

Володимиров В.В.

<https://orcid.org/0009-0003-7353-5065>

Український державний університет науки і технологій

НАНОДОБАВКИ У КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛАХ, ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В РАДІОТЕХНІЧНИХ ПРИСТРОЯХ, ВПЛИВ НА РЕОЛОГІЮ, МІКРОСТРУКТУРУ ТА НАДІЙНІСТЬ ЕЛЕКТРОННИХ З'ЄДНАНЬ

У сучасному виробництві електроніки використання везвідмивальних (no-clean) флюсів, які являють собою функціональні композити, стало базовим підходом завдяки екологічним і економічним перевагам усунення стадії відмивання після паяння. Водночас тонкі полімеризовані залишки флюсу залишаються на поверхні друкованих вузлів протягом усього життєвого циклу й за несприятливих умов (підвищена вологість, конденсація, тонкі зазори, висока щільність монтажу) можуть перетворюватися з пасивного діелектрика на слабкий електроліт, знижуючи опір ізоляції поверхні та ініціюючи електрохімічну міграцію. Регламентовані методики SIR-випробувань (IPC-TM-650 2.6.3.7) показують, що навіть у галоген-вільних системах ризик деградації зберігається через присутність іонних продуктів реакції активатора та гігроскопічність фрагментів полімерної матриці. Додатковим викликом для no-clean залишків є сумісність з внутрішньосхемним контролем (ICT) та адгезія конформних покриттів. У статті розглянуто сучасний напрям фізичної модифікації флюсу шляхом введення твердих нанодобавок (вуглецевих нанотрубок і графенових нанопластин) у зв'язуючу фазу, що перетворює флюс на нанокompозитну суспензію. Показано, що такі добавки здатні формувати перколяційну 3D-мережу, підвищуючи тіксоотрпність паяльної пасты, зменшуючи осідання та ризик перемичок під час друку через трафарет. Продеманстровано, що оксидні наночастинки (SiO_2 , Al_2O_3 та ін.) можуть стабілізувати флюсову матрицю й змінювати в'язкопружні властивості, підвищуючи друкованість паст і відтворюваність геометрії паяних з'єднань. З'ясовано що, вуглецеві наноформи (графен, CNT) переважно демонструють ефекти мікроструктурного «рафінування» β -Sn (олова) та диспергування інтерметалідів, що корелює з підвищенням механічної стабільності паяних з'єднань і стійкості до деградації у термоциклах, за умов контролю дисперсності та чистоти наноматеріалу. Виділено невирішені проблеми впровадження: недостатня уніфікація протоколів довготривалих кліматичних випробувань для наномодифікованих залишків; обмежена відтворюваність через агломерацію та чутливість до якості диспергування; вплив домішок і поверхневої хімії наночастинок на кислотність та іонну забрудненість флюсу; компроміс між підвищенням активності флюсу й збереженням низької залишкової провідності.

Ключові слова: функціональні композити, паяльна паста, нанодобавки, вуглецеві нанотрубки, графен, SIR, електрохімічна міграція.

Постановка проблеми. Перехід електронної промисловості від обов'язкового відмивання після паяння до «no-clean» технології був зумовлений, зокрема, обмеженням використання хлорфторвуглеців унаслідок Монреальського протоколу та необхідністю зменшення екологічного навантаження. Концепція no-clean передбачає, що залишок флюсу після опалвлення має бути хімічно інертним і електрично непровідним, аби його можна було залишати на платі без ризику корозії

та витоків струму. Проте практика експлуатації високощільних монтажів показала, що тонкі прозорі плівки залишків можуть поглинати вологу, дисоціювати іонні компоненти та знижувати SIR, а також ініціювати електрохімічну міграцію (ECM) за наявності постійного зміщення потенціалів між провідниками [1]. Додатково no-clean залишки ускладнюють внутрішньосхемний контроль через формування твердих лакоподібних плівок на тестових майданчиках, що потребувало спеціальних



«probe-testable» рецептур [2]. Отже, забезпечення надійності електронних вузлів у сучасних умовах мініатюризації вимагає одночасної оптимізації хімії активаторів та керованої фізичної модифікації флюсу, зокрема із залученням нанодобавок, які можуть поліпшувати реологію пасти й механічні властивості паяних з'єднань без погіршення електрохімічної стабільності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ключові ризики по-clean технології пов'язані зі змінами властивостей залишків під впливом вологи й температури та з наявністю іонних продуктів реакції активаторів. У методичних документах IPC-TM-650 (2.6.3.7) SIR-тестування виконується в умовах підвищеної вологості та температури, що імітує критичні режими експлуатації і дозволяє відстежувати деградацію поверхневої ізоляції [1, с. 1–4]. Практико-орієнтовані огляди виробників наголошують, що «по-clean» не є абсолютною гарантією відсутності відмов і у високонадійних застосуваннях залишки можуть вимагати видалення перед нанесенням конформних покриттів або при роботі з малими зазорами [6, с. 2–4; 3]. Поглиблені дослідження термічної деградації активаторів показують, що суміші слабких органічних кислот можуть розкладатися та залишати різні фрагменти, які впливають на корозійну поведінку та електричну надійність збірок [9, с. 95–101]. Паралельно з хімічною оптимізацією активаторів розвивається напрям наномодифікації флюсів і паст: показано, що введення вуглецевих нанодобавок (CNT, графен) у пасти на основі SAC-сплавів може покращувати міцність і втомну довговічність за рахунок подрібнення зерен та дисперсійного зміцнення [12, с. 1215–1219; 13, с. 791–796]. У роботах щодо Ni-покритих CNT демонструється зростання міцності з'єднань та зміни інтерфазної реакції при старінні [14, с. 2482–2485]. Невирішеними лишаються:

