

6. Luo, Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Yu-Ran Luo CRC Press. 2007. - 1687 p.
7. Pedley, J.B. Thermochemical data of organic compounds / J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby. 2nd ed. London; New York: Chapman and Hall, 1986. P. 87-232.
8. Ковалевский, А.А. Термодинамический анализ основных реакций в системе кремний-титан при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Ковалевский А.А., Комар О.М. // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2015. – Т.20, №2. – С. 46–51.
9. Киреев, В.А. Методы термодинамических расчетов / Киреев В.А. – М.:Химия, 1976. – 586 с.
10. Strogova, A. S. Thermodynamic Analysis of Main Reactions in the Silicon-Titanium System During Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Strogova A. S., Kovalevskii A. A., Komar O. M. // AASCIT Journal of Materials – 2015. – V.1. №4. – P. 123-127
11. Исследование закономерностей преобразования углей в графеноподобный материал /К.А. Корзун [и др.] // Журнал Известия Академии наук Республики Таджикистан Отделение Физико-математических, химических, геологических и технических наук - 2017, № 1(166), с. 76–83

МОДИФИКАЦИЯ ПРИПОЕВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННЫХ МОДУЛЯХ

В. Л. Ланин, А. В. Ковальчук

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь,
e-mail: vlanin@bsuir.by*

Тенденция к миниатюризации изделий электроники предполагает переход к трехмерным (3D) электронным модулям. Вертикальное размещение интегральных схем в 3D электронных модулях сокращает затраты на их производство по сравнению с традиционными конструкциями и увеличивает функциональность электронного изделия. При сборке 3D электронных модулей электрические контакты корпусов интегральных схем с платой осуществляются с применением бампов бессвинцового припоя на основе олова SnAgCu. Однако, в зоне контактных соединений происходит образование интерметаллидов Ag_3Sn и Cu_6Sn_5 , что оказывает негативное воздействие на усталостные процессы, вызывает образование трещин и их распространение на межфазной границе «припой – паяемая поверхность». Для модификации структуры бессвинцовых припоев применены углеродные нанотрубки, которые введены в расплав припоя на основе олова под воздействием интенсивных ультразвуковых колебаний.

Ключевые слова: бессвинцовый припой; углеродные нанотрубки; электронный модуль; ультразвук.

MODIFICATION OF SOLDERS BASED ON LIGHT-MELTING ALLOY CARBON NANOTUBES FOR FORMATION OF CONTACT CONNECTIONS IN ELECTRONIC MODULES

V. L. Lanin, A. V. Kovalchuk

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

P. Brovki 6, 220013, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. L. Lanin (vlanin@bsuir.by)

The trend towards miniaturization of electronics products development, involves the transition to three-dimensional (3D) electronic modules. Vertical placement of integrated circuits in 3D electronic modules reduces the cost of their production in comparison with traditional designs and increases the functionality of the electronic product. When assembling 3D electronic modules, the electrical contacts of the integrated circuit casings with the board are made using lead-free SnAgCu-based solder bumps. However, formation of intermetallics Ag_3Sn and Cu_6Sn_5 occurs in the zone of contact compounds, which has a negative effect on fatigue processes, causes the formation of cracks and their propagation at the interface between the solder and the soldered surface. To modify the structure of lead-free solders, carbon nanotubes are used, which are introduced into a tin-based solder melt under the influence of intense ultrasonic vibrations.

Key words: lead-free solder; carbon nanotubes; electronic module; ultrasound.

ВВЕДЕНИЕ

Для формирования паяных контактных соединений в 3D электронных модулях с использованием бампов бессвинцового припоя в условиях серийного производства применяют методы конвекционного, инфракрасного и лазерного нагрева. Среди этих методов наибольшие преимущества имеет лазерный нагрев в виду высокой скорости, локальности и возможности соединения элементов с различной теплоемкостью. Однако даже в условиях скоростного нагрева возможно образование интерметаллидных соединений в зоне пайки между компонентами бессвинцового припоя и материалами финишных покрытий печатных плат. Твердый слой интерметаллидов начинает формироваться в слое припоя, прилегающем к металлу подложки с локально равновесной растворимостью. В процессе пайки вначале образуются интерметаллиды Cu_6Sn_5 гребенчатого типа, поскольку в метастабильном составе существует большая термодинамическая вероятность химической реакции между атомами Cu и Sn. Если контакт между припоем и медной подложкой происходит достаточно долго, то между ней и слоем Cu_6Sn_5 создается слой интерметаллида Cu_3Sn в результате диффузии меди [1]. Толстый слой интерметаллидов приводит к снижению надежности паяных соединений из-за присущей им хрупкости и тенденции к образованию структурных дефектов, вызванных несоответствием физических свойств.

