

УДК 621.7:620.3

С. А. Жданок¹, В. Л. Ланин², В. А. Емельянов³, А. В. Крауклис¹**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ВВЕДЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАЯЛЬНЫЕ ПАСТЫ**

Достигнуто повышение прочности паяных соединений, полученных оплавлением паяльных паст на основе бессвинцовых припоев, путем введения в их состав углеродных нанотрубок с использованием ультразвуковых колебаний. Исследовано влияние содержания углеродных нанотрубок в пасте на механические свойства паяных соединений и паяемость покрытий электронных компонентов.

Ключевые слова: паяльные пасты, углеродные нанотрубки, прочность соединений, ультразвуковые колебания.

Введение. Паяльные пасты, представляющие собой однородную смесь частиц припоя с флюсом и гелеобразователями, являются основным материалом для различных видов пайки оплавлением (инфракрасной, парогазовой, конвекционной, лазерной) электронных модулей. В технологии поверхностного монтажа электронных модулей паяльная паста служит не только паяльным материалом, но и технологическим клеем, что позволяет исключить операцию нанесения клея с его последующим отверждением. Нанесение паяльной пасты с помощью трафарета или путем дозирования обеспечивает повторяемость объема припоя на контактных площадках и снижает вероятность образования перемычек припоя при пайке компонентов с малым шагом выводов [1].

Наноразмерные частицы используются в процессах получения модифицированных полимерных композитов, в космических технологиях и в других областях науки и техники. Углеродные нанотрубки (УНТ) могут состоять из десятков и сотен концентрических углеродных оболочек с разделением до 0.34 нм и обладают уникальным набором свойств, поскольку они в 50–100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность [2]. Модуль Юнга нанотрубок в два раза больше, чем модуль Юнга обычных углеродных волокон. Углеродные нанотрубки не только прочные, но и гибкие, поскольку перестраиваются под действием механических напряжений. Однако реализация их уникальных свойств возможна при переходе от индивидуальных нанотрубок к макроскопическим объектам на их основе. Нанотрубки могут быть металлическими или полупроводниковыми в зависимости от их структурных параметров, что позволяет использовать нанотрубки в качестве активных элементов в электронных устройствах, включая полевые и одноэлектронные транзисторы, выпрямительные и шумовые диоды [3].

Наноструктурированные материалы обладают иными физическими свойствами, чем материалы большего объема. При переходе границы в 100 нм материал может менять свои физические свойства. Известным эффектом является снижение температуры плавления материала. В процессе пайки при пониженной температуре снижается температурное воздействие на электронные компоненты, а после оплавления паяные соединения приобретают большую стабильность свойств и повышенное сопротивление ползучести [4].

При использовании УНТ возникает ряд коллоидно-химических проблем, поскольку большая часть наноструктурированных частиц агломерирована, что требует разработки методов их диспергирования и введения в композиции различного назначения. Эффективным способом диспергирования УНТ в жидких средах является использование ультразвуковых (УЗ) колебаний, под действием которых в результате кавитационных процессов и мелкомасштабных микропотоков ослабляются силы адгезии между УНТ. Диспергирование

¹ООО "Передовые исследования и технологии". Беларусь, 223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, 1; ²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. 220013, г. Минск, ул. П. Бровки 6; ³ОАО "ИНТЕГРАЛ". Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Казинца 121А; э-почта: vlanin@bsuir.by. Поступила 12.01.2022.

УНТ в жидких средах проводят с помощью ультразвука частотой 40–44 кГц и мощностью 60 Вт в течение 10–30 мин. В качестве жидких сред используются водные растворы поверхностно-активных веществ. Начальная концентрация дисперсной фазы в суспензиях может варьироваться от 0.01 до 0.5% по массе [5].

Модифицированные паяльные пасты и припои с УНТ проверяются на прочность сформированных паяных соединений и на растекание припоя по контактными поверхностям. Добавление УНТ в легкоплавкие бессвинцовые припои на основе олова улучшает паяемость и структуру припоя, подавляет рост интерметаллических соединений и увеличивает механическую прочность паяных соединений. При оптимальной концентрации УНТ (0.075%) прочность соединений с припоем Sn–Cu увеличивается в 1.4 раза и достигает 25.1 МПа [6].