1- відтворювана дисперсія наночастинок у флюсі-носії без агломерації та без погіршення друкоздатності пасти;

2- оцінка впливу нанодобавок на електрохімічні показники по-clean залишку (SIR/ECM) у реальних профілях оплавлення, включно з «тіньовими» зонами під корпусами BGA;

3- узгодження наномодифікованих систем із вимогами ICT та адгезією конформних покриттів, оскільки зміна складу смоли та введення твердих домішок потенційно змінюють поверхневу енергію і характер полімеризації залишку

Постановка завдання. Метою статті є систематизація підходів до введення нанодобавок

у безвідмивальні флюси та паяльні пасти і обґрунтування їхнього впливу на реологічні властивості пасти на етапі друку/монтажу; мікроструктуру та механічні характеристики паяних з'єднань після оплавлення. Опис потенційних ризиків для електрохімічної надійності (SIR/ECM), сумісності з ICT та конформними покриттями.

Виклад основного матеріалу. В останній чверті XX століття індустрія збирання електронних модулів функціонувала в рамках певної стратегії, яка хоч і була ефективною, несла в собі значні екологічні ризики. Домінуючі на той час флюси на основі каніфолі (Rosin, R) та їхні активований варіант (RMA, RA) були незамінними для забезпечення якісного паяння однак їхні залишки мали високу корзину активності та іонну провідність що вимагало обов'язкового етапу очищення друкованих вузлів після завершення циклу пайки. Найпоширенішими засобами для відмивання друкованих плат були хлорфторвуглеці (ХФВ), такі як CFC-113 (трихлортрифторетан), які відмивали дуже непогано, але спричиняли певну руйнацію озонового шару атмосфери.

Поява Монреальського протоколу в 1987 році, який суттєво обмежував використання хлорфторвуглеців змусила всю електронну промисловість докорінно переглянути свої технологічні процеси. Виробники електроніки опинились перед вибором: або інвестувати в розробку нових та дуже коштовних систем відмивання на водній основі чи розробляти нові (і не завжди ефективні) розчинники, або створити щось радикально нове.

Саме тоді була започаткована революційна, на той момент, концепція "No-Clean" (безотмивної) технології. Вона полягала в тому що хімічна формула флюсів, які являють собою композитні матеріали, повина бути такою, щоб їх залишки, після закінчення циклу пайки ставали настільки хімічно інертними, непровідними та некорозійними, що їх можна було б безпечно залишати на поверхні друкованої плати на весь термін її експлуатації. Це обіцяло колосальні економічні переваги: зменшення затрат та часу на виробництво, завдяки усуненню процесу відмивання як такого, значні екологічні переваги а також економію води, енергії та хімікатів. Перші покоління безотмивних флюсів, зазвичай з низьким вмістом твердих речовин (Low SContentolids t, LSC) та класифікацією ROL0 (Rosin, Low activity, Halide-free) за стандартом J-STD-004, без затримок вийшли на ринок, та набули певної популярності. Однак дуже швидко були виявлені недоліки цієї технології.

З'ясувалося, що термін "No-Clean" є скоріш маркетинговим описом процесу (відсутність миття), а ніж точним хімічним описом залишку. Залишки нікуди не зникали, вони просто перетворювалися з видимого шару каніфолі на тонкі, прозорі, майже невидимі плівки. І після певного періоду експлуатації вони почали демонструвати частково прогнозовану, а частково непередбачувану та небезпечну поведінку. Фундаментальний парадокс полягав у тому, що залишок, який проходив кваліфікаційні тести в ідеальних лабораторних умовах, у реальному умовах ставав джерелом катастрофічних відмов. Це виявило низку глибоких, взаємопов'язаних проблем, що вимагали не просто оптимізації, а фундаментальної перебудови хімії флюсів.

