



Doctoral Thesis

Sintering of Copper Nanoparticle Pastes for Microelectronic Packaging

Author(s):

Del Carro, Luca

Publication Date:

2018-12-13

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000320637> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 25581

Sintering of copper nanoparticle pastes for microelectronic packaging

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES OF ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Luca Del Carro

*Laurea magistrale in MATERIALS ENGINEERING AND
NANOTECHNOLOGY*

born on *07.04.1991*
citizen of Italy

accepted on the recommendation of
Prof. André Studart
Dr. Thomas Brunschwiler
Prof. Markus Niederberger
Dr. Lars Jeurgens

2018

Summary

Electrical interconnections are paramount components of microelectronic packages, being the link between the device and the external circuit. Accordingly, the performance of electronic systems is directly affected by the electrical, thermal and mechanical properties of the materials used in the interconnects. Conventional materials show limited electrical current handling and poor mechanical stability at high temperature, which constrains the applicable current density and requires thermal management with increased complexity. Pastes based on copper nanoparticles (Cu-NPs) can overcome these limitations, owing to Cu's superior electromigration resistance and high-temperature stability compared to standard solder alloys. In the present work, we report on the development of processes to fabricate pure Cu interconnects by sintering Cu nanoparticle pastes with the aim of overcoming the limits of state-of-the-art-interconnects used in flip-chip and power device packaging. In particular, we investigate three major topics: (i) the robustness of Cu interconnects formed by oven-sintering Cu paste, (ii) the fabrication of Cu interconnects by laser-sintering of Cu paste, and (iii) the role played by the organics in sintering the Cu paste.

In the oven-sintering route, flip-chip interconnects made of pure copper are formed following the "dip-based all-copper interconnect" approach, where the Cu pillars on the chip are first dip-coated with Cu paste, and then aligned and placed on the substrate's Cu pads. After that, the assembly is heated to 200°C in formic acid enriched nitrogen atmosphere in an oven. During this thermal step, the Cu paste is sintered, forming a rigid Cu joint that connects the Cu pillar and the pad. We demonstrate that the dip-transfer process is robust, independent of variations in the withdrawal velocity and copper pillar heights. Moreover, the scalability of the dip-based all-copper

interconnect approach to fine pillar diameters and pitches is shown, leading to the potential packaging of devices with high interconnect density beyond typical solder-based interconnect limits. Moreover, reductions of the sintering temperature and residual porosity of the Cu joint are achieved, resulting in improved mechanical and electrical performance of the interconnect. Finally, the compatibility of this technology with standard pad finishing layers is demonstrated, thus enabling its use on standard printed circuit boards.

The dip-based all-copper interconnect technology is further explored by developing a fast and formic-acid-free fabrication process, which exploits the laser-assisted sintering of Cu nanoparticle pastes. First, we study the sintering of thin films of Cu paste by irradiating a laser through the Si substrate. Herein, the effect of the input laser energy density on the processed Cu is investigated, observing that the sintering takes place only within a defined energy regime. Then, laser-assisted sintering is used for the first time to form dip-based all-copper interconnects. These interconnects are accomplished in air, reaching a maximal temperature below 400°C for only a few seconds. For these interconnects, a shear strength comparable to state-of-the-art dip-based all-copper interconnects is achieved. This novel approach allows a fast and localized heating of the assembly, potentially mitigating thermo-mechanical stresses caused by the sintering procedure.

Finally, Cu pastes based on amine-passivated Cu nanoparticles are demonstrated to be oxide-free after production, and thus can be sintered in inert atmosphere without applying reducing agents. This renders them attractive for bonding of power devices to substrates, where the package topology challenges the application of formic acid-enriched nitrogen and laser-assisted sintering. The mechanisms of sintering of these Cu pastes are studied in order to develop tailored paste formulations for the die attachment process. On the one hand, the sintering onset temperature of these pastes is determined by measuring *in situ* the electrical characteristics during sintering and

observed to be dependent only on the amine desorption temperature and nanoparticle size. On the other hand, the densification temperature is found to be proportional to the boiling temperature of the carrier solvent. For die areas larger than 25 mm², high-boiling-point solvents cannot be completely evaporated, thus locally hindering the sintering process. Therefore, paste formulations based on solvents with a low boiling point and high vapor pressure are preferred for attaching large dies. In this regard, we report the successful attachment of dies with an area of 100 mm² using a paste based on 1-nonanol.

