

МАКЕЕВ С. Ю., КЯШКИН В. М., НИЩЕВ К. Н., НОВОПОЛЬЦЕВ М. И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПРИ СПЕКАНИИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ПАСТ¹**

Аннотация. Исследованы изменения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), величины микродеформаций и удельной электропроводности слоев серебряносодержащих паст двух марок, спеченных при давлении 10 кПа и температуре 250°C (0,42 T_{пл}). Показано, что электропроводность спеченных слоев возрастает с увеличением размеров ОКР. В качестве возможных причин данных изменений называются уменьшение концентрации дефектов и увеличение площади межчастичных контактных площадок, происходящие при возврате и первичной рекристаллизации.

Ключевые слова: серебряносодержащая паста, размеры ОКР, микродеформация, удельная электропроводность, дефект структуры, перколяционные эффекты.

MAKEEV S. YU., KYASHKIN V. M., NISHCHEV K. N., NOVOPOLTSEV M. I.

**A STUDY OF STRUCTURAL CHANGES
OF SILVER-CONTAINING PASTE DURING SINTERING**

Abstract. The authors study the changes of the mean size of coherent scattering regions (CSR) and the values of microdeformations conductivity layers of silver pastes of two brands sintered at the pressure of 10 psi and the temperature of 250°C (0.42 T_m). It is demonstrated that the electrical conductivity of the sintered layers increases with the size CSR. The possible reasons for these changes are the decrease in concentration of defects and the increase of interparticle contact areas, occurring at return and primary recrystallization.

Keywords: silver-containing paste, CSR size, microdeformation, conductivity, structural defect, percolation effects.

При изготовлении силовых полупроводниковых приборов большое значение имеет качество соединения полупроводникового элемента с термокомпенсатором, которое должно обеспечивать надежный электрический и тепловой контакт указанных элементов конструкции прибора, иметь достаточно большие значения собственной электропроводности

¹ Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П. Огарева» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по договору № 02. G25.31.0051 в рамках реализации Постановления Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства».

и теплопроводности и, в то же время сохранять указанные свойства в условиях переменных термических и механических нагрузок. Одна из перспективных технологий соединения элементов СПП основана на применении в качестве материала соединительного элемента специальных серебросодержащих паст. Обычно в состав таких паст входят органическое связующее и металлический мелкодисперсный наполнитель (частицы серебра). Технология соединения при этом предполагает обеспечение прижимного давления до 20 МПа при температуре до 300°C, обеспечивающей спекание частиц наполнителя. Таким образом, процесс соединения элементов СПП является относительно низкотемпературным, что снижает вероятность возникновения напряжений концентрационного и термического происхождения в полупроводнике. В то же время, в зависимости от марки используемого наполнителя оптимальные значения давления и температуры спекания могут изменяться. Поскольку электропроводность является структурно-чувствительным свойством материалов, возникает необходимость исследования изменений структуры в процессе спекания.

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа проведено сравнительное исследование структурных изменений в образцах спеченных слоев серебросодержащих паст №43 и №16 производства компании Hereus, полученных при одинаковых условиях спекания (давление – 10 кПа, температура – 250°C). Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean PANalytical в излучении медного анода с никелевым фильтром. Обработка данных производилась с использованием прикладной программы HighScore Plus, входящей в состав программного обеспечения прибора, и базы дифракционных данных PDF-2.

Качественный фазовый анализ показал соответствие структур паст и образца серебра из базы данных. Процедура полнопрофильного анализа позволила определить удовлетворительное соответствие полученных значений параметра ГЦК – ячейки (а), определенных для серебра, входящего в состав пасты и эталона (0.40852 ± 0.00002 и 0.40862 нм, соответственно). Значения параметра ячейки исходных порошков серебра, входящих в состав указанных паст, были равны $0,4085$ нм, т.е. идентичными параметру ячейки для пасты.

На рис.1 приведено изображение дифракционной линии 111 рентгенограмм порошка серебра, полученного путем удаления связующего из серебросодержащей пасты № 43 (а), и изображения той же линии для слоев, полученных спеканием паст марки № 43 (б) и марки № 16 (в). Из рисунка отчетливо видно, что ширина линии 111 уменьшается в последовательности «порошок – паста 43 – паста 16».

По уширению дифракционных линий по стандартным методикам были определены средние размеры областей когерентного рассеяния (D) и значения микродеформаций (ϵ) (табл.1).

