上的压力。Yamakawa 等<sup>[101]</sup>研究了烧结过程中对接头施加的压力对接头剪切强度的影响,并在 250 °C, 15 MPa 条件下获得了剪切强度约为 30 MPa 的铜-铜互连接头。Li 等<sup>[102]</sup>将粒径约为 500 nm 的铜纳米颗粒与乙二醇(EG)混合形成由 30%的铜粉和 70%的乙二醇(均为质量分数)组成的适合于丝网印刷的膏状物。在 275 °C, 5 MPa, N<sub>2</sub> 和 HCOOH 混合气氛下烧结 30 min, 抗剪强度达到 70 MPa。在甲酸气氛下, Cu 氧化层转变为 5 nm 厚的非晶态层,抑制了铜原子的扩散,烧结层的孔隙率显著降低到 4.9%。Cu 纳米颗粒的形貌发生了明显的变化,证实了晶界扩散方式占主导地位,图 13 为不同温度下烧结试样的截面 SEM 照片。

Li 等<sup>[103]</sup>采用合成的纳米铜粒子与丁醇混合的纯铜纳米粒子膏体在低温(300 °C)、低压(1.08 MPa)、

Ar-H<sub>2</sub> 混合气体气氛下烧结 60 min 后性能良好,结合界面组织稳定致密,电阻率低,图 14 中电阻率最低仅为 11.2 μΩ·cm。经过 150 °C、200 h 的等温热老化试验,结合接头的抗剪强度达到了 31.88 MPa,变化不大,并且结合界面的微观组织和元素组成在失效前后基本没有变化。

Liu 等<sup>[104]</sup>通过多元醇方法制备的平均粒径为 30 nm 的纳米 Cu 颗粒用甲酸处理后与乙二醇混合制成纳米 Cu 浆,之后在 10 MPa, 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub> 混合气氛中烧结 5 min, 烧结温度 160~320 °C, 烧结过程示意图如图 15 所示。在 260 °C 烧结时, Cu 纳米颗粒层表现出 5.65 μΩ·cm 的低电阻率,接头表现出 43.4 MPa 的高剪切强度。在 320 °C 烧结时,电阻率降低到 3.16 μΩ·cm, 剪切强度提高到 51.7 MPa。微观结构分析表明, Cu 结合界面之间通过冶金结合实现。同样地,本课题组的 Pan 等<sup>[105]</sup>采用以乙二醇为反应溶剂和还原剂合成的 100~200 nm 的纯铜粉在 300 °C 下便实现了冶金结合,并发现烧结层密度随烧结时间的延长而逐渐增大,孔隙率逐渐降低,纳米铜粉烧结 30 min 后基本稳定。

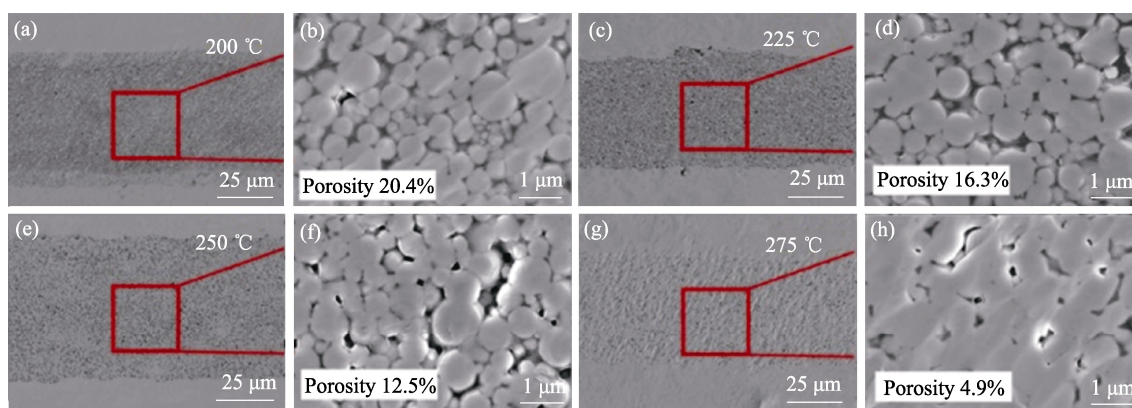


图 13 在不同温度下烧结试样的截面 SEM 照片<sup>[102]</sup>

Fig. 13 SEM images of cross sections of sintered specimens at different temperatures<sup>[102]</sup>