В последние годы рост опасений в отношении здоровья и окружающей среды из-за токсичности свинца (Pb), содержащегося в эвтектических припоях олово-свинец (SnPb), ускорили разработку новых сплавов на основе бессвинцовых припоев. Благодаря недорогим материалам, эвтектические сплавы SnAgCu являются первоочередным вариантом для замены широко используемых припоев на основе SnPb. Бессвинцовые припои, применяемые в настоящее время для формирования контактных со-

единений в электронике, как правило, имеют худшую смачиваемость, чем эвтектические оловянно-свинцовые, и потому не заполняют необходимую площадь в зоне соединения. Один из подходов в улучшении свойств бессвинцового припоя (Sn-Ag-Cu), является введение наночастиц, в результате чего образуется модифицированный припой. Влияние наночастиц на микроструктурные, механические, тепловые и электрические свойства композитного припоя были широко исследованы к настоящему времени. Установлено, что предельное растягивающее напряжение, твердость, предел текучести при сжатии и сжимающее напряжение меди и алюминия, усиленных углеродными нанотрубками (УНТ), были намного выше, чем у чистых металлов [2].

Успешно синтезирован композитный припой на основе олова (Sn-Ag-Cu), содержащий многослойные УНТ. Такие композитные припои имели превосходящие: механические свойства (с точки зрения лучшего растяжения, микротвердости и свойств ползучести); тепловые свойства (в условиях более низкого коэффициента теплового расширения) и более тонкую толщину межфазного соединения припоя/подложки по сравнению с толщиной немодифицированного припоя. С добавлением однослойных УНТ улучшалась общая прочность композитного припоя.

В данной работе для модификации расплавов на основе легкоплавких сплавов использованы ультразвуковые (УЗ) эффекты в жидких средах, которые вызывают измельчение зерна, улучшение однородности структуры, смачивающей способности и механических свойств паяных соединений. Анализ процессов воздействия мощного УЗ на жидкие среды показывает, что наибольшее количество вторичных физических эффектов создает процесс кавитации. Для повышения эффективности кавитации применено газовое насыщение расплава, которое достигнуто введением твердых наноразмерных частиц, таких как УНТ. Значения краевого угла смачивания для случая роста зародыша кавитации на дисперсных твердых частицах радиусом 10^{-6} – 10^{-7} м составили 100–175° [3].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Локальные тепловые эффекты при УЗ металлизации неметаллических материалов: керамики, стеклокерамики, ферритов и др. создают условия для образования химических связей между оксидами на межфазной границе. Динамические эффекты обеспечивают удаление жировых загрязнений и оксидных пленок с поверхностей материалов, что является физической основой процессов УЗ очистки в жидких средах и УЗ пайки труднопаяемых материалов. Сонолюминисценция и тепловые эффекты на поверхности взаимодействующих фаз в УЗ полях различных частот ускоряют процессы смачивания, диффузии и кристаллизации расплавов припоев [4].

Введение адгезионно-активных добавок графена (рис. 1, а) в микродозах в расплав олова (рис. 1, б), при воздействии интенсивных УЗ колебаний приводит к измельчению зерен припоя, тормозит образование хрупких интерметаллидных соединений, таких как Sn_3Cu и AgSn , характерных для бессвинцовых припоев, на границах раздела фаз. На рис. 1, в, приведена микроструктура модифицированного расплава олова с введенными УНТ в количестве 1–2%.