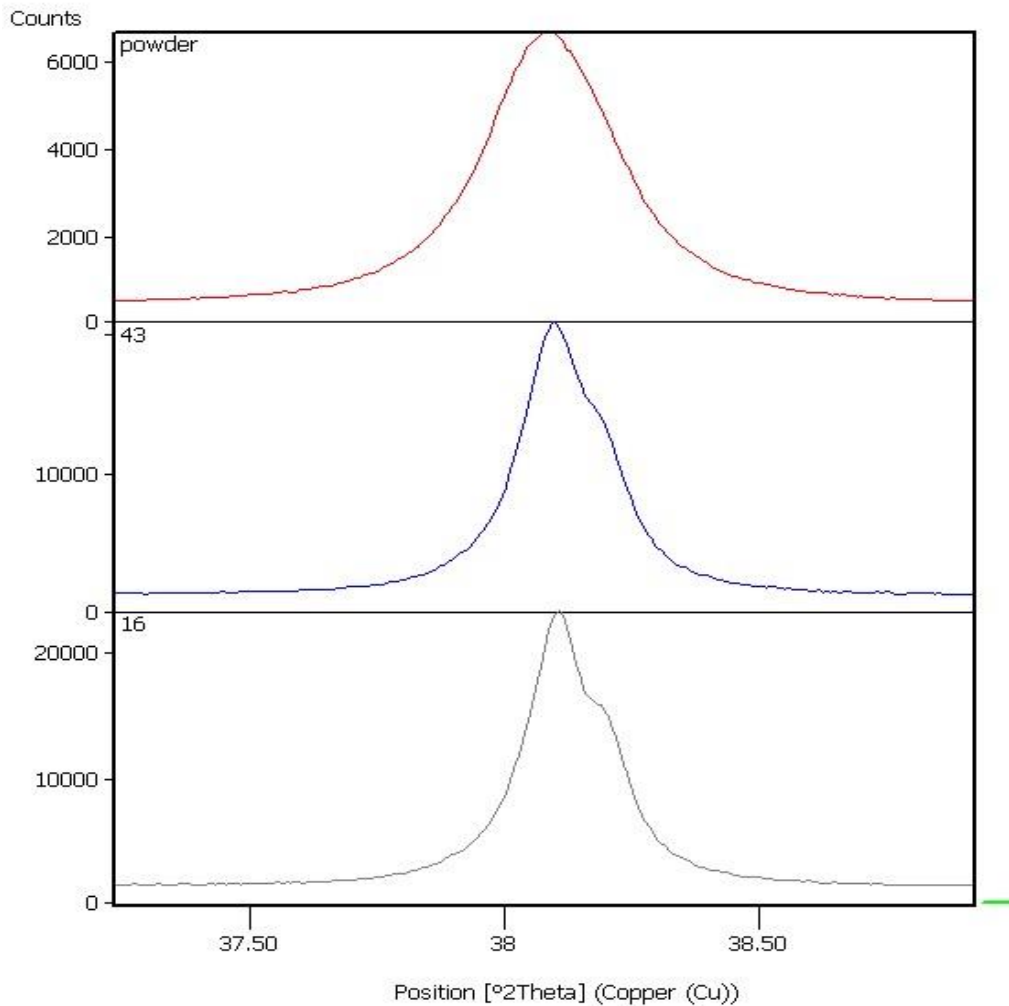


Рис. 1. Дифракционные линии 111 рентгенограмм исходного порошка серебра и спеченных паст.

Таблица 1

Наполнитель пасты (порошок Ag)		Паста № 43		Паста № 16	
D, нм	ϵ , %	D, нм	ϵ , %	D, нм	ϵ , %
32,0±3,1	0,3±0,01	57,5±3,1	0,06±0,01	75,7±3,1	0,06±0,01

Оценки погрешности определения измеряемых величин были сделаны на основе 8 измерений одного из образцов с его переустановкой и, таким образом включали в себя инструментальные погрешности прибора, погрешности, обусловленные изменением положения образца, и погрешности обработки рентгенограмм.

Из полученных результатов следует, что при спекании серебрясодержащих паст наблюдаются увеличение размеров ОКР и уменьшение относительной деформации кристаллической решетки серебра по сравнению со значениями этих параметров в исходных порошках. Причем, если величина остаточных микродеформаций в пастах разных марок уменьшается до одинакового значения, то размеры ОКР увеличиваются в разной степени.