(a, b) 200 °C; (c, d) 225 °C; (e, f) 250 °C; (g, h) 275 °C

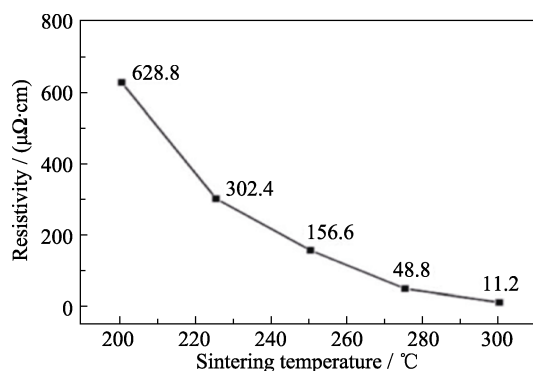


图 14 结合层在不同烧结温度下的电阻率<sup>[103]</sup>

Fig. 14 Resistivities of the bonding layer at different sintering temperatures<sup>[103]</sup>

迄今为止,研究人员针对纳米 Cu 颗粒的低温烧结应用进行了诸多研究,取得了一些不错的阶段性成果。表 3 为不同形貌粒度的纳米铜原料在不同低温烧结工艺下获得的样品的导电性能和剪切性能对比,证明纳米 Cu 作为电子材料在封装互连领域中的可行性,也为未来应用提供了科研基础和理论支撑。根据现有报道分析,纳米 Cu 的低温烧结应用仍存在一些亟待解决的难点,面临应用转化的困境,主要有以下几个方面。

(1) 纳米 Cu 易氧化: 纳米 Cu 颗粒的制备和保存困难,其表面在空气中极易氧化为较稳定的 CuO 和

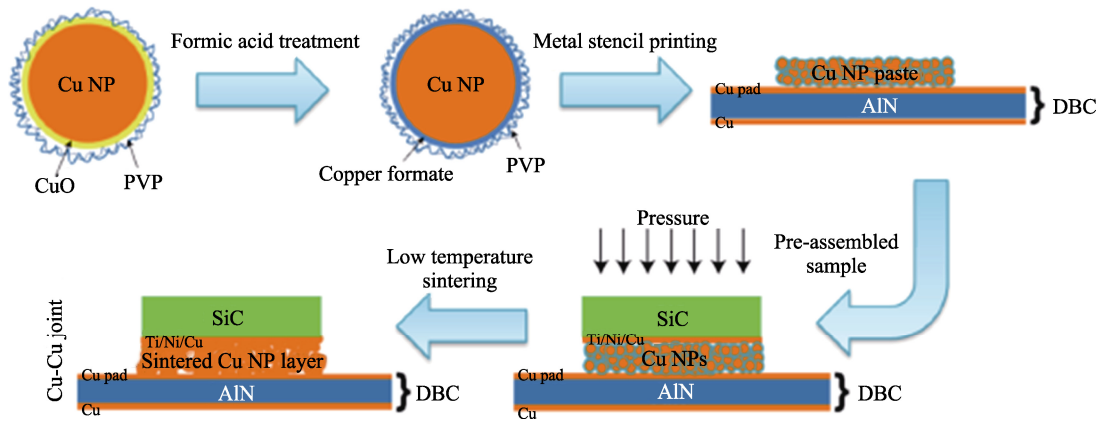


图 15 Cu-Cu 连接接头的制备过程示意图<sup>[104]</sup>

Fig. 15 Schematic diagram of the preparation process of Cu-Cu connection joints<sup>[104]</sup>

表 3 各种低温烧结工艺及性能对比

Table 3 Comparison of various low-temperature sintering processes and their performance