Найбільш руйнівною проблемою стала невід'ємна властивість більшості органічних залишків – гігроскопічність. Залишки флюсу, особливо ті, що містять полярні хімічні групи (залишки активаторів, смол), почали активно абсорбувати молекули води з навколишнього повітря, особливо в умовах підвищеної вологості. Цей процес абсорбції вологи запускав ланцюгову реакцію хімічної та електричної деградації, що проявлялася у двох основних механізмах відмови:

А) Зниження опору ізоляції поверхні (Surface Insulation Resistance, SIR) – це ключовий параметр, що визначає електричну надійність друкованого плати. Він вимірює опір між двома сусідніми провідниками. У сухому стані залишки забезпечували необхідний високий опір ($> 1 \times 10^9$ Ом), згідно стандарту [1]. Але коли залишки флюсу, які мали певну гігроскопічність, поглинали вологу вони перетворювалися з твердого діелектрика на слабкий, але активний електроліт. Іонні компоненти, що завжди присутні в залишку (навіть у флюсах класу L0, де є солі металів – продукти реакції активатора з оксидами), дисоціювали у цій поглинутій воді. Це створювало провідний шар на поверхні плати. Це викликало дуже серйозні наслідки, SIR почав різко падати, нерідко одразу на декілька порядків, суттєво знижуючись нижче рівня 10^8 Ом, який вимагають стандарти IPC [1]. Це, при під'єднанні до живлення, проявлялось у появі струмів витоку (leakage currents) між доріжками. Що у високоомних аналогових схемах, або цифрових схемах з високим імпедансом спричиняло появу "блукуючих" сигналів, які дестабілізували роботу схеми загалом та викликали збої в окремих логічних узлах та пристроях.

Б) Появі електрохімічної міграції (ЕХМ) яка являє собою рост провідних доріжок (дендритів)

між сусідніми провідниками. На відміну від зниження SIR, який має тимчасовий дестабілізуючий характер, поява дендритів остаточно виводила електронний вузол або прилад з ладу. Для запуску ЕХМ необхідні три компоненти, які ідеально зійшлися на платі із залишками флюсу:

1. Наявність напруги (постійний зсув потенціалу між провідниками).

2. Наявність електроліту (гігроскопічний залишок, що поглинув вологу).

3. Наявність іонів металу (які завжди присутні).

Цей процес протікає за класичним електрохімічним сценарієм: на аноді металеве олово (Sn) або мідь (Cu) окислюються та розчиняються в електроліті у вигляді позитивно заряджених іонів (Sn^{2+} , Cu^{2+}). Під дією електричного поля ці іони мігрують через провідні залишки флюсу до катода, там вони відновлюються, осаджуючись у вигляді чистого металу. Оскільки цей процес триває безперервно, на катоді починає рости гостра металева структура, схожа на корінь дерева або кристалічний морозний візерунок – дендрит. Дендрит росте у напрямку до анода, і в той момент, коли він здолає діелектричний проміжок (що особливо небезпечно на компонентах з малим кроком, таких як BGA), відбувається незворотне коротке замикання. Типовий приклад формування дендриту можна побачити на Рис. 1.

Електричні відмови були не єдиною проблемою. Залишки безотмивних флюсів створили низку нових проблем на виробничій лінії, які зводили нанівець усю економію від відсутності миття:

А. Несумісність із внутрішньосхемним контролем (ICT). Після завершення виробництва кожна плата проходить фінальний контроль на стенді "bed-of-nails", який являє собою так зване "ложе з голок" де сотні підпружинених голокщупів (probes) торкаються контрольних точок (test pads), для перевірки цілісності електричних ланцюгів, або вимірюючи тестовий опір. Однак перші безотмивні флюси, особливо ті, які виготовлялись на основі синтетичних смол, після завершення циклу пайки полімеризувалися у твердий, склоподібний лак. Цей лак був непробивною перешкодою для щупів. Голка щупа або не могла його проткнути, або швидко забруднювалася липким залишком флюсу, втрачаючи електричний контакт. Як наслідок, це призводило до цілої низки "хибних відмов" (false failures), коли на тестовому стенді відбраковувались ідеально робочі плати. В результаті або суттєво підвищу-



Рис. 1. Сформований дендрит між двома контактами [15]

вались витрати на діагностику, ручну перевірку та очищення тестових точок, або ці трати взагалі ставали непомірно високими. Це стало настільки серйозною проблемою, що корпорації такі як IBM були змушені запатентувати спеціальні формули флюсів, залишки яких були би крихкими та легко руйнувалися щупом з голкою на кінці [2].

Б. Відшарування вологозахисних покриттів. Для пристроїв, що працюють у жорстких умовах (автомобільна, військова, аерокосмічна техніка), плати після паяння покривають фінальним вологозахисним (конформним) покриттям. Це покриття має діяти як ефективний водозахисний та герметезуючий бар'єр для зовнішньої вологи. Однак з'ясувалося, що більшість вологозахисних покриттів (уретанових, акрилових) мають жахливу адгезію до залишків безотмивного флюсу, залишок має низьку поверхневу енергію що не дозволяло покриттю належним чином "змочити" та прилигнути до поверхні плати [3]. В результаті покриття відшаровувалося, утворюючи під собою локальні пустоти та мікропорожнини, які ставали ідеальними місцями для конденсації вологи, створюючи локальні "інкубатори" для корозії та електрохімічної міграції – саме тих проблем, для боротьби з якими це покриття і призначалося.