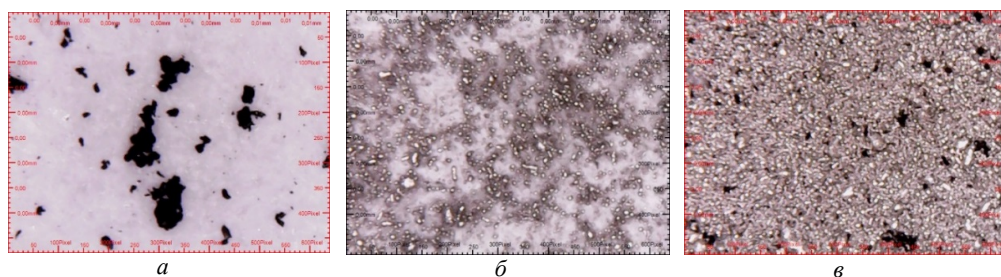


Рисунок 1. – Микроструктура частиц: *а* – УНТ; *б* – олово; *в* – УНТ + олово

Разработана методика введения в состав легкоплавких сплавов на основе олова УНТ под воздействием интенсивных акустических колебаний амплитудой 20–25 мкм частотой 40–44 кГц в звукохимическом реакторе с кольцевым инфракрасным нагревом под воздействием ультразвука (рис. 2, *а*). В расплав олова вводились УНТ в количестве 0,1–0,5%, обрабатываемые ультразвуком в тигле инфракрасного реактора (рис. 2, *б*), при температуре 400 °С, в течение 3 – 5 минут.



Рисунок 2. – Устройство модификации составов припоев (*а*) и расплав припоя с УНТ в тигле (*б*)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы физико-механические свойства контактных соединений в зависимости от состава многофункциональных материалов и температуры процесса формирования соединений. Температурный профиль процесса пайки контролировали с помощью прибора ТРМ1, соединенного с компьютером. Образцы для испытания на растяжение были выбраны в виде двух пластин из алюминия марки А1 и стали Ст. 10 толщиной 0,5 мм. Процесс пайки вели с применением УЗ колебаний частотой 44 ± 1 кГц и амплитудой 10–15 мкм. Прочность паяных соединений образцов проверяли методом нормального разрыва на разрывной машине НТЦ 13.04.05 (рис. 3, *а*) при скорости движения нижнего захвата $10 \pm 0,1$ мм/мин. Запись кривой растяжения и определение усилия разрыва соединений осуществляли с помощью компьютера (рис. 3, *б*).

Анализ зависимостей (рис. 4) показал, что применение УНТ приводит к повышению прочности паяных соединений. Максимальная прочность контактных соединений 36 МПа достигнута при температуре 275 °С. Установлена закономерность сни-

жения температуры плавления многофункциональных материалов на основе легкоплавких сплавов в зависимости от содержания в них УНТ. Получены экспериментальные образцы контактных соединений в виде мишенной титан–нитрид бора с применением легкоплавких сплавов и УНТ

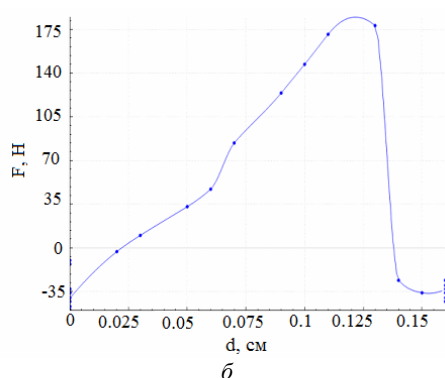
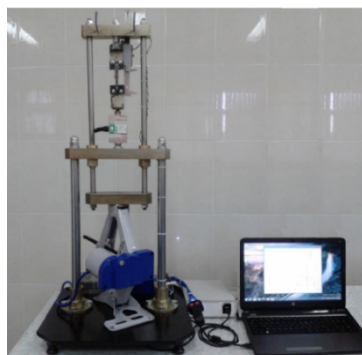


Рисунок 3. – Разрывная машина (а) и кривая растяжения (б) паяного соединения

Таким образом, показана эффективность применения интенсивных акустических колебаний в звукохимическом реакторе для модификации легкоплавких сплавов, при помощи УНТ. Разработан состав многофункционального припоя основе олова, 1–3,5 % серебра, 0,7–3,0% меди с добавлением малостенных УНТ размером 1–10 нм, который обеспечивает повышение механической прочности паяных соединений, увеличивает их стойкость к термоциклированию в диапазоне $-40+125^{\circ}\text{C}$ за счет снижения роста интерметаллических фаз в сплаве. Модификация состава бессвинцового припоя позволяет повысить прочность паяных соединений и обеспечить возможность пайки труднопаяемых материалов. Применение легкоплавких сплавов с УНТ при сборке и монтаже *SMD* компонентов повысит механическую прочность контактных соединений в *3D* электронных модулях, а также в мощных полупроводниковых приборах и других изделиях электроники.