Particle size	Appearance	Sintering process	Electrical conductivity/ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	Shearing performance/ MPa	Ref.
10 and 1000 nm particle compound	Irregular	Ar, 250 °C, 2 MPa, 15 min	5.44	45.6	[90]
200 nm, 1000 nm	Spherical	N <sub>2</sub> , 350 °C, 0.4 MPa	–	40	[91]
530 nm	Irregular	97% N <sub>2</sub> -3% H <sub>2</sub> , 300 °C, 30 min	–	23	[92]
60–100 nm	Angular	N <sub>2</sub> , 200 °C, 60 min	18	–	[93]
Thick 200 nm, length 3–5 $\mu\text{m}$	Spherical	N <sub>2</sub> , 275 °C, 10 MPa, 30 min	–	50	[95]
30–400 nm	Angular	N <sub>2</sub> , 300 °C, 0.4 MPa, 30 min	–	24.8	[96]
6.5 nm	Spherical	Ar, 250 °C, 5 MPa, 30 min	–	36.2	[97]
100 nm	Spherical	Air, 225 °C, 8 MPa, 10 min	59±7	28.7±1.6	[98]
500 nm	Angular	HCOOH, 275 °C, 5 MPa, 30 min	–	70	[102]
60.5 nm	Spherical	95% Ar-5% H <sub>2</sub> , 300 °C, 1.08 MPa, 60 min	11.2	31.88	[103]
30 nm	Spherical	95% N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> , 320 °C, 10 MPa, 5 min	3.16	51.7	[104]
54–64 nm	Sphere-like	H <sub>2</sub> , 400 °C, 1.2 MPa, 5 min	–	37.7	[106]
5 nm	Sphere-like	95% Ar-5% H <sub>2</sub> , 250 °C, 1.08 MPa, 60 min	4.1	25.36	[107]
400–1200 nm	Sphere-like	Air, 200 °C, 50 s	54±2	–	[108]
300–400 nm	Sphere-like	N <sub>2</sub> , 200 °C, 30 min	139±24	–	[109]
1–3 $\mu\text{m}$	Sphere-like	Air, 180 °C, 5 min	30	–	[110]
200 nm	Spherical	Air, 300 °C, 2 MPa, 1 min	–	21.8	[111]
50 nm	Spherical	Air, 220 °C, 5 min	–	30	[112]
10 nm	Spherical	N <sub>2</sub> , 200 °C, 30 min	14.0±4.5	–	[113]
6.5 nm	Spherical	Air, 175 °C, 2 MPa, 10 min	–	35.1	[114]
60 nm	Sphere-like	95% Ar-5% H <sub>2</sub> , 250 °C, 10 MPa, 60 min	–	32.4	[115]
4.4 nm	Angular	N <sub>2</sub> , 150 °C, 30 min	52	–	[116]
Tens to hundreds of nanometers	Irregular	Vacuum, 300 °C, 0.4 MPa, 30 min	–	20	[117]
<10 nm	Angular	Ar, 250 °C, 3 MPa, 30 min	5.1	–	[118]

$\text{Cu}_2\text{O}$ , 杂质的电阻率和熔点都高于单质铜。纳米 Cu 颗粒表面的氧化层在烧结过程中阻碍了 Cu 原子间的扩散, 进而提升了烧结温度, 且会对致密度和导电性能造成不利影响。

(2) 工艺成本较高: 烧结纳米 Cu 通常在还原性和惰性气氛下( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar、 $\text{HCOOH}$ )进行, 以去除表面氧化物, 然而实际过程中还原性气氛难以与已氧化的 Cu 颗粒充分接触, 无法实现还原效果, 且增加了成本。

(3) 烧结温度较高: 目前通常会在烧结前对纳米 Cu 颗粒表面涂覆具有还原性的有机保护剂, 有机保护层会在烧结过程中阻止 Cu 粉被氧化。但这些有机保护层通常不易在低温下被热分解, 因此需要升高纳米 Cu 颗粒的烧结温度, 且难以去除的有机物会影响烧结后的导电性能。

(4) 烧结性能较差: 纳米 Cu 的低温烧结通常在低压或无压状态下进行, 致密度仅依靠 Cu 颗粒的自然堆积和烧结过程中的原子扩散, 此外氧化物壳层也影响 Cu 颗粒间的接触, 会使烧结体出现较高的孔隙率, 致密度变差, 容易诱发开裂和失效, 进而影响力学、电学性能, 降低可靠性。

如何提高纳米铜颗粒在低温和低压甚至是无压条件下的烧结连接强度, 如何通过纳米铜粉的制备及表面处理的改进提升纳米铜粉的抗氧化性能, 降低相应的合成和储存成本, 进而优化烧结工艺以提升烧结体的力学、电学性能, 以及降低成本, 是现阶段研究的重点, 同时也应进一步关注纳米铜烧结体的散热性能。

### 3 总结与展望

电子封装互连材料有电气互连、物理保护和机械支撑的作用。SiC 和 GaN 等为代表的第三代半导体对封装互连材料提出了“低温烧结, 高温服役”的要求。典型的传统封装互连材料如高温焊料、瞬态液相键合材料和导电胶等虽逐步发展改进也可部分应用于 SiC 功率器件, 但在高温高频高功率的极端应用工况条件下适用性仍不强。低温烧结纳米银已实现了工业应用, 与之对应的纳米铜可以弥补纳米银易电迁移的缺点, 在低温烧结后块体仍能达到铜的熔点, 具有低成本、高可靠性和可扩展性, 可完美适配高温服役环境下的高功率器件, 是未来第三代半导体封装互连材料发展的替代方案和新方向。

研究人员目前从纳米铜颗粒的尺寸、形貌、表面处理和低温烧结工艺的优化等方面展开了研究,

致力于发展导电导热性高、力学性能优异、高温稳定性良好的纳米 Cu 烧结体。纳米颗粒的尺寸主要集中于 100 nm 以下的小颗粒和 200~500 nm 的大颗粒, 形貌以球状和类球状为主。通过使用各种有机物对纳米铜进行表面处理而防止其氧化, 进而提升导电性能。低温烧结工艺的研究主要集中于烧结气氛、烧结温度、烧结时间和有无加压, 未来趋向于无压烧结方式, 采用还原性气氛、低的烧结温度和短的烧结时间。性能指标主要以导电性能和剪切性能为主, 电阻率基本在  $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以下, 剪切性能在 20 MPa 以上。针对散热性能的研究较少, 这也是未来需要关注的性能指标之一。