Одже на початку 2000-х років стало очевидно, що проблема "No-Clean" вимагає негайного вирішення. Недостатньо було просто зробити флюс "малоактивним". Стало зрозуміло, що залишок невід'ємний компонент фінальної збірки, який повинен мати власний, чітко спроектований набір механічних, хімічних та електричних властивостей. Ця криза надійності стала каталізатором для

фундаментальних досліджень у галузі хімії матеріалів, вона змусила промисловість перейти від простого варіювання пропорцій каніфолі до розробки складних синтетичних систем. Завданням стало не просто "прибрати" активні інгредієнти, а перетворити сам залишок з пасивної загрози на активний захисний елемент – бар'єр, що є водночас гідрофобним, механічно надійним, електрично ізолюючим та сумісним з подальшими процесами.

Отже у центрі проблеми, яка обумовлює зниження опору ізоляції поверхні (SIR) та електрохімічну міграцію (ECM), знаходиться ключовий компонент будь-якого флюсу – активатор. Активатор це хімічний ігредієнт флюсу, єдиною метою якого, є хімічне видалення (відновлення) оксидних плівок, в першу чергу SnO_2 та CuO , з поверхонь паяних з'єднань та розплавленого припою на друкованій платі [4]. Без активатора розплавлений припій не зможе змочити металеву поверхню, що призведе до дефектів паяння, однак саме активатор та продукти його реакції (солі металів) є головним джерелом іонних забруднень, які, поглинаючи вологу, перетворюють нешкідливий залишок на електроліт. Таким чином, як буде описано далі, еволюція хімії активаторів – це пошук ідеального балансу сполуки, яка є достатньо "агресивною", щоб впоратися зі стійкими оксидами безсвинцевих припоїв при високих температурах, але водночас здатна до повної самонейтралізації, випаровування або полімеризації під час термопрофілю паяння.

Історично основою всіх флюсів (включно з першими безвідмивними) була каніфоль (Rosin). Унікальність каніфолі полягає в тому, що вона

є одночасно і активатором, і зв'язуючим (носієм), її активуючою діючою речовиною є переважно абієтинова кислота ($C_{20}H_{30}O_2$), складна органічна молекула з однією карбоксильною групою (-COOH). Успішне використання каніфолі в епоху свинцевого паяння (Sn-Pb) ґрунтувалося на її ідеальній подвійній природі:

1. Під час паяння: При нагріванні (170-190°C) абієтинова кислота ставала достатньо активною для видалення оксидів олова та міді.

2. Після паяння: При охолодженні каніфоль переходила у твердий стан, перетворюючись на твердий, склоподібний, непровідний і, що найважливіше, гідрофобний (водовідштовхувальний) матеріал. Ці залишки каніфолі ефективно запечатували будь-які непрореаговані залишки кислоти та утворені солі металів (абієтати олова), створюючи їх фізично недоступними для вологи.

Однак доведена шкідливість свинцю вимусила виробників перейти на безсвинцеве паяння (директива RoHS), безсвинцеві сплави (наприклад, SAC305) вимагають значно вищих пікових температур оплавлення (245-260°C) порівняно зі свинцевими (~220°C). Дослідження термічної поведінки каніфолі, задокументоване в [5], чітко показало, що при таких температурах природні смоли та їхні похідні зазнають термічної деградації. Вони не просто плавилися – вони "вигорали". Наслідками цього стали:

- Недостатня активність: Абієтинова кислота часто вигорала ще до того, як встигала видалити стійкіші оксиди безсвинцевих сплавів.

- Провідні залишки: Продукти термічного розкладу (обвуглені залишки) ставали темними, естетично неприйнятними і, що найгірше, часто мали вищу електропровідність, ніж вихідна каніфоль.

Стало очевидно, що природна каніфоль більше не може бути ні ефективним активатором, ні надійним зв'язуючим у новому, більш високотемпературному діапазоні пайки, який був пов'язаний з переходом на безсвинцеві припої.

Першою спробою вирішити проблему недостатньої активності каніфолі було підсилення її за допомогою потужних активаторів. У якості активаторів почали використовувати галогенід-іонні сполуки, що містять хлор (Cl) та бром (Br), зазвичай у формі амінних солей. Це привело до появи високоактивних флюсів (RMA – Rosin Mildly Activated, RA – Rosin Activated) які легко прибирали стійкі оксиди та чудово паяли, однак цей підхід був у край небезпечним оскільки галогеніди сприяли електрохімічній міграції. Технічні дослі-

дження від провідних виробників, таких як Kester, у статті "WHY CLEAN A NO-CLEAN FLUX" [6] та більш глибокому дослідженні "REACTIVITY OF NO-CLEAN FLUX RESIDUES" [7], надали вичерпні докази того, що галогенідні іони є каталізаторами електрохімічної міграції (ECM). На відміну від органічних кислот, іони Cl та Br не споживаються повністю під час реакції паяння, вони залишаються на платі у вигляді вільних, надзвичайно мобільних іонів, та завдяки своєму малому розміру та високому заряду, вони є ідеальними носіями струму в гіроскопічному залишку, і саме вони є головним реагентом для росту дендритів, що призводить до коротких замикань.

