

УДК 544.03:621.79.04/.05

## КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЛЮСА, ДИФТАЛАТА БЕТУЛИНОЛА, ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО МОНТАЖА

<sup>1</sup>Полежаева Н.И., <sup>2</sup>Тарасова Л.С., <sup>1</sup>Вольф В.А., <sup>1</sup>Ламберг Е.Р., <sup>1</sup>Логачев Н.И.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Красноярск, e-mail: piv-80@mail.ru;

<sup>2</sup>ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, e-mail: luma10@yandexl.ru

Настоящая статья посвящена комплексному термическому анализу флюса, дифталата бетулинола, для трафаретной и паяльной паст, используемых в толсто пленочной и тонко пленочной технологиях поверхностного монтажа. Комплексным термическим анализом установлено, что процесс разложения дифталата бетулинола в атмосфере аргона и на воздухе протекает в две стадии в интервале температур 165–460 °С. Показано, что механизм разложения флюса в окислительной и инертной атмосфере различен, протекающие окислительные процессы затормаживают процесс полного распада структуры дифталата бетулинола. Дифференциальной сканирующей калориметрией и термогравиметрией установлено, что при нагревании дифталата бетулинола в инертной атмосфере аргона в интервале температур 165–460 °С происходит разложение дифталата бетулинола с потерей 96,5 % исходной массы, а в окислительной – 79,6%. Постадийное убывание массы флюса в интервале температур: на воздухе 165–215 °С – 19,3%, 215–355 °С – 25,4%, 355–390 °С – 26,3%; в атмосфере аргона: 165–285 °С – 24,9%, 285–355 °С – 17,0%, 355–465 °С – 54,3% свидетельствует о достаточно широком диапазоне флюсующей активности дифталата бетулинола. Широкий диапазон химической активности дифталата бетулинола позволяет использовать его в трафаретной и припойной пастах с различной температурой оплавления.

**Ключевые слова:** паста, флюс, дифталат бетулинола, термическая деструкция, термоокислительная деструкция, поверхностный монтаж

## COMPREHENSIVE THERMAL ANALYSIS OF FLUX, BETULINOL DIPHTHALATE, FOR SURFACE MOUNTING TECHNOLOGY

<sup>1</sup>Polezhaeva N.I., <sup>2</sup>Tarasova L.S., <sup>1</sup>Volf V.A., <sup>1</sup>Lamberg E.R., <sup>1</sup>Logachev N.I.

<sup>1</sup>Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, e-mail: piv-80@mail.ru;

<sup>2</sup>FIC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS», Krasnoyarsk, e-mail: luma10@yandexl.ru

This article is devoted to the complex thermal analysis of flux, betulinol diphthalate, for stencil and solder pastes used in thick-film and thin-film surface mount technologies. Comprehensive thermal analysis established that the decomposition of betulinol diphthalate in an argon atmosphere and in air proceeds in two stages in the temperature range 165-460 °C. It is shown that the mechanism of decomposition of the flux in an oxidizing and inert atmosphere is different, the ongoing oxidative processes inhibit the process of complete decomposition of the structure of betulinol diphthalate. Differential scanning calorimetry and thermogravimetry established that when betulinol diphthalate is heated in an inert atmosphere of argon in the temperature range 165-460 °C loss of 96.5% of the original mass, and in the oxidizing one – 79.6%. Stepwise decrease in the mass of the flux in the temperature range: in air 165-215 °C – 19.3%, 215-355 °C – 25.4%, 355-390 °C – 26.3%; in an argon atmosphere: 165-285 °C – 24.9%, 285-355 °C – 17.0%, 355-465 °C – 54.3% indicates a fairly wide range of fluxing activity of betulinol diphthalate. The wide range of chemical activity of betulinol diphthalate makes it possible to use it in stencil and solder pastes with different reflow temperatures.

**Keywords:** paste, flux, betulinol diphthalate, thermal destruction, thermal oxidative destruction, surface mounting

В настоящее время номенклатура порошков для технологии поверхностного монтажа продолжает расширяться, однако единой пасты, удовлетворяющей требованиям технологии, не разработано [1].