Влияние наноструктурированных добавок на свойства композиционных материалов во многом зависит от морфологии вводимых частиц и характера их взаимодействия с материалом паяльной пасты. На каждом этапе приготовления конечного продукта для поддержания равномерности распределения его компонентов необходимо обеспечить стабильность дисперсной системы, содержащей частицы наноструктурированного материала, введенные в состав композита.

Целью настоящей работы является модификация структуры паяльных паст на основе бессвинцовых припоев за счет введения в них УНТ с помощью ультразвуковых колебаний и их последующего диспергирования и функционализации. Исследовано влияние введения УНТ в такие пасты на механические свойства полученных с их использованием паяных соединений и паяемость покрытий электронных компонентов.

Методика исследований. В экспериментах использовалась бессвинцовая паста Lead Free Solder Koki (Korea CO., LTD) при температуре 217°C. Углеродный наноматериал "Арт-нано" (ТУ ВУ 690654033.001-2011), произведенный на ООО "Передовые исследования и технологии" (г. Минск) по технологии пиролизного разложения сжиженного газа, вводился в паяльную пасту в качестве модифицирующей добавки. Этот материал представлял собой смесь углеродных нанотрубок со средним диаметром 30–40 нм и длиной 0.5–1.5 мкм. Перед введением в пасту УНТ материал подвергался комплексной переработке в шаровой мельнице, центрифугированию и функционализации. Сначала в течение 40 мин УНТ-порошок гомогенизировали в шаровой мельнице SH-BALL 700 и затем подвергали химической обработке для удаления примесей металлов и образования необходимых функциональных групп. Для этого УНТ-порошок последовательно обрабатывали соляной кислотой, смесью серной и азотной кислот и уксусной кислотой. Для приготовления суспензии рассчитанное количество функционально подготовленного УНТ-порошка смешивали с растворителем и подвергали ультразвуковой обработке в диспергаторе Hielsher up200ht в течение 2 мин. На рис. 1 показаны фотографии обработанного УНТ материала и паяльной пасты с ним, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

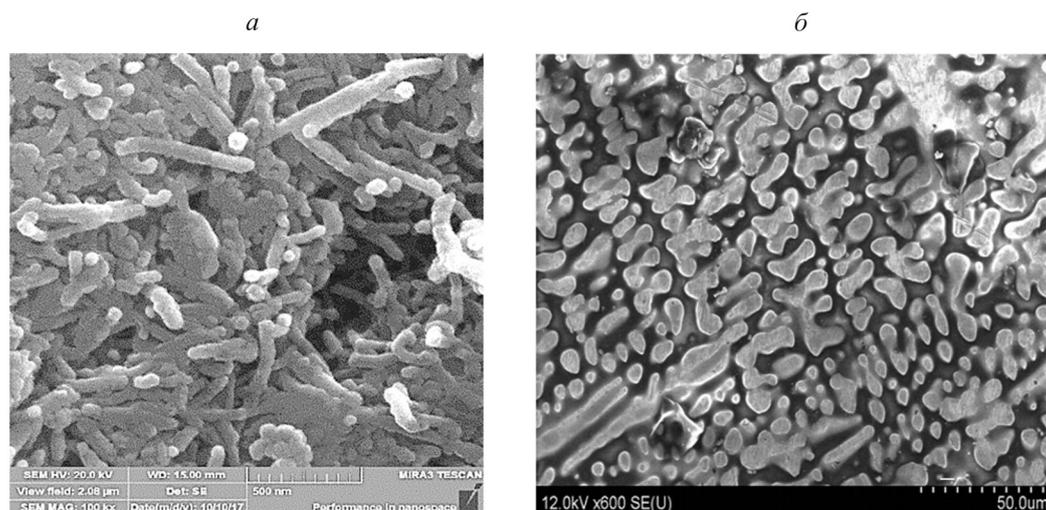


Рис. 1. СЭМ фотографии углеродного материала (а) и паяльной пасты с УНТ (б)