Усвідомлення цього змусило промисловість високонадійної електроніки (автомобільну, військову, медичну) висунути сувору вимогу "Halide-Free" (без галогенідів) або "Zero-Halogen" (класифікація L0 за J-STD-004). Ця вимога знайшла відображення у комерційних продуктах, як ті, що описані Indium Corporation [8], де "Halogen-Free" стало ключовою маркетинговою та технічною перевагою. Однак питання активності флюсів це було нагальним, оскільки треба було досягти активності галогенідних флюсів не використовуючи самі галогеніди.

Відповіддю стали слабкі органічні кислоти (СОК), також відомі як дикарбонові кислоти. На відміну від абієтинової кислоти, яка має одну карбоксильну групу (-COOH), дикарбонові кислоти (наприклад, бурштинова (succinic), глутарова (glutaric) та адипінова (adipic)) мають дві, це забезпечує значно вищу активність при меншій концентрації, яка достатня для безсвинцевих сплавів, але без корозійної агресії галогенідів. Ці сполуки стали основними інгредієнтами активаторів сучасної безвідмивної хімії (класи RFL0/ROL0). Однак навіть вони несли в собі ризик: непрореагована дикарбонова кислота – це все ще іонна сполука, здатна поглинати вологу та знижувати SIR [2]. Просто замінити один активатор на інший було недостатньо, потрібно було гарантувати 100% нейтралізацію залишку.

Рішенням стала розробка "розумних" активаторних систем, що працюють за двома різними механізмами:

1) Це розробка активаторів, що зникають. Дослідження, [9], детально вивчило термічну поведінку поширених СОК. Було виявлено, що, наприклад, бурштинова кислота активно розкладається та випаровується при температурах, що досягаються під час піку оплавлення (240-250°C). Механізм цього підходу, застосованого в флюсах

з "ультранизьким залишком" (Ultra-Low Residue), є простим: якщо активатор фізично залишає поверхню плати, він не може спричинити відмову надійності., але цей метод має суттєвий ризик в умовах неідеального термопрофілю (наприклад, у "тіні" під BGA), активатор може не досягти температури випаровування, він потрапляє у пастку, залишаючись активним та небезпечним

2) Хімічна пастка, або Ко-полімеризація. Це набагато надійніший і поширеніший підхід, який є серцем сучасної хімії флюсів. Замість того, щоб намагатися випарувати активатор, його хімічно нейтралізують під час самого процесу паяння.

Представником цієї технології є патент IBM [10]. Цей фундаментальний патент описує флюс, що складається не просто з активатора, а з системи: де 1-це дикарбонова кислота та 2- поліол (багатоатомний спирт, який є частиною зв'язуючого). Під час нагрівання в процесі оплавлення відбувається класична хімічна реакція етерифікації:

Кислота (-COOH) + Спирт (-OH) + Тепло → Складний Ефір (-COO-R) + Вода

Сучасний флюс – це реактивна система, будь-яка молекула активатора (кислоти), що не прореагувала з оксидами, знаходить молекулу зв'язуючого (поліолу/смоли) і вступає з нею в реакцію. Мобільний, іонний, небезпечний активатор хімічно "пришивається" до довгого полімерного ланцюга зв'язуючого, він перестає існувати як окрема сполука і стає невід'ємною частиною твердої, стабільної, непровідної та гідрофобної полімерної матриці. Активатор потрапляє у так звану "хімічну пастку".

При використанні безвідмивних флюсів також треба враховувати ще два критичні аспекти:

1. Реологічні властивості флюсу як носія і, як наслідок, паяльної пасти (до складу якої він завжди входить) до процесу паяння.

2. Металургійні та механічні властивості (міцність, опір втомі) самого затверділого паяного з'єднання після паяння.