Флюс, являясь компонентом пасты, должен обеспечивать прохождение процесса пайки или вжигания в той температурной области, в которой оплавляются паяльная или трафаретная пасты.

В связи с этим подбор соответствующего флюса для рецептур паст для трафаретной печати и порошков припоя для низкотемпературной пайки продолжает оставаться актуальным.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств флюса, дифталата бетулинола, для паст, используемых в тонко пленочной и толсто пленочной технологии поверхностного монтажа при изготовлении электронных устройств.

### Материалы и методы исследования

В качестве флюса для паяльной пасты использовали дифталат бетулинола (C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>O<sub>8</sub>) [2].

Дифталат бетулинола – 3β,28-дифталатокси-луп-20(29)-ен формулы (I) является сложным эфиром фталевой кислоты и бетулинола (рис. 1).

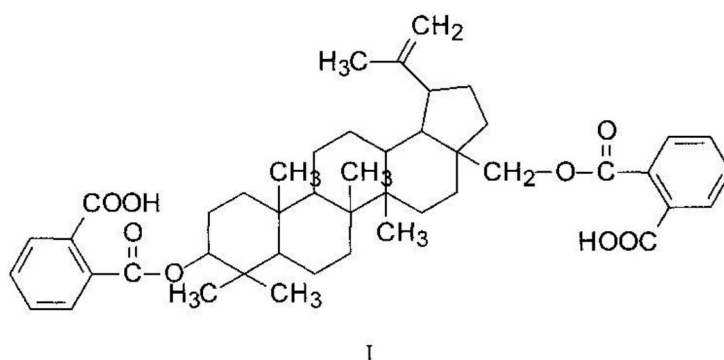


Рис. 1. Структурная формула дифталата бетулинола

Комплексный термический анализ образцов дифталата бетулинола проведен с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирмы NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия, TG) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC).

Использовался платина/платино-родиевый держатель (TG-DSC сенсор типа S) в сочетании с  $Al_2O_3$ -тиглями с проколотыми крышками. Образцы подвергались нагреванию по температурной программе со скоростью 5 К/мин от 40 °С до 500 °С. Для исследования термодеструкции один из образцов нагревался в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин. Другой – при изучении термоокислительной деструкции – в потоке воздуха со скоростью 30 мл/мин.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Вопросы конструирования и технологии изготовления изделий всегда находятся в тесной связи [3]. Особенно отчетливо это проявляется применительно к микросхемам. Пленочные интегральные схемы могут быть выполнены на тонких и на толстых пленках или при сочетании тех и других. Трафаретная и паяльная паста должны обладать хорошей адгезией к подложке, что зависит от выбранного связующего и флюса [4].

Впервые в качестве флюсов в паяльных пастах было предложено использовать четвертичные аммониевые соли [5]. Изготовление электронных устройств дорогостоящее и трудоёмкое, следовательно, свойства материалов, используемых в их производстве, должны быть всесторонне исследованы. Физико-химическое исследование бро-

мида диэтилдибензиламмония показало, что он обладает хорошими флюсующими свойствами в низкотемпературных паяльных пастах с рабочей температурой оплавления порошков припоя в интервале температур 140–250 °С [6]. Оставшаяся часть флюса-связки после пайки некоррозионно-активная и непроводящая, что позволяет исключить стадию отмычки печатных плат, их ремонт и снизить трудоемкость при изготовлении электронных устройств. Для расширения номенклатуры флюсов для паст, используемых в технологии поверхностного монтажа, предложено использовать дифталат бетулинола.

Химическая активность флюса зависит от многих факторов, особенно от концентрации реагируемых материалов, температуры, времени и окружающей среды: инертной или окислительной. В связи с этим деструкция дифталата бетулинола исследовалась в инертной и окислительной атмосфере.