虽然目前纳米 Cu 材料仍存在易氧化和烧结工艺复杂的缺点, 但成本低、抗电迁移、导电性能优异等优点使得它仍是未来封装互连等电子领域发展的重点和热点。目前在纳米 Cu 材料的抗氧化及性能调控机理和烧结工艺方面已确定了研究方向, 为纳米 Cu 材料在电子材料领域的低温烧结应用奠定了较好的技术基础。未来应重点关注不同结构与尺寸纳米 Cu 颗粒的批量合成, 以及均一性与稳定性的可控制备, 确保纳米 Cu 的抗氧化性、高分散性和耐存储特性。

### 参考文献:

- [1] TSUYOSHI F, JUAN C B, JEREMY J, *et al.* Power conversion with SiC devices at extremely high ambient temperature. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2007, **22(4)**: 1321.
- [2] TSUYOSHI F, HIROYASU I, MASASHI S, *et al.* Characterization of SiC power module for high switching frequency operation. *IEICE Electronics Express*, 2010, **7(14)**: 1008.
- [3] JOHNSON R W, PALMER M, WANG C, *et al.* Packaging materials and approaches for high temperature SiC power devices. *Advancing Microelectronics*, 2004, **31(1)**: 8.
- [4] MCCLUSKEY F P, DASH M, WANG Z, *et al.* Reliability of high temperature solder alternatives. *Microelectronics Reliability*, 2006, **46(9/10/11)**: 1910.
- [5] 中华人民共和国科学技术部. “十三五”材料领域科技创新专项规划(2017), 306082017496. 北京: 中华人民共和国科学技术部, 2017: 1-29.
- [6] XIE M, GAN Y, WANG H. Research on the strategy of new material power for 2035. *Strategic Study of CAE*, 2020, **22(5)**: 1.
- [7] MA Y, TU X J. Global IC industry: growth, migration and remodeling. *Information and Communications Technology and Policy*, 2022, **48(5)**: 68.
- [8] HUANG F L, ZHU H. Semiconductor integrated circuit business unit management strategy. *Manager Journal*, 2020, **8**: 58.
- [9] WANG X. Application status and development trend of semiconductor materials. *Lamps & Lighting*, 2022, **1**: 67.
- [10] CAO J, ZHANG Z Q. Advances in silicon carbide power module packaging technology. *Applications of IC*, 2018, **35(8)**: 20.
- [11] WANG R D. Advanced packaging promotes new development of semiconductor industry. *China Integrated Circuit*, 2022, **31(4)**: 26.
- [12] WU Y B, DAI X P, WANG Y G, *et al.* Research progress on advanced interconnect technologies in IGBT power module