Sommario

Le interconnessioni elettriche sono componenti fondamentali del packaging di dispositivi elettronici, costituendo il ponte primario fra il dispositivo e il circuito elettrico esterno. Le performance dell'intero sistema sono direttamente influenzate dalle proprietà elettriche, termiche e meccaniche dei materiali usati nelle interconnessioni. I materiali convenzionali hanno mostrato limitate capacità di sopportare alti flussi di corrente ed elevate temperature, riducendo così la densità di corrente applicabile e incrementando la complessità dei sistemi di dissipazione del calore. Paste fatte di nanoparticelle di rame possono superare questi limiti, avendo il rame resistenza all'elettromigrazione e stabilità termica superiori rispetto alle comuni leghe di saldatura. In questo lavoro, sviluppiamo dei processi per fabbricare interconnessioni di rame attraverso sintering di paste di rame, con lo scopo di superare i limiti delle convenzionali interconnessioni usate per il packaging flip-chip e di dispositivi di potenza. In particolare, investighiamo tre aspetti: (i) la stabilità del processo di formazione di interconnessioni di rame tramite sintering di paste di rame in forno, (ii) la fabbricazione di interconnessioni di rame tramite laser-sintering di pasta di rame, e (iii) il ruolo dei composti organici nel sintering della pasta di rame durante lo specifico processo di attaccamento di dispositivi di potenza.

Sinterizzando le nanoparticelle in forno, interconnessioni flip-chip fatte solo di rame possono essere formate con la tecnica "dip-based all-copper interconnect". Con questo approccio, la pasta di rame viene applicata esclusivamente sui terminali delle interconnessioni del chip, le quali poi vengono connesse con il substrato scaldando l'assemblato a 200°C in atmosfera contenente acido formico. Durante questo processo, le nanoparticelle sinterizzano, formando una solida giunzione di rame che connette i terminali del chip a quelli del

substrato. In questo lavoro, dimostriamo che il processo di dip-transfer è stabile, e non viene alterato né da variazioni nella velocità di dipping né da differenze nell'altezza dei terminali. Inoltre, dimostriamo che questo metodo può essere usato anche con interconnessioni molto piccole e vicine, permettendo quindi di collegare dispositivi con alta densità di terminali elettrici. Dopodiché, riportiamo una diminuzione sia della temperatura di sintering che della porosità residua nel giunto di rame, le quali portano ad un miglioramento delle performance elettriche e meccaniche dell'interconnessione. Infine, dimostriamo la compatibilità di questa tecnologia con finiture superficiali standard, rendendola così compatibile con substrati printed circuit board.

Successivamente, esploriamo ulteriormente la tecnologia "dip-based all-copper interconnect" sviluppando un processo di fabbricazione rapido e senza acido formico, dove la pasta di rame viene sinterizzata tramite radiazione di luce laser. Prima, studiamo il sintering di film sottili di pasta di rame tramite irradiazione di un laser attraverso il substrato di silicio. Qui investighiamo l'effetto che l'energia irradiata ha sulla pasta di rame, osservando che il sintering avviene solo se l'energia applicata rientra all'interno di un regime di valori specifico. In seguito, tramite laser-sintering fabbrichiamo per la prima volta dip-based all-copper interconnects. Queste interconnessioni vengono formate in aria, raggiungendo una temperatura massima inferiore ai 400°C per soli pochi secondi. Inoltre, le interconnessioni formate mostrano una resistenza meccanica di taglio simile alle dip-based all-copper interconnects formate tramite sintering in forno. Questo nuovo approccio permette di scaldare in modo rapido e localizzato, mitigando quindi gli stress termo-meccanici causati dal processo di sintering.

Infine, dimostriamo che nanoparticelle di rame passivate con ammine possono essere usate per creare paste di rame prive di ossido, che quindi possono essere sinterizzate senza bisogno di agenti riducenti.

Questa particolarità le rende molto interessanti per la connessione di dispositivi di potenza ai rispettivi substrati, dove la topologia del sistema limita la penetrazione dell'acido formico e il sintering assistito da laser. Qui, studiamo i meccanismi di sintering di queste paste di rame, con lo scopo di sviluppare formulazioni dedicate per il processo di attaccamento di larghi dispositivi di potenza. La temperatura d'iniziazione del sintering è determinata tramite misure *in situ* della caratteristica elettrica durante il sintering stesso, e osservata essere dipendente solo dalla temperatura alla quale le ammine desorbono dalla superficie delle nanoparticelle. D'altra parte, la temperatura di densificazione del sinterizzato è osservata essere proporzionale alla temperatura d'ebollizione del solvente usato. Per dispositivi più larghi di 25 mm², solventi con alto punto d'ebollizione non vengono completamente evaporati dal centro del dispositivo, impedendo la densificazione di queste aree. Di conseguenza, paste di rame formulate con solventi con basso punto d'ebollizione e alta pressione di vapore sono preferiti per l'attaccamento di larghi dispositivi. A questo riguardo, proviamo che dispositivi con area di 100 mm² possono essere attaccati uniformemente usando una pasta contenente 1-nonanolo.