Следует отметить, что при анализе профилей дифракционных линий не было обнаружено признаков, характерных для наличия деформационных (111) и двойниковых дефектов упаковки и кристаллографически ориентированных искажений решетки, приводящих к закономерным смещениям и изменению асимметрии дифракционных линий. Следовательно, наблюдаемые изменения структуры обусловлены перераспределением дефектов структуры типа вакансий, примесных атомов и дислокаций.

Учитывая, что температура плавления серебра составляет $961,8^{\circ}\text{C}$, увеличение размеров ОКР могут быть обусловлены явлениями отдыха и рекристаллизации [1]. Процессы отдыха требуют малой энергии активации, начинаются при температурах порядка $0,01$ Тпл (в нашем случае $0,42$ Тпл) и связаны с уменьшением концентрации точечных дефектов, обусловленным в частности аннигиляцией на дислокациях и аннигиляцией дислокационных диполей. При этом существенного изменения размеров зерен, как областей, разделенных большеугловыми границами, не происходит, но может формироваться ячеистая структура с малоугловыми границами (разориентация до $1-2^{\circ}\text{C}$). Следующие стадии совершенствования структуры – полигонизация (увеличение разориентации субзерен) и рекристаллизация (зарождение и рост зерен) связаны, соответственно, с переползанием дислокаций и образованием большеугловых границ.

Уменьшение ширины рентгеновских дифракционных линий при низкотемпературном отжиге нанокристаллического кобальта наблюдали авторы [2]. Авторы указывают, что средний размер зерен в диапазоне температур $0-290^{\circ}\text{C}$ изменялся незначительно, хотя из приведенного ими же графика зависимости ширины дифракционной линии (002) от температуры следует, что ширина в этом температурном диапазоне изменяется примерно в 2 раза. При 290°C скорость процесса резко увеличивалась, что авторы связывают с началом рекристаллизации и подтверждают результатами просвечивающей электронной микроскопии. Аномальный рост зерен при низкотемпературной ($0-100^{\circ}\text{C}$) рекристаллизации сильнодеформированных никеля и меди наблюдали авторы [3; 4].

Уменьшение искажений структуры, обусловленных ее дефектами должно влиять в частности на такую характеристику, как электропроводность. Причем изменение величины зерен влияет на электропроводность, но не резко. Увеличение размеров зерен технического железа от 50 до 150 мкм увеличивает электропроводность только на 1% [1]. А в меди, алюминии и серебре после низкотемпературной деформации и отжига при 20°C деформационный прирост сопротивления уменьшается в 3 раза. Диапазон энергий активации составляет 0,2–0,4 эв. Процесс связан с уменьшением концентрации точечных дефектов, обусловленным, в частности, аннигиляцией на дислокациях и аннигиляцией дислокационных диполей. Следовательно, определяющим является влияние субструктуры зерен и концентрации дефектов в них. Проведенные нами съемки образцов с использованием двухкоординатного детектора и сканирования поверхности образца показали отсутствие отдельных рефлексов на большеугловых дифракционных линиях (рис.2., К-дублет 224).



Рис 2. Фрагмент дифракционного кольца 224 (дублет $K_{a1} a_2$), полученного от образца спеченного слоя СП 16.

Следовательно, крупные зерна с совершенной структурой в образцах спеченной пасты не были сформированы.

Результаты измерения удельной электропроводности спеченных слоев, выполненных четырехзондовым методом на сериях серебрясодержащих паст № 43 и № 16, приведены в таблице 2.

Таблица 2

	Паста № 43	Паста № 16	Литое серебро
$\sigma, 10^6 \text{ См/м}$	$22,4 \pm 0,8$	$37,8 \pm 1,4$	62,5

Из сравнения полученных результатов видно, что электропроводность спеченных слоев паст возрастает с увеличением размеров ОКР.

Причиной этих изменений размеров ОКР, могли быть явления возврата и первичной рекристаллизации. В то же время, различие значений удельной электропроводности паст

после спекания может быть обусловлено не только различием концентрации дефектов в них, но и перколяционными эффектами, обусловленными объемной конфигурацией и площадью межчастичных контактных площадок, т.е. качеством спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 508 с.
2. Альмухаметов Р. Ф., Габдрахманова Л. А., Шарипов И. З. и др. Исследование релаксационных процессов в нанокристаллическом кобальте, полученном методом интенсивной пластической деформации // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – Вып. 2. – С. 224–229.
3. Смирнова Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. П. и др. Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди // ФММ. – 1986. – Т. 62. – № 3. – С. 562–570.
4. Конькова Т. Н., Миронов С. Ю., Корзников А. В. Аномальный рост зерен в криогенно-деформированной меди // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 29–37.