- packaging. *High Power Converter Technology*, 2015(2): 6.
- [13] YUAN G Z. Micro-scale mechanical properties of lead-free solder joint interconnect interfaces for electronic packaging. Taiyuan: Master's Thesis, Taiyuan University of Technology, 2016.
- [14] XU H Y, XU H Y, ZANG L K, *et al.* Advances in low-temperature sintered copper-based electronic pastes for power device chip interconnects. *Electronic Components & Materials*, 2022, **41(1)**: 9.
- [15] DONG Z Z. Research on some key issues of low-power silicon carbide integrated modules. Hangzhou: Master's Thesis, Zhejiang University, 2022.
- [16] HARTNETT A, BUERKI S. Process and reliability advantages of AuSn eutectic die-attach. IMAPS 2009 International Symposium on Microelectronics. San Jose, CA(US), 2009: 470–474.
- [17] HUMSTON G, JACOBSON D. Principles of soldering and brazing. Materials Park, OH, USA: ASM International, 1993.
- [18] FAN J L. Controlled preparation and low-temperature sintering of silver/copper nanoparticles and their interconnection applications in microelectronic packaging. Shenzhen: Doctoral dissertation, University of Chinese Academy of Sciences (Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- [19] SHEN B W, LIU G H, GAO L Q, *et al.* Research progress of new low temperature lead-free solder. *Precious Metals*, 2022, **43(S1)**: 1.
- [20] GANESAN S, PECHT M. Lead-free electronics. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2006.
- [21] ZHANG H W, MINTER J, LEE N C. A brief review on high-temperature, Pb-free die-attach materials. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(1)**: 201.
- [22] MANIKAM V R, CHEONG K Y. Die attach materials for high temperature applications: a review. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2011, **1(4)**: 457.
- [23] VIVEK C, JESPER H, JOHN H. Design of lead-free candidate alloys for high-temperature soldering based on the Au-Sn system. *Materials and Design*, 2010, **31**: 4638.
- [24] HARPSTER T J, NAJAFI K. Field-assisted bonding of glass to Si-Au eutectic solder for packaging applications. 16th IEEE Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Kyoto, Japan: IEEE, 2003.
- [25] DREVIN B A, BADAWI F, LACROIX F, *et al.* Investigation of die attach for SiC power device for 300 °C applications. 9th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2012). Saint Petersburg, Russia: Trans Tech Publications Ltd, 2012.
- [26] HASSAM S, ROGEZ J, BAHARI Z. Experimental phase diagram of the AuSb-InSb section in the Au-In-Sb system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, **70**: 168.
- [27] HUANG M L, HUANG F F, YANG Y C. Composition design of Sn-rich Sn-Au-Ag solders using cluster-plus-glue-atom model. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28(15)**: 11192.
- [28] LAU B L, HAN Y, ZHANG H Y, *et al.* Development of fluxes bonding using deposited gold-indium multi-layer composite for heterogeneous silicon micro-cooler stacking. IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC). Marina Bay Sands, Singapore: IEEE, 2014.
- [29] KOSTOV A, GOMIDZELOVIC L, MILOSAVLJEVIC A, *et al.* Thermodynamic characterization of solder Au-Ga alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **241**: 122278.
- [30] XU J C, WU M F, PU J, *et al.* Novel Au-based solder alloys: a potential answer for electrical packaging problem. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, **2020**: 4969647.
- [31] LEONARD B. Semiconductor joining by the solid-liquid-interdiffusion (SLID) proces. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, **113(12)**: 1282.
- [32] JUNG D H, SHARMAL A, MAYER M, *et al.* A review on recent advances in transient liquid phase (TLP) bonding for thermoelectric power module. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018, **53(2)**: 147.
- [33] ROH M H, NISHIKAWA H, JUNG J P, *et al.* Transient liquid phase bonding for power semiconductor. *The Korean Microelectronics and Packaging Society*, 2017, **24(1)**: 27.
- [34] MITTAL J, LIN K L. Diffusion of Cu and interfacial reactions during reflow of Sn-8.5Zn-0.5Ag-0.01Al-0.1Ga alloy on Ni/Cu substrate. *Journal of Materials Research*, 2012, **27(8)**: 1142.
- [35] YU C C, SU P C, BAI S J, *et al.* Nickel-tin solid-liquid interdiffusion bonding. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2014, **15(1)**: 143.
- [36] HSU H H, HUANG Y T, HUANG S Y, *et al.* Evolution of the intermetallic compounds in Ni/Sn-2.5Ag/Ni microbumps for three-dimensional integrated circuits. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44(10)**: 3888.
- [37] SHIH W L, YANG T L, CHUANG H Y, *et al.* Inhibition of gold embrittlement in micro-joints for three-dimensional integrated circuits. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(11)**: 4262.
- [38] CAO Y H, NING W G, LUO L. Wafer-level package with simultaneous TSV connection and cavity hermetic sealing by solder bonding for MEMS device. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2009, **32(3)**: 125.
- [39] HANG C J, TIAN Y H, ZHANG R, *et al.* Phase transformation and grain orientation of Cu-Sn intermetallic compounds during low temperature bonding process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24(10)**: 3905.
- [40] YANG T L, AOKI T, MATSUMOTO K, *et al.* Full intermetallic joints for chip stacking by using thermal gradient bonding. *Acta Materialia*, 2016, **113**: 90.
- [41] FENG J Y, HANG C J, TIAN Y H, *et al.* Growth kinetics of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic compound in Cu-liquid Sn interfacial reaction enhanced by electric current. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 1175.
- [42] LIU B L, TIAN Y H, WANG C X, *et al.* Ultrafast formation of unidirectional and reliable Cu<sub>3</sub>Sn-based intermetallic joints assisted by electric current. *Intermetallics*, 2017, **80**: 26.
- [43] ZHAO H Y, LIU J H, LI Z L, *et al.* Non-interfacial growth of Cu<sub>3</sub>Sn in Cu/Sn/Cu joints during ultrasonic-assisted transient liquid phase soldering process. *Materials Letters*, 2017, **186**: 283.
- [44] ZHAO H Y, LIU J H, LI Z L, *et al.* A comparative study on the microstructure and mechanical properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and Cu<sub>3</sub>Sn joints formed by TLP soldering with/without the assistance of ultrasonic waves. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, **49(7)**: 2739.
- [45] CAIN S R, WILCOX J R, VENKATRAMAN R. A diffusional model for transient liquid phase bonding. *Acta Materialia*, 1997, **45(2)**: 701.
- [46] MARAUSKA S, CLAUS M, LISEC T, *et al.* Low temperature transient liquid phase bonding of Au/Sn and Cu/Sn electroplated material systems for MEMS wafer-level packaging. *Microsystem Technologies*, 2013, **19(8)**: 1119.
- [47] BOBZIN K, BAGCIVAN N, ZHAO L D, *et al.* Development of new transient liquid phase system Au-Sn-Au for microsystem technology. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, 2010, **5(4)**: 370.
- [48] TOLLEFSEN T A, LARSSON A, TAKLO M M V, *et al.* Au-Sn SLID bonding: a reliable HT interconnect and die attach technology. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, **44(2)**: 406.
- [49] RAUTIAINEN A, XU H, OSTERLUND E, *et al.* Microstructural characterization and mechanical performance of wafer-level SLID bonded Au-Sn and Cu-Sn seal rings for MEMS encapsulation. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44(11)**: 4533.
- [50] LIN W P, LEE C C. Fluxless bonding of bismuth telluride chips to Alumina using Ag-In system for high temperature thermoelectric devices. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, 2011, **1(9)**: 1311.
- [51] LI J F, AGYAKWA P A, JOHNSON C M. Kinetics of Ag<sub>3</sub>Sn