На рис. 2 приведена термограмма разложения дифталата бетулинола при нагревании его в инертной атмосфере (аргон). Данный образец термически устойчив до 185 °С. Небольшая убыль массы (0,6%) в начале нагрева связана с процессом ухода адсорбционной влаги, которому соответствует широкий эндотермический эффект на кривой DSC с максимумом при температуре 64,7 °С.

Плавление данного образца дифталата бетулинола происходит при температуре 165,5 °С ( $\Delta H = 13,89$  J/g). После чего наступает процесс его деструкции, протекающий в несколько стадий. Первая стадия термодеструкции дифталата бетулинола протекает в температурной области 185–290 °С и описывается широким плохо выраженным эндотермическим эффектом ( $\Delta H = 42,41$  J/g).

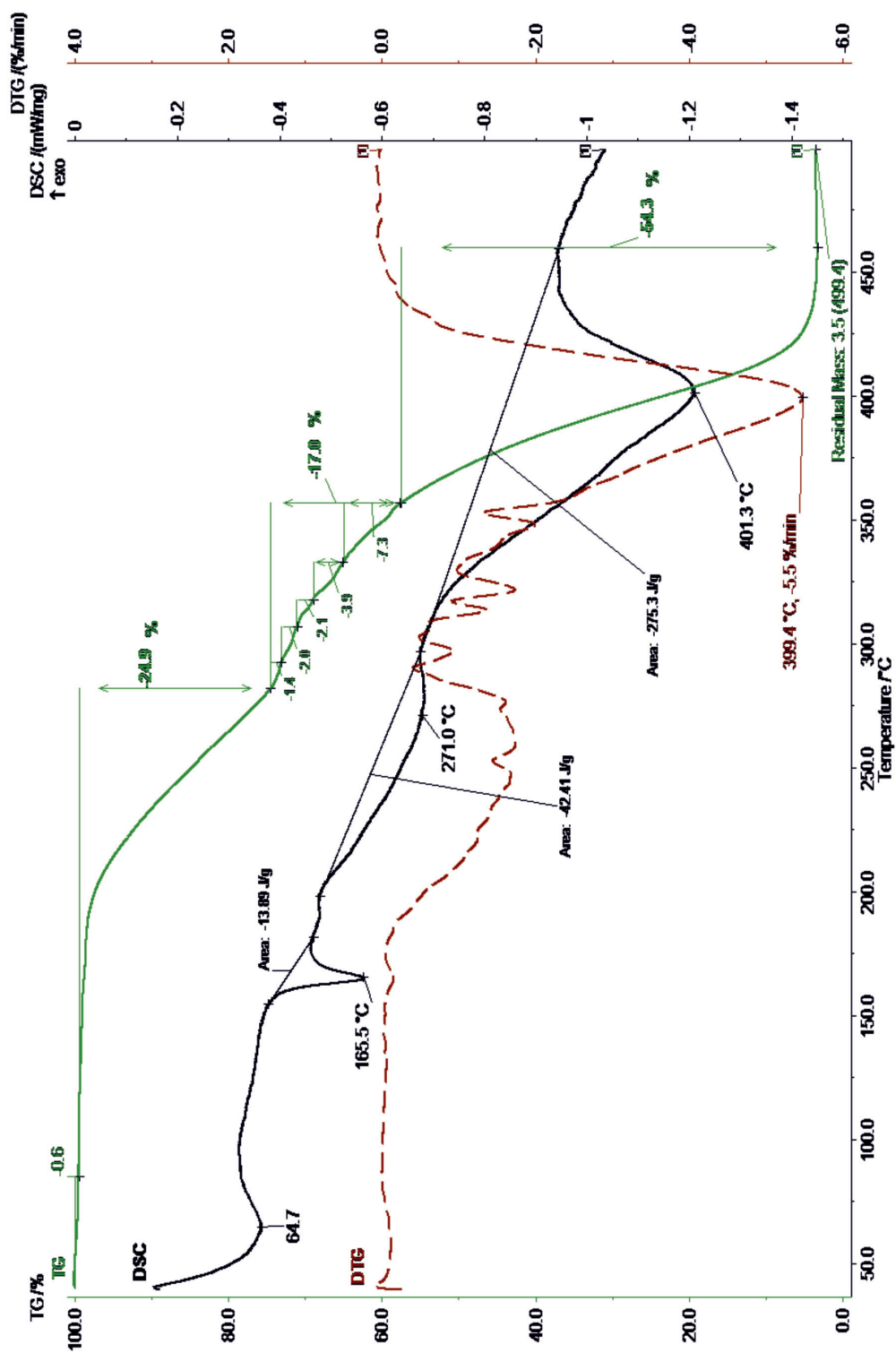


Рис. 2. Кривые TG, DTG и DSC для дифталата бензинола при нагревании в атмосфере аргона