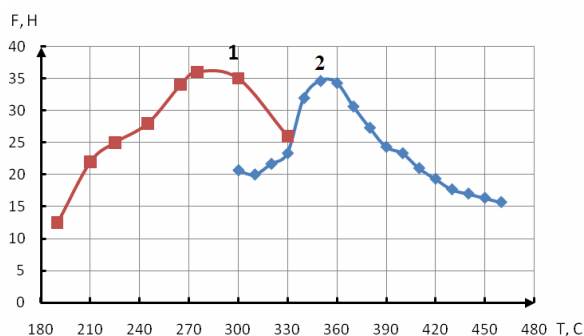


Рисунок 4. – Зависимости прочностных характеристик паяных соединений от температуры пайки: 1 – расплав с УНТ; 2 – расплав без УНТ

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ланин, В.Л. Повышение качества паяных соединений бессвинцовыми припоями / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. –2016. – № 1. – С. 38–41.

2. Creep mitigation in Sn–Ag–Cu composite solder with Ni-coated carbon nanotubes / Y. D. Han [et al.] // J. Mater Science: Mater Electron. – 2012. – № 23. – P. 1108–1115.
3. Ланин, В.Л. Электромонтажные соединения в электронике. Технология, оборудование, контроль качества / В.Л. Ланин, В.А. Емельянов. – Минск: Интегралполиграф, 2013. – 406 с.
4. Lanin, V.L. Application of the Concentrated Power Streams in Electronics Industry / V.L. Lanin. – Saarbrücken, Germany: Scholar's Press. – 2015. – 194 p.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛЬНОГО ЭТАЛОНА В ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

**А. Н. Олешкевич¹, В. Ю. Долматов², Нгуен Тхи Тхань Бинь³,
С. Мунктсег⁴, Г. Шилагарди⁴, Н. М. Лапчук¹, Т. М. Лапчук¹**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: lapchukn@gmail.com,*

²⁾ *ФГУП «СКТБ «Технолог», 192076, пр. Советский, 33-а, г. Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru*

³⁾ *Каунг Бинь университет, Провинция Каунг Бинь, Вьетнам,
e-mail: binhnttquangbinhuni.edu.vn*

⁴⁾ *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия,
e-mail: munkhtsetsegs@gmail.com*

С целью установления стабильности порошка детонационного наноалмаза (ДНА) к внешним воздействиям (что является важным свойством эталонных образцов), проводились такие эксперименты, как откачка кислорода из ампулы с ДНА с последующим нагнетанием воздуха в ампулу; обработка ДНА поверхностно-активным веществом (ПАВ); нагрев ДНА в печи от комнатной температуры до 600 °С в течение 5 часов (из них 30 мин при 600 °С); облучение порошков ДНА УФ излучением длиной волны 254 нм и мощностью 36 Вт. При этом контролировались основные параметры спектров ЭПР, и оценивалась форма контура линии для высокополевого и низкополевого крыльев спектра. Кроме того было показано, что точечная проба (менее 0,001 мг) может служить надежным датчиком равномерности распределения электромагнитного поля в объеме резонатора.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз; эталонный образец; электронный парамагнитный резонанс; форма контура линии.

POSSIBILITY OF USING NANODIAMOND OF DETONATION SYNTHESIS AS A STABLE REFERENCE SAMPLE IN EPR SPECTROSCOPY

**A. N. Oleshkevich¹, V. Yu. Dolmatov², Nguyen Thi Thanh Binh³,
S. Munkhtsetseg⁴, G. Shilagardi⁴, N. M. Lapchuk¹, T. M. Lapchuk¹**

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau"Technologist",
St. Petersburg, Russia,*

³⁾ *Quang Binh university, Quang Binh province, Vietnam,*

⁴⁾ *National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia*

Corresponding author: N. M. Lapchuk (lapchukn@gmail.com)