В экспериментах использовались суспензии двух типов. Одна суспензия (полидисперсная) была получена путем ультразвуковой обработкой УНТ-порошка в растворителе, а другая (монодисперсная) — путем центрифугирования, разбавления и повторной ультразвуковой обработки полидисперсной суспензии. Центрифугирование проводили на центрифуге РМ 6000 при ускорении 3000g в течение 3 мин. Дисперсный состав материала анализировали на лазерном измерителе диаметров частиц ANALIZETTE-22. Полученные дисперсионные диаграммы показаны на рис. 2. После получения суспензии ее смешивали с гель-флюсом и добавляли в паяльную пасту с последующим перемешиванием до получения однородной композиции.

Для испытания различных составов модифицированной пасты были выполнены паяные соединения внахлест с использованием высокочастотного (ВЧ) нагрева при температуре пайки $240 \pm 5^\circ\text{C}$. Преимуществами ВЧ-нагрева по сравнению с другими видами нагрева является селективность по скин-эффекту, высокая плотность энергии, обработка в любой среде, включая вакуум или инертный газ, высокая экологическая чистота и улучшение растекания припоя за счет электродинамических сил, что повышает качество паяных соединений. Новым направлением в технике индукционного нагрева является использование магнитопровода с воздушным зазором, в котором размещаются паяемые детали. Существенным отличием от обычных индукторов является наличие ферритового магнитопровода, который позволяет сконцентрировать электромагнитное поле индуктора в рабочем зазоре, где детали нагреваются. Использование магнитопровода для концентрирования электромагнитной энергии в области зазора позволяет повысить эффективность его нагрева [7].

Индукционное устройство для формирования контактных соединений легкоплавкими припоями содержало П-образный магнитопровод из феррита марки 600 НН с незамкнутой магнитной цепью и две обмотки. Индуцирующая обмотка подключалась к ВЧ генератору 1 (рис. 3). Параметры ВЧ-напряжения контролировали вольтметром В7-73/1 и частотомером ЧЗ-67. Температуру в рабочей зоне измеряли с помощью хромель-копелевой термопары, прикрепленной к детали 4 и цифрового измерителя температуры 5. Напряженность магнитного поля в зазоре магнитопровода 2 оценивали по величине электродвижущей силы в измерительной рамке вольтметром типа В7-73/1. Для изменения магнитной проницаемости сердечника в дополнительную обмотку подавали постоянный или переменный ток подмагничивания величиной 1–5 А от источника 3.

Для испытаний модифицированных составов паст были выполнены паяные соединения внахлест типа IV в соответствии с ГОСТ 82280-90 при температуре пайки $240 \pm 5^\circ\text{C}$ (рис. 4). Образцы из латунной ленты Л62 толщиной 0.7 мм паяли высокочастотным нагревом на частоте 66 кГц в течение 70 с. Температурный профиль индукционной пайки показан на рис. 5. Прочность паяных соединений на сдвиг контролировали с помощью настольной машины для испытаний на сдвиг с регистрацией кривой нагрузки на дисплее компьютера.