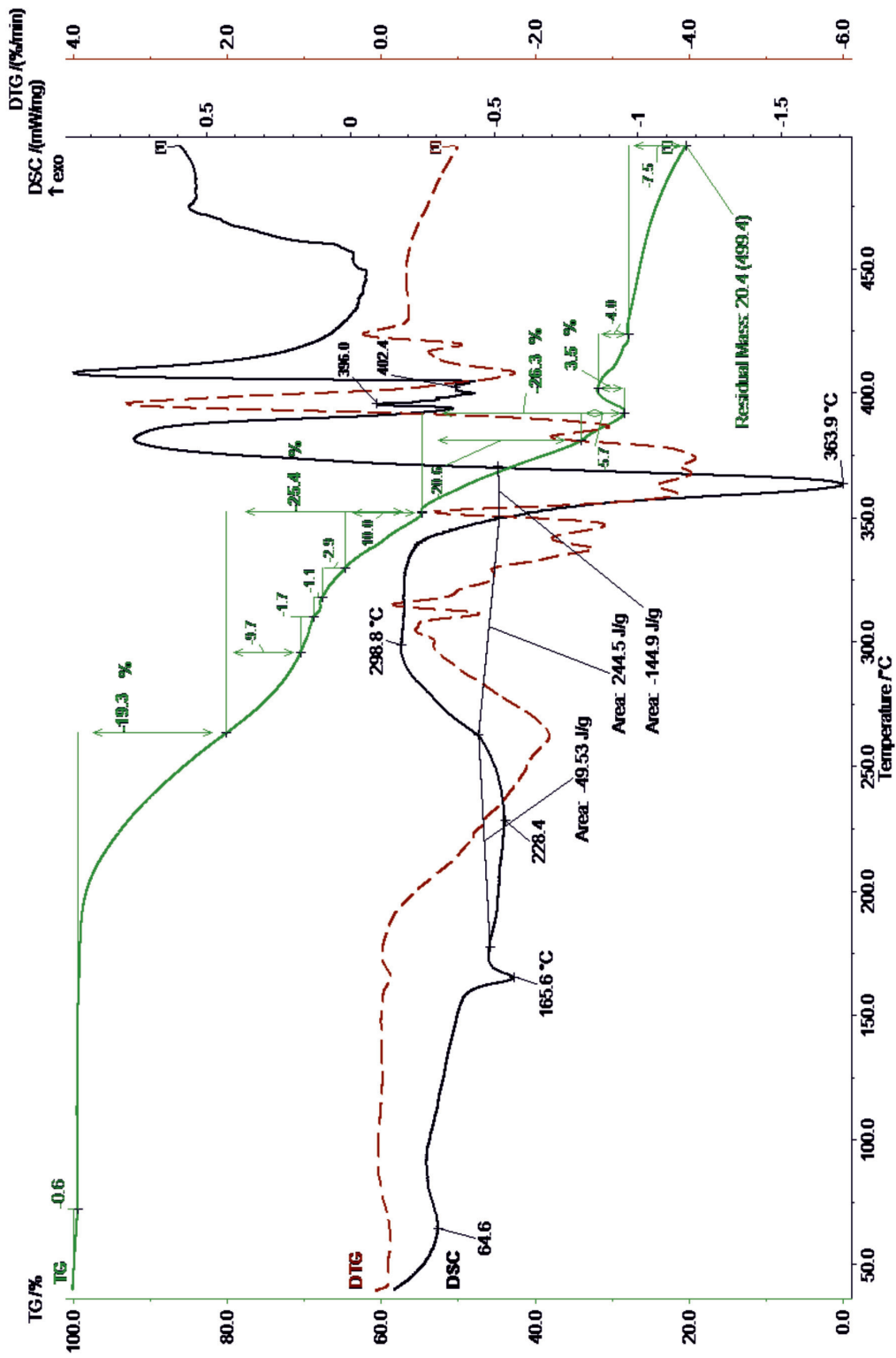


Рис. 3. Кривые TG, DTG и DSC для диффралаата бетулинола при нагревании на воздухе

Потеря массы на этом этапе составила 24,9% от исходной массы образца. Исходя из анализа структурной формулы дифталата бетулинола (рис. 1), это может быть следствием отщепления моноэфирной группировки, связанной с циклической структурой спирта через метиленовую группу:  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})$ . Молярная масса этой группировки ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$ ) составляет 197 г/моль, что соответствует 24,25% мас.

Вторая стадия процесса описывается значительным эндотермическим эффектом при температуре максимума 401,3 °C ( $\Delta H = 275,3 \text{ J/g}$ ).

На второй стадии процесса разложения дифталата бетулинола можно выделить два участка. Первый – в области температур 290–360 °C, который характеризуется ступенчатой потерей массы: 2,0; 2,1; 3,9 и 7,3% (рис. 2, кривая TG) при температурах 297,5; 314,0; 322,2 и 348,5 °C соответственно. Суммарная убыль массы на этом участке составила 16%. Такой характер потери массы образца может быть связан с последовательным отщеплением боковых радикалов в молекуле бетулинола, расчетная масса этих элементов его структуры составляет 17% мас.

Второй участок относится к температурной области 360–460 °C. Разложение при этом проходит более интенсивно – со скоростью 5,5%/мин, что значительно превышает среднюю скорость убыли массы на первом участке: 0,5–1,3%/мин. В этой температурной области происходит убыль 54,3% исходной массы, что связано, вероятно, с распадом многоядерной циклической структуры бетулинола, молярная масса которого 443 г/моль, что составляет 60% мас. По окончании процесса нагрева к 500 °C остаточная масса образца составила 3,5%, что свидетельствует о полном распаде структуры дифталата бетулинола.