- growth in Ag-Sn-Ag system during transient liquid phase soldering process. *Acta Materialia*, 2010, **58(9)**: 3429.
- [52] GOLLAS B, ALBERING J H, SCHMUT K, *et al.* Thin layer in situ XRD of electrodeposited Ag/Sn and Ag/In for low temperature isothermal diffusion soldering. *Intermetallics*, 2008, **16(8)**: 962.
- [53] LIS A, LEINENBACH C. Effect of process and service conditions on TLP-bonded components with (Ag,Ni-)Sn interlayer combinations. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44(11)**: 4576.
- [54] SHAO H K, WU A P, BAO Y D, *et al.* Microstructure characterization and mechanical behavior for Ag<sub>3</sub>Sn joint produced by foil-based TLP bonding in air atmosphere. *Materials Science & Engineering A*, 2017, **680**: 221.
- [55] ZHANG W, RUYTHOOREN W. Study of the Au/In reaction for transient liquid-phase bonding and 3D chip stacking. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37(8)**: 1095.
- [56] YOON J W, LEE B S. Initial interfacial reactions of Ag/In/Ag and Au/In/Au joints during transient liquid phase bonding. *Microelectronic Engineering*, 2018, **201**: 6.
- [57] CHOI W K, PREMACHANDRAN C S, CHIEW O S, *et al.* Development of novel intermetallic joints using thin film indium-based solder by low temperature bonding technology for 3D IC stacking. 2009 IEEE 59th Electronic Components and Technology Conference, San Diego, CA, USA, 2009: 333–338.
- [58] LIN J C, HUANG L W, JANG G Y, *et al.* Solid-liquid interdiffusion bonding between In-coated silver thick films. *Thin Solid Films*, 2002, **410(1/2)**: 212.
- [59] LEE C K, YU A B, YAN L L, *et al.* Characterization of intermediate In/Ag layers of low temperature fluxless solder based wafer bonding for MEMS packaging. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, **154**: 85.
- [60] MOKHTARI O. A review: formation of voids in solder joint during the transient liquid phase bonding process-causes and solutions. *Microelectronics Reliability*, 2019, **98**: 95.
- [61] ZHANG W, YAO J J, ZHAN K, *et al.* Conductive adhesive research progress. *Science & Technology Review*, 2018, **36(10)**: 56.
- [62] LI Y, LU D, WONG C P. Electrical conductive adhesives with nanotechnologies. New York: Springer New York, NY, 2010.
- [63] LI S H. Gold conductive adhesive. *China Adhesives*, 1998(6): 33.
- [64] WANG Y H, HUANG A, XIE H, *et al.* Isotropical conductive adhesives with very-long silver nanowires as conductive fillers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28**: 10.
- [65] XIONG S H, YANG R C, WU D, *et al.* The effect of silver powder morphology and size on the performance of conductive adhesives. *Electronic Components & Materials*, 2005, **24(8)**: 14.
- [66] WAN C, WANG H Q, DU B, *et al.* The effect of silver powder morphology and surface treatment on the performance of conductive adhesives. *Electronics Process Technology*, 2011, **32(2)**: 72.
- [67] QIAO W Y, BAO H, LI X H, *et al.* Research on electrical conductive adhesives filled with mixed filler. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, **48**: 159.
- [68] WU H P, WU X J, GE M Y, *et al.* Effect analysis of filler sizes on percolation threshold of isotropical conductive adhesives. *Composites Science and Technology*, 2007, **67**: 1116.
- [69] YIM M J, LI Y, MOON K S, *et al.* Oxidation prevention and electrical property enhancement of copper-filled isotropically conductive adhesives. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36(10)**: 1342.
- [70] LIU Y X, WANG X D, GU Y X, *et al.* Development of copper powder-added conductive adhesive. *China Adhesives*, 2008, **17(11)**: 27.
- [71] PENG Y H, YANG C H, CHEN K T, *et al.* Study on synthesis of ultrafine Cu-Ag core-shell powders with high electrical conductivity. *Applied Surface Science*, 2012, **263**: 38.