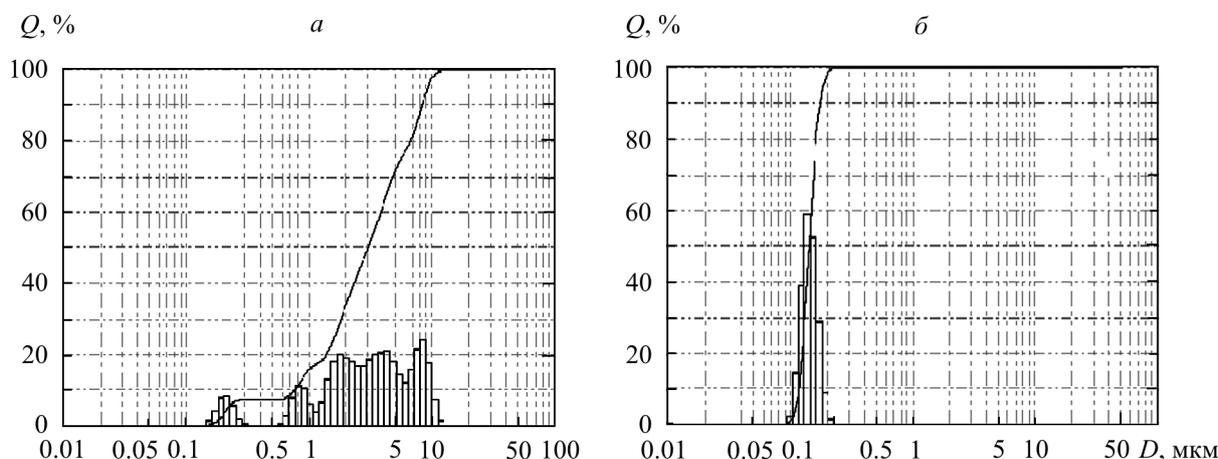


Рис. 2. Распределения частиц в полидисперсной (а) и монодисперсной (б) пастах по размерам

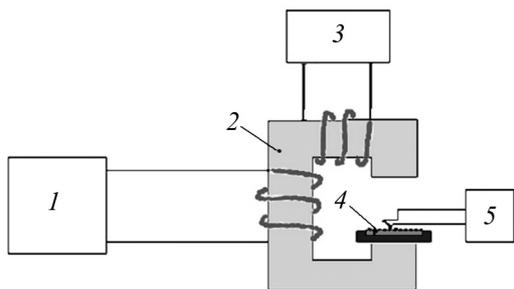


Рис. 3. Схема индукционного нагрева в зазоре магнитопровода: 1 — генератор; 2 — магнитопровод; 3 — источник тока; 4 — детали; 5 — измеритель температуры

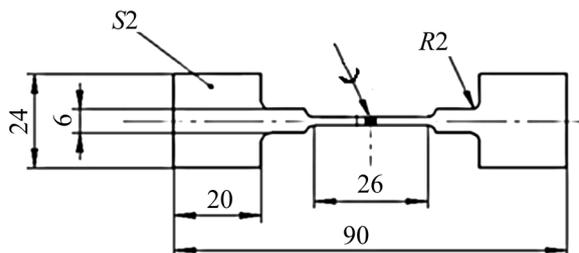


Рис. 4. Конструкция образцов для испытаний паяных соединений на прочность

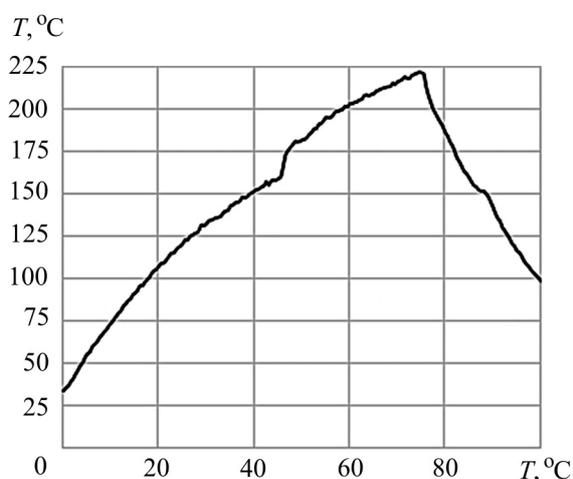


Рис. 5. Термопрофиль индукционной пайки

Испытания на растекание припоя проводили на поверхностях образцов из меди с серебряным покрытием толщиной 6 мкм при температуре 245 °C с использованием пасты массой 250 мг. Коэффициент растекания припоя определяли по высотам капли припоя до и после растекания и по соотношению этих высот оценивали паяемость [8]:

$$K = \frac{H_0 - H_p}{H_0} = 1 - \frac{H_p}{H_0}, \quad (1)$$

где H_p — высота капли припоя после растекания и H_0 — высота "лежащей" капли припоя до растекания, которая находится из условий несмачивания поверхности:

$$H_0 = \sqrt{\frac{2\sigma_{1,2}(1 - \cos \theta)}{\rho g}}. \quad (2)$$

Обсуждение результатов. Зависимость усилия на сдвиг от движения захвата образца показана на рис. 6. Экспериментальные данные по прочности паяных соединений представлены в табл. 1. Из рис. 6 видно, что при небольшом перемещении захвата (до 40 мм) происходит быстрое увеличение усилия, которое для обычной пасты составляет 700 Н, а для пасты, модифицированной УНТ — 2200 Н. Для определения прочности на сдвиг паяного соединения полученное усилие его разрыва было отнесено к площади соединения в точке разрыва. С увеличением процентного содержания УНТ в паяльной пасте до 0.03% сопротивление сдвигу увеличивалось. При дальнейшем увеличении процентного содержания УНТ в пасте прочность паяного соединения не изменялась. Возможно, при таком содержании УНТ в пасте требуются другие параметры пайки оплавлением.

Данные по усилию сдвига паяных соединений, полученных с использованием полидисперсных и монодисперсных суспензий, в зависимости от содержания в них УНТ, представлены на рис. 7. При содержании в полидисперсной пасте до 0.02% УНТ прочность паяных соединений достигала 40.55 МПа, что в 1.2 раза выше, чем в случае использования пасты без УНТ.

Результаты оценки паяемости серебряных покрытий пастами с УНТ с использованием спиртоканифольных флюсов ФКТ и СКФ с содержанием канифоли до 40%, рекомендуемых для пайки электронных компонентов, приведены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные данные по прочности паяных соединений на сдвиг

C , УНТ мас.%	S , мм ²	F , Н	P , МПа
–	20.0	720	36,0
0.01	13.0	530.0	40,7
0.02	13.0	580.0	44,6
0.03	13.0	600.0	46,2
0.03	13.0	620.0	47,7
0.05	13.0	523.3	40,2

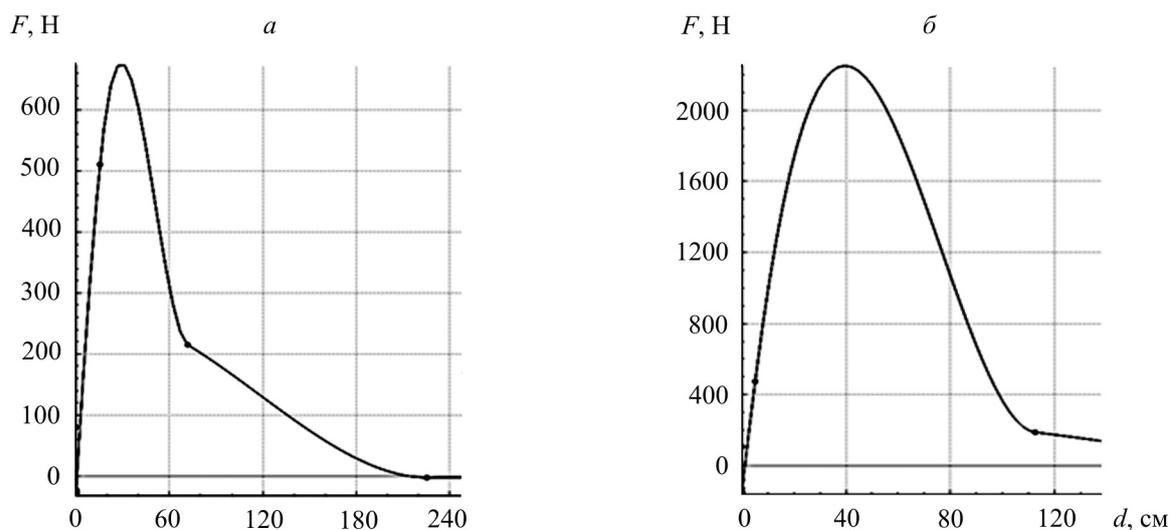


Рис. 6. Зависимости усилия на сдвиг паяного соединения образца из латуни толщиной 0.7 мм без УНТ (а) и с 0.03% УНТ (б) от перемещения захвата

Рис. 7. Усилие сдвига паяных соединений, полученных с использованием монодисперсных (1) и полидисперсных суспензий (2), в зависимости от содержания в них УНТ