На рис. 3 приведена термограмма разложения дифталата бетулинола в окислительной атмосфере. Термическая устойчивость данного вещества при нагревании на воздухе находится в тех же пределах (185 °C), что и при нагревании в аргоне.

Процесс разложения дифталата бетулинола при нагревании на воздухе, так же как и в аргоне, протекает в две стадии.

Первая стадия процесса термоокислительной деструкции дифталата бетулинола наступает после плавления вещества ( $T_m = 165,6 \text{ °C}$ ), сопровождается потерей 19,3% исходной массы и описывается на кривой DSC широким плохо выраженным эндотермическим эффектом с  $\Delta H = 49,53 \text{ J/g}$ . Сопоставляя величины потери массы на этой стадии и строение

моноэфирной группировки, можно предположить, что в окислительной атмосфере ее отщепление происходит по сложноэфирной связи. Молярная масса уходящей в этом случае группы ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3$ ) составляет 149 г/моль и соответствует 20,2% мас., что хорошо коррелирует с экспериментальным значением убыли массы на этой стадии.

Окислительная атмосфера вносит ряд отличий в характер термоаналитических кривых. Так, если для инертной атмосферы характерен эндотермический характер всех происходящих процессов, то при нагревании на воздухе на кривой DSC присутствуют и экзотермические эффекты, что свидетельствует о протекании и окислительных процессов.