Для вирішення цих завдань використовують принципово інший підхід: не хімічну, а фізичну модифікацію флюсу шляхом введення до його складу твердих нанодобавок. Наночастинки вводяться у флюс-носії (зв'язуюче) у мікроскопічних концентраціях (зазвичай < 1% ваги), перетворюючи флюс на нанокompозитну суспензію. Цей наномодифікований флюс потім змішується з порошком припою для створення пасти. Серед усіх кандидатів на роль нанопідсилювачів, найбільшу увагу дослідників привернули алотропні форми вуглецю – вуглецеві нанотрубки (CNT)

та графен (GNP/GNS), це зумовлено їхніми безпрецедентними теоретичними характеристиками: модулем Юнга, що перевищує 1 ТПа, та надзвичайною механічною міцністю. Ідея полягає у створенні "композитного припою" за аналогією із залізобетоном, де відносно м'яка матриця припою посилюється нанорозмірною арматурою (CNT або графеном), однак щоб ця арматура потрапила у з'єднання, вона спочатку повинна бути успішно інтегрована у флюс-носії. Перша і негайна перевага додавання наночастинок у флюс – це покращення його реологічних властивостей. У сучасному виробництві з високою щільністю монтажу, особливо при роботі з BGA та компонентами з малим кроком (fine-pitch), паяльна паста повинна демонструвати складну тіксотропну поведінку. По перше вона має бути достатньо рідкою під тиском, щоб легко проходити крізь мікроскопічні апертури трафарету (printability), а по друге вона має миттєво ставати в'язкою у стані спокою, щоб утримувати чітку форму "цеглинки", не розпливаючись і не осідаючи (anti-slump). Осідання (slumping) є критичним дефектом, оскільки воно призводить до утворення перемичок (bridging) – коротких замикань між сусідніми виводами і саме флюс-носії (зв'язуюче) визначає ці реологічні властивості. Додавання вуглецевих нанотрубок або графенових пластин у рідку матрицю флюсу призводить до формування тривимірної перколяційної сітки (3D network), ці наночастинки, утримувані слабкими силами ван дер Ваальса, створюють внутрішній "каркас" усередині рідини. Дослідження, [11], безпосередньо вивчало, як додавання CNT (попередньо диспергованих у флюсі) впливає на властивості фінальної пасти SAC 305. Було виявлено, що ця 3D-сітка CNT у флюсі значно підвищує в'язкість пасти у стані спокою, що забезпечує чудові властивості "anti-slump" (опору осіданню). Водночас, під час руху ракеля (висока швидкість зсуву), ця слабка сітка легко руйнується, в'язкість пасти різко падає (ефект зсувного розрідження), і вона ідеально проходить через трафарет.

Друга, і більш важлива, функція наномодифікованого флюсу – це діяти як система доставки. Під час процесу оплавлення флюс стає рідким, виконує свою хімічну роботу по видаленню оксидів, а потім "звільняє" наночастинки, які він ніс, дозволяючи їм інтегруватися в розплавлену металеву матрицю припою, і як тільки припій твердне, ці наночастинки опиняються вмурованими всередину з'єднання, виконуючи свою головну роль механічного армування.

Армування відбувається двома шляхами:

1. Подрібнення мікроструктури (Grain Refinement) Під час кристалізації (охолодження) розплавленого припою SAC305, він має тенденцію утворювати великі, голчасті кристали або зерна β -Sn (олова). Ці великі зерна роблять структуру крихкою, наночастинки CNT або графенові пластини, що плавають у розплаві, діють як гетерогенні центри нуклеації. Кожна наночастинка стає "зародком", на якому починає рости кристал припою і замість кількох великих зерен, утворюється величезна кількість дрібних. Огляди [12, 13] підтверджують, що додавання вуглецевих нанодобавок призводить до значного подрібнення мікроструктури. Це явище, описане рівнянням Холла-Петча, робить паяне з'єднання одночасно міцнішим і пластичнішим, оскільки дрібні зерна краще чинять опір поширенню тріщин під час термоцикування.

2. Дисперсійне зміцнення (Dispersion Strengthening) Це головний механізм посилення. Надмічні частинки CNT/графену, рівномірно розподілені в м'якій матриці олова (β -Sn), діють як фізичні перешкоди. Огляди [12] та [13] детально описують цей механізм, відомий як "механізм Орована". У металах деформація (згин, розтягнення) відбувається шляхом руху дефектів кристалічної ґратки, що називаються дислокаціями. Коли рухома дислокація зустрічає на своєму шляху надтверду наночастинку, вона не може її "перерізати" і змушена обійти, а цей процес обходу вимагає значно більшої енергії.

Таким чином, мільярди наночастинок, доставлених флюсом, ефективно "закріплюють" дислокації, блокуючи їхній рух. Це безпосередньо підвищує межу плинності (Yield Strength) та межу міцності на розрив (UTS) з'єднання. У огляді [12] показано дослідження, де додавання лише 0.05% ваги графенових нанопластин (GNP) до припою SAC305 призвело до збільшення UTS на 22% та подовження опору втомі (fatigue life) на 27%.