- [72] HO L N, NISHIKAWA H, TAKEMOTO T. Effect of different copper fillers on the electrical resistivity of conductive adhesives. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2011, **22(5)**: 538.
- [73] FAN Y Q, GU Y W, XIA X Y. Preparation and properties of fibrous copper powder conductive filler. *Electronic Components & Materials*, 2014, **33(8)**: 25.
- [74] WANG J H, MIN H L. Research on nickel powder conductive acrylate pressure sensitive adhesive. *Insulating Materials*, 2006(5): 4.
- [75] PU N W, PENG Y Y, WANG P C, *et al.* Application of nitrogen-doped graphene nanosheets in electrically conductive adhesives. *Carbon*, 2014, **67(2)**: 449.
- [76] MARCQ F, DEMONT P, MONFRAIX P, *et al.* Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives. *Microelectronics Reliability*, 2011, **51(7)**: 1230.
- [77] YIM B S, KIM J M. Characteristics of isotropically conductive adhesive (ICA) filled with carbon nanotubes (CNTs) and low-melting-point alloy fillers. *Materials Transactions*, 2010, **51(12)**: 2329.
- [78] WU H P, WU X J, LIU J F, *et al.* Properties of carbon nanotube-filled isotropic conductive adhesives. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, **23(2)**: 9.
- [79] AMOLI B M, TRINIDAD J, HU A, *et al.* Highly electrically conductive adhesives using silver nanoparticle (Ag NP)-decorated graphene: the effect of NPs sintering on the electrical conductivity improvement. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, **26(1)**: 590.
- [80] MA M Z, MA H R, ZENG J F, *et al.* In situ hydrothermal synthesis of graphene-based nanosilver and its application in conductive adhesives. *Journal of Shihezi University (Natural Science)*, 2017, **35(1)**: 12.
- [81] SU Y, DAI Y Q, LIAO B, *et al.* Research progress of conductive filler for conductive adhesive. *China Adhesives*, 2018, **27(10)**: 52.
- [82] BEHNAM M A, HU A M, ZHOU N Y, *et al.* Recent progresses on hybrid micro-nano filler systems for electrically conductive adhesives (ECAs) applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26(7)**: 4730.
- [83] ZHANG W F. Pressureless sintering of micrometer silver pastes for electrical connections and their properties. Fuzhou: Master's Thesis, Fujian Normal University, 2019.
- [84] ZUO X. Preparation and performance study of high thermal conductive adhesive. *China Adhesives*, 2022, **31(10)**: 47.
- [85] ZHANG J G, LIANG M H, HU Q, *et al.* Cu@Ag nanoparticles doped micron-sized Ag plates for conductive adhesive with enhanced conductivity. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, **102(1)**: 102657.
- [86] YANG J L, DONG C C, LUO J. Advances in low-temperature sintering of nanosilver in novel power module packages. *Materials Reports*, 2019, **33(S2)**: 360.
- [87] SCHWARZBAUER H, KUHNERT R. Novel large area joining technique for improved power device performance. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1991, **27(1)**: 93.
- [88] HIROSHI N, TOMOAKI H, TADASHI T. Effects of joining conditions on joint strength of Cu/Cu joint using Cu nanoparticle paste. *The Open Surface Science Journal*, 2011, **3**: 60.
- [89] HERRING C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, 1950, **21(5)**: 4375.
- [90] PENG Y, MOU Y, LIU J X, *et al.* Fabrication of high-strength Cu-Cu joint by low-temperature sintering micron-nano Cu composite paste. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(11)**: 8456.
- [91] GAO Y, ZHANG H, LI W L, *et al.* Die bonding performance using bimodal Cu particle paste under different sintering atmospheres. *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46(7)**: 4575.
- [92] MASTUDA T, YAMAGIWA D, FURUSAWA H, *et al.* Reduction behavior of surface oxide on submicron copper particles for pressureless sintering under reducing atmosphere. *Journal of Electronic Materials*, 2021, **51(1)**: 1.
- [93] LI Y, QI T K, CHEN M, *et al.* Mixed ink of copper nanoparticles and copper formate complex with low sintering temperatures.