На второй стадии процесса термоокислительной деструкции дифталата бетулинола в области температур 265–350 °C на кривой DSC наблюдается широкий экзотермический эффект при температуре максимума 298,8 °C с  $\Delta H = -244,5 \text{ J/g}$ . Процесс убыли массы на этой стадии, так же как и при нагревании в инертной атмосфере (рис. 3), носит ступенчатый характер и, по всей вероятности, также соответствует отщеплению боковых радикалов в структуре спирта, которые в воздушной атмосфере окисляются, что приводит к значительно большей убыли массы – 25,4%, по сравнению с термодеструкцией.

Третья стадия процесса термоокислительной деструкции, связанная, по видимости, с распадом циклической структуры бетулинола, характеризуется узким эндотермическим эффектом с максимумом при температуре 363,9 °C и  $\Delta H = 142,8 \text{ J/g}$ . Следует отметить, что геометрия и энергетические характеристики этого эффекта существенно отличаются от наблюдаемого в этой области температур при нагреве в инертной атмосфере: температура его максимума – 363,9 °C значительно ниже (401,3 °C), поглощаемая энергия – 142,8 J/g почти вдвое меньше (275,3 J/g). Убыль массы на этом участке протекает в две ступени, составляя в сумме 26,3%, что также  $\approx$  в 2 раза меньше (54,3%). Все эти показатели свидетельствуют об ином механизме процесса разложения исходной структуры в окислительной атмосфере по сравнению с инертной. И дальнейший характер термоаналитических кривых это подтверждает: наблюдается серия экзотермических эффектов при 396,0 и 402,4 °C, которые сопровождаются увеличением массы на 3,5%.

### Заключение

Комплексным термическим анализом установлено, что процесс разложения флю-

са дифталата бетулинола в инертной и окислительной атмосфере протекает в две стадии в интервале температур 165–460 °С.

Механизм разложения флюса в окислительной и инертной атмосфере различен, протекающие окислительные процессы затормаживают процесс полного распада структуры дифталата бетулинола: его остаточная масса при нагревании на воздухе составила 20,4% в отличие от 3,5% – в аргоне.

Постадийное убывание массы флюса в интервале температур: на воздухе 165–215 °С – 19,3%, 215–355 °С – 25,4%, 355–390 °С – 26,3%; в атмосфере аргона: 165–285 °С – 24,9%, 285–355 °С – 17,0%, 355–465 °С – 54,3% свидетельствует о достаточно широком диапазоне флюсующей активности дифталата бетулинола и возможности применения его в трафаретных и паяльных пастах с различной температурой вжигания и оплавления.

### Список литературы

1. Материалы для пайки и ремонта печатных плат // Группа компаний Остек. 2013. № 14. 92 с. [Электронный ресурс]. URL: [https://ostec-materials.ru/upload/iblock/f60/f60\\_b6471a7a2705150e35f4304955b10.pdf](https://ostec-materials.ru/upload/iblock/f60/f60_b6471a7a2705150e35f4304955b10.pdf) (дата обращения: 17.06.2021).
2. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения дифталата бетулинола // Патент РФ № 2614149. Патентообладатель ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН». 2017. Бюл. № 9.
3. Белоус А.И., Емельянов В.А. Основы технологии микромонтажа интегральных схем. М.: ДМК Пресс, 2013. 316 с.
4. Архипов А.В. Технологии поверхностного монтажа [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Б.Н. Березков; Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. акад. С.П. Королева (нац. исслед. ун-т); А.В. Архипов. Самара: Издательство СГАУ, 2011. 84 с.: ил. Электрон. текстовые и граф. дан. (1 файл: 1,31 Мбайт). [Электронный ресурс]. URL: <https://rucont.ru/efd/229980> (дата обращения: 30.06.2021).
5. Полежаева Н.И., Полежаева И.В. Термическая деструкция бромид диэтилдибензиламмония // Химия и химическая технология: материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции (Караганда, 28 февраля – 2 марта 2012 г.). Караганда: Издательство Карагандинского государственного университета им. академика Е.А. Букетова, 2012. Т. 1. С. 211–213.
6. Полежаева Н.И., Ромулов А.В. Физико-химическое исследование свойства флюса, бромид диэтилдибензиламмония, для низкотемпературных паяльных паст // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 10. С. 45–49.