Однак, незважаючи на вражаючі теоретичні переваги, практичне застосування вуглецевих нанодобавок стримується критичною проблемою, що має хімічне підґрунтя: тенденцією часток до агломерації у середовищі флюсу. Як що наночастинки не розподілені в пасті рівномірно (як туман), а натомість злиплися (як град), ефект стає протилежним:

По реологічній складовій : Замість тонкої 3D-сітки, великі агломерати діють як звичайні мікронні частинки, засмічуючи апертури трафарету та погіршуючи якість друку. По механічній – агломерат у фінальному з'єднанні діє як великий

внутрішній дефект та концентратор напружень, з якого починається ріст тріщини. Замість посилення, паяне з'єднання стає крихким [12, 13]. Тому успіх технології залежить від здатності флюсоносія забезпечити ідеальну, стабільну дисперсію наночастинок. Для вирішення цієї проблеми наночастинки необхідно функціоналізувати – модифікувати їхню поверхню, щоб зробити їх хімічно сумісними з флюсом. Як зазначає огляд [13], це може бути хімічна функціоналізація- обробка кислотами для "пришивання" полярних груп, -COOH або -OH, які добре взаємодіють з полярними розчинниками та смолами флюсу.

Але більш ефективним рішенням є металізація наночастинок. Дослідження, [14], є чудовим прикладом цього. Вчені вивчали властивості припою SAC305 з додаванням вуглецевих нанотрубок, попередньо покритих нікелем (Ni-plated CNTs). Це рішення знімає одразу дві проблеми:

1. Проблема дисперсії у флюсі: Металева Ni-покриття "екранує" сили ван дер Ваальса, різко знижуючи тенденцію CNT до агломерації у флюсі.

2. Проблема адгезії у припої: Вуглець має погану змочуваність оловом, що призводить до слабкого зв'язку на межі "матриця-наночастинка". Але нікель (Ni) змочується чудово. Дослідження [15] підтвердило, що Ni-покриття значно покращує змочуваність та забезпечує міцний хімічний зв'язок. Це дозволяє ефективно передавати механічне навантаження з м'якої матриці припою на надміцну нанотрубку.

Висновки. Вуглецеві нанодобавки (CNT та графен) є надзвичайно перспективними фізичними модифікаторами. Їх застосування починається у флюсі-носії, де вони спочатку виступають як реологічні модифікатори. Вони створюють 3D-каркас, що кардинально покращує в'язкість флюсу та запобігає осіданню пасті, потім, під час опалення, флюс діє як система доставки, вивільняючи ці наночастинки у розплавленій метал. Там вони діють як механічна арматура, подрібнюючи зерна та блокуючи дислокації, що призводить до значного покращення міцності та опору втомі з'єднання. Проте, успіх цієї технології повністю залежить від здатності хімії флюсу подолати фундаментальну проблему агломерації. Рішення, такі як металізація наночастинок (наприклад, Ni-покриттям [14]), перетворюють флюс на складний носій, що забезпечує не лише хімічну активність, але й ідеальну фізичну дисперсію. Таким чином, флюс еволюціонував до ролі високотехнологічного засобу для створення композитних матеріалів безпосередньо під час процесу паяння.

Список літератури:

1. Association connecting electronics industries. (2007). *IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL. METHOD 2.6.3.7: Surface Insulation Resistance (SIR)*. URL: https://www.ipc.org/sites/default/files/test_methods_docs/2-6-3-7.pdf
2. Ray J. Caggiano, Boyd H. Furr, Jeff A. Hatley, Richard Joseph Noreika. *No-clean solder flux providing probe testable residue* (Pat. US6326797B2 / International Business Machines Corporation (IBM); 1999. publ. 26.01.1999) URL: <https://patents.google.com/patent/US6326797B2/en>
3. Cleaning “No-Clean” Flux for Maximum PCBA Reliability. 2024. *Chemtronics*. URL: <https://www.chemtronics.com/cleaning-no-clean-flux-for-maximum-pcba-reliability>
4. Brenda Joyce Nation, Karen Marie Adams, Guilian Gao, Jay Deavis Baker. *Flux formulation* (Pat. EP0710522A1 / European Patent Office ; publ. 08.05.1996). 1996. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0710522A1/en>
5. Hélène Conseil, Vadimas Verdingovas, Morten S. Jellesen, Rajan Ambat. Decomposition of no-clean solder flux systems and their effects on the corrosion reliability of electronics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015. 27(1). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3712-x>
6. Mike Bixenman, Mark McMeen, Bruno Tolla, Why clean a no-clean flux. *Proceedings of the International Conference on Soldering and Reliability (ICSR) 2016*, published by SMTA. URL: https://www.kester.com/Portals/0/Documents/Knowledge%20Base/Publications/International%20Conference%20on%20Soldering%20and%20Reliability%20ICSR%202016_paper_Why%20Clean%20A%20No-Clean%20Flux.pdf?ver=2017-01-26-102146-280
7. Tolla B., Jean D., Bhavsar H., Shi Y., Wei X. *Reactivity of No-Clean Flux Residues in Electronic Assemblies: A Systematic Study*. SMTAI. Kester Technical Papers. 2015. URL: <https://www.kester.com/Portals/0/Documents/Knowledge%20Base/Publications/SMTAI-2015-paper-Reactivity-of-no-clean-flux-residues-in-Electronic-Assemblies-a-systematic-study-tolla.pdf>
8. Bastow E. Does Solder Particle Size Impact the Electrical Reliability of a No-Clean Solder Paste Flux Residue? *Indium Corporation. Technical Paper*. 2017. 1–8. URL: https://www.wnie.online/wp-content/uploads/2018/03/INDI-5889-TPT-Does-Solder-Particle-Size-Impact-Elect-99283-R0_low.pdf
9. Piotrowska K., Li F., Ambat R. Thermal decomposition of binary mixtures of organic activators used in no-clean fluxes and impact on PCBA corrosion reliability. *Soldering & Surface Mount Technology*. 2020. T. 32. № 2. 93–103. DOI: <https://doi.org/10.1108/SSMT-05-2019-0020>
10. Dominic M. Chan, Howard Matrick, Glenn M. Russo. *Soldering flux containing a dicarboxylic acid and a polyol* (Pat. US5250109A / International Business Machines Corporation (IBM). Publ. 05.10.1993). 1993. URL: <https://patents.google.com/patent/US5250109A/en>
11. Javid N. S., Sayyadi R., Khodabakhshi F. Lead-Free Sn-Based/MW-CNTs Nanocomposite Soldering: Effects of Reinforcing Content, Ni-Coating Modification, and Isothermal Ageing Treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, Issue 5. 4737–4752. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00767-6>.
12. Li Y., Wang L., Ma H., Xiong M., Liu L. et al. A Review on the Development of Adding Graphene to Sn-Based Lead-Free Solder. *Metals*, Vol. 13. Issue 7. 1209. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/met13071209>
13. Li L., Chen Y., Chen H., Guo F., Wei J. et al. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Tin-Based Lead-Free Solders: A Review. *Crystals*. 2023. Vol. 13, Issue 5. 789. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13050789>
14. Han Y. D., Jing H. Y., Nai S. M. L., Xu L. Y., Tan C. M., Wei J. Effect of Ni-Coated Carbon Nanotubes on Interfacial Reaction and Shear Strength of Sn-Ag-Cu Solder Joints. *Journal of Electronic Materials*. 2012. Vol. 41, No. 9. 2478–2486. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2142-2>
15. Isaacs P., Munson T. Cleanliness Requirements. A Moving Target. *Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific 2019) Proceedings*. Kauai, Hawaii, USA, 11–14 February 2019. (p. 189–198). DOI: <https://doi.org/10.23919/PanPacific.2019.8696733>

Volodymyrov V.V. NANOADDITIVES IN COMPOSITE MATERIALS FOR USE IN RADIOELECTRONIC DEVICES: EFFECTS ON RHEOLOGY, MICROSTRUCTURE, AND RELIABILITY OF ELECTRONIC CONNECTIONS

In modern electronics manufacturing, the use of no-clean fluxes—which are functional composites—has become the standard approach as a result of the environmental and economic benefits of eliminating the post-soldering cleaning step. At the same time, thin polymerized flux residues remain on the surface of printed circuit boards throughout their entire life cycle, and under adverse conditions (high humidity, condensation, narrow gaps, high assembly density), they can transform from a passive dielectric into a weak electrolyte, reducing surface insulation resistance and initiating electrochemical migration. Standard SIR test procedures

(IPC-TM-650 2.6.3.7) show that even in halogen-free systems, the risk of degradation persists due to the presence of ionic reaction products from the activator and the hygroscopicity of the polymer matrix fragments. An additional challenge for no-clean residues is compatibility with in-circuit testing (ICT) and the adhesion of conformal coatings. The article discusses a modern approach to the physical modification of flux by introducing solid nanoadditives (carbon nanotubes and graphene nanosheets) into the binder phase, which transforms the flux into a nanocomposite suspension. It has been shown that such additives are capable of forming a 3D percolation network, thereby increasing the thixotropy of the solder paste and reducing sagging and the risk of bridging during screen printing. It was demonstrated that oxide nanoparticles (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) can stabilize the flux matrix and modify the viscoelastic properties, improving the printability of pastes and the reproducibility of solder joint geometry. The author found that carbon nanomaterials (graphene, CNTs) predominantly exhibit effects of microstructural “refinement” of β -Sn (tin) and dispersion of intermetallic compounds, which correlates with an increase in the mechanical stability of soldered connections and resistance to degradation during thermal cycling, provided that the dispersion and purity of the nanomaterial are controlled. Unresolved implementation issues have been identified: insufficient standardization of long-term climatic testing protocols for nanomodified residues; limited reproducibility due to agglomeration and sensitivity to dispersion quality; the influence of impurities and the surface chemistry of nanoparticles on the acidity and ionic contamination of the flux; the trade-off between increasing flux activity and maintaining low residual conductivity.

Keywords: *functional composites, solder paste, nanoadditives, carbon nanotubes, graphene, SIR, electrochemical migration.*

Дата першого надходження статті до видання: 16.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 11.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 08.04.2026