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27(11)**: 11432.
- [94] 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. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18(5)**: 679.
- [95] BHOGARAJU S K, CONTI F, KOTADIA H R, *et al.* Novel approach to copper sintering using surface enhanced brass micro flakes for microelectronics packaging. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **844**: 156043.
- [96] GAO Y, LI W L, CHEN C T, *et al.* Novel copper particle paste with self-reduction and self-protection characteristics for die attachment of power semiconductor under a nitrogen atmosphere. *Materials and Design*, 2018, **160**: 1265.
- [97] MOU Y, LIU J X, CHENG H, *et al.* Facile preparation of self-reducible Cu nanoparticle paste for low temperature Cu-Cu bonding. *JOM*, 2019, **71(9)**: 3076.
- [98] WANG X C, ZHANG Z Q, FENG Y Y, *et al.* Anti-oxidative copper nanoparticle paste for Cu-Cu bonding at low temperature in air. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **33(2)**: 817.
- [99] JANG S, SEO Y, CHOI J, *et al.* Sintering of inkjet printed copper nanoparticles for flexible electronics. *Scripta Materialia*, 2010, **62(5)**: 258.
- [100] XIANG D L, HIROSHI N. Improved joint strength with sintering bonding using microscale Cu particles by an oxidation-reduction process. IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, USA, 2016: 455–460.
- [101] 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. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42(6)**: 1260.
- [102] LI J L, XU Y, ZHAO X L, *et al.* Enhancement and mechanism of copper nanoparticle sintering in activated formic acid atmosphere at low temperature. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, **10(5)**: 054004.
- [103] LI J J, YU X, SHI T L, *et al.* Low-temperature and low-pressure Cu-Cu bonding by highly sinterable Cu nanoparticle paste. *Nanoscale Research Letters*, 2017, **12(1)**: 255.
- [104] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(48)**: 33289.
- [105] PA X, ZHOU J C, ZHANG J G, *et al.* Study on preparation and application of nano-copper powder for power semiconductor device packaging. China International Forum on Solid State Lighting & International Forum on Wide Bandgap Semiconductors China, Shenzhen, 2019: 54–58.
- [106] KOBAYASHI Y, SHIROCHI T, YASUDA Y, *et al.* A metal–metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2014, **3(2)**: 114.
- [107] LI J J, LIANG Q H, FAN T L, *et al.* Design of Cu nanoaggregates composed of ultra-small Cu nanoparticles for Cu-Cu thermocompression bonding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **772(2019)**: 793.
- [108] QI T K, WANG X C, YANG J F, *et al.* Rapid low temperature sintering in air of copper submicron particles with synergistic surface-activation and anti-oxidative protection. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30(13)**: 12669.
- [109] QI T K, ZHANG Z Q, LI Y, *et al.* A low temperature self-reducible copper hydroxide amino–alcohol complex catalyzed by formic acid for conductive copper films. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(42)**: 11320.
- [110] AKIHIRO Y, YOHEI T, INDRA W F. Synthesis of copper conductive film by low-temperature thermal decomposition of coppereamediol complexes under an air atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **148(1/2)**: 299.
- [111] KIM M I, LEE J H. Die attachment by extremely fast pressure-assisted sintering of 200 nm Cu particles. *Electronic Materials Letters*, 2021, **17(3)**: 286.
- [112] YANG Z, SADIE C S, MARK G, *et al.* High bond strength Cu joints fabricated by rapid and pressureless *in situ* reduction-sintering of Cu nanoparticles. *Materials Letters*, 2020, **276**: 128260.
- [113] DENG D Y, CHENG Y R, JIN Y X, *et al.* Antioxidative effect of lactic acid-stabilized copper nanoparticles prepared in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(45)**: 23989.
- [114] MOU Y, CHENG H, PENG Y, *et al.* Fabrication of reliable Cu-Cu joints by low temperature bonding isopropanol stabilized Cu nanoparticles in air. *Materials Letters*, 2018, **229**: 353.
- [115] MOU Y, PENG Y, ZHANG Y, *et al.* Cu-Cu bonding enhancement at low temperature by using carboxylic acid surface-modified Cu nanoparticles. *Materials Letters*, 2018, **227**: 179.
- [116] SUGIYAMA T, KANZAKI M, ARAKAWA R, *et al.* Low-temperature sintering of metallacyclic stabilized copper nanoparticles and adhesion enhancement of conductive copper film to a polyimide substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27(7)**: 7540.
- [117] GAO Y, LI W L, ZHANG H, *et al.* Size-controllable synthesis of bimodal Cu particles by polyol method and their application in die bonding for power devices. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2018, **8(12)**: 2190.
- [118] MOU Y, WANG H, PENG Y, *et al.* Enhanced heat dissipation of high-power light-emitting diodes by Cu nanoparticle paste. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, **40(6)**: 949.