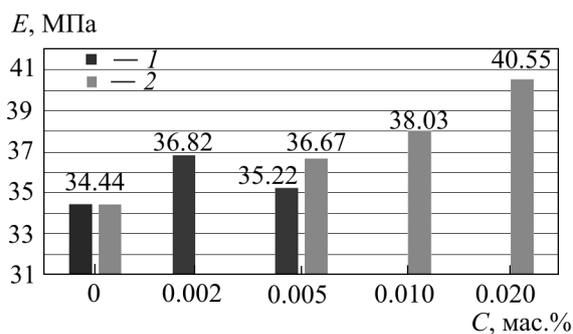


Таблица 2. Экспериментальные данные по растекаемости паст с УНТ

Флюс	УНТ	H , мкм	K , %	Паяемость
–	–	1040	74.0	Удовлетворительная
ФКТ	–	1005	74.9	Удовлетворительная
СКФ	0.01%	1015	74.6	Удовлетворительная
СКФ	0.02%	818	79.5	Удовлетворительная
СКФ	0,03%	763	80,9	Хорошая

Заключение. Механическая прочность паяных соединений, полученных с использованием бессвинцовых паяльных паст Lead Free Solder КОКИ Korea CO и LTD, модифицированных УНТ, выше в 1.2–1.4 раза по сравнению с аналогичными паяными соединениями, полученными с использованием немодифицированных паст, и достигает максимального значения 47.7 МПа при содержании УНТ 0.03%. Растекаемость припоя при оплавлении модифицированных паст по серебряным покрытиям также улучшенная, но в меньшей степени. При содержании УНТ 0.01, 0.02 и 0.03% в пасте растекаемость припоя улучшается на 0.6, 5.5 и 6.9% соответственно. Таким образом, введение УНТ в паяльные пасты в оптимальном количестве позволяет улучшить характеристики бессвинцовых припоев.

Обозначения

C — содержание УНТ в пасте, мас.%; D — диаметр частицы, мкм; d — перемещение захвата при сдвиге паяного соединения, см; E — напряжение сдвига, МПа; F — усилие сдвига, Н; g — ускорение свободного падения, м/с²; H — высота капли, мкм; K — коэффициент растекания; P — прочность соединения; Q, q — соотношение частиц определенного размера в пасте; S — площадь паяного соединения, мм²; T — температура, °С; ρ — плотность припоя, кг/м³; σ — поверхностное натяжение на границе припой–металлическая поверхность, н/м. Индексы: r — растекание.

Литература

1. Ли Нинг-Ченг. *Технология пайки оплавлением, поиск и устранение дефектов: поверхностный монтаж, BGA-, CSP- и Flip-Chip-технологии*. Москва: Технологии, 2006.
2. Роров V. N. Carbon nanotubes: Properties and applications. *Mater. Sci. Eng.; R. Reports*. 2004. Vol. 43, No. 3. Pp. 61–102.
3. Сухно И. В., Бузько В. Ю. *Углеродные нанотрубки. Ч. 1. Высокотехнологические применения*. Краснодар: КубГУ, 2008.
4. Новиков А. Применение наноструктурированных материалов в технологии соединений. *Технологии в электронной промышленности*. 2012. № 5. С. 65–67.
5. Гатауллин А. Р., Французова М. С., Богданова С. А., Галяметдинов Ю. Г. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок и фуллеренов C₆₀ в воде и в водных растворах ПАВ. *Вестн. Казанского технол. ун-та*. 2011. № 10. С. 54–57.
6. Xu Kai-kai, Zhang L., Sun L., Jiang N., Zhao M., and Xiohg M.-Y. The Influence of carbon nanotubes on the properties of Sn solder. *Mater. Trans.*, 2020. Vol. 61, No. 4. Pp. 718–722.
7. Ланин В., Сергачев И. Экономичный индукционный нагрев для пайки в зазоре магнитопровода. *Технологии в электронной промышленности*. 2017. № 8. С. 48–52.
8. Ланин В., Пашук И., Баранников Ю. Оценка паяемости гальванических покрытий электронных компонентов и деталей. *Производство электроники*. 2015. № 4. С. 114–119.