

УДК [666.364 + 661.185.232]:544.778.3

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮСА,  
БРОМИДА ДИЭТИЛДИБЕНЗИЛАММОНИЯ,  
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАЯЛЬНЫХ ПАСТ**<sup>1</sup>Полежаева Н.И., <sup>2</sup>Ромулов А.В.<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>АО «КБ Искра», Красноярск, e-mail: info@iskrabb.ru

Настоящая статья посвящена исследованию физико-химических свойств флюса, бромида диэтилдибензиламмония, для низкотемпературных паяльных паст, используемых в технологии поверхностного монтажа. Дифференциальной сканирующей калориметрией и термогравиметрией установлено, что при нагревании бромида диэтилдибензиламмония в инертной атмосфере аргона в интервале температур 140–250 °С происходит полное разложение четвертичной аммониевой соли с потерей 99 % исходной массы. Результаты масс-спектрометрического анализа показали, что в конечных продуктах термической деструкции флюса присутствуют этан, бутан, бутен, ацетилен, а также бромсодержащие осколочные ионы. Газообразные продукты термодеструкции бромида диэтилдибензиламмония не агрессивны и при конденсации на поверхностях компонентов печатных плат не вызывают коррозию электронной аппаратуры. Остатки флюса-связки, полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и бромида диэтилдибензиламмония, после оплавления некоррозионноактивны и непроводящи. Это позволяет исключить стадию отмывки печатных плат и их ремонт, уменьшить количество брака, что приводит к снижению трудоемкости при изготовлении электронных устройств и увеличению производительности труда.

**Ключевые слова:** флюс, бромид диэтилдибензиламмония, органическое связующее, полиэфирная смола, модифицированная канифолью, флюс-связка, паяльная паста, поверхностный монтаж

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF FLUX, DIETHYLDIBENZYLAMMONIUM  
BROMIDE, FOR LOW-TEMPERATURE SOLDER PASTES**<sup>1</sup>Polezhaeva N.I., <sup>2</sup>Romulov A.V.<sup>1</sup>Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, e-mail: piv-80@mail.ru;<sup>2</sup>JSC Design bureau «Iskra», Krasnoyarsk, e-mail: info@iskrabb.ru

This article is dedicated to the research of physico-chemical properties of low-temperature solder flux (diethyldibenzylammonium bromide), used in surface-mount technology. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis indicates that this substance is chemically active within the temperature range of 140–210 °C while heated in atmospheric air. Thermal analysis, performed in inert argon atmosphere during heating, shows that quaternary ammonium salt completely decomposes within the temperature range of 140–250 °C, losing 99 % of its initial mass. Mass spectrometric analysis revealed that residue from thermal decomposition of flux consists of ethane, butane, butene, acetylene and bromine-containing fragmentary ions. Gaseous products of diethyldibenzylammonium bromide thermal destruction aren't capable of causing corrosion of electronic apparatus when condensed on the surface of the circuit board. After-fusion residues of the flux binder – rosin-modified polyester resin and diethyldibenzylammonium bromide – are non-corrosive and non-conductive. This allows to exclude plate cleaning and repair and decrease amount of defects, and therefore allows to reduce labor input and expenses of electronic devices production.

**Keywords:** flux, diethyldibenzylammonium bromide, organic binder, polyester resin, rosin-modified, flux-binder, solder paste, surface-mount technology

Поверхностный монтаж – технология изготовления электронных устройств, а также связанные с данной технологией методы конструирования печатных узлов [1].

Целью технологии является качественный результат пайки с максимальной повторяемостью. Это основные требования при крупносерийном и мелкосерийном производстве [1].

Выбор материалов для пайки является самым сложным, так как необходимо подобрать паяльную пасту, соответствующую требованиям технологии поверхностного монтажа [2].

Флюс, являясь компонентом паяльной пасты, обеспечивает прохождение процесса пайки.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств флюса, бромида диэтилдибензиламмония, для низкотемпературных паяльных паст.

**Материалы и методы исследования**

В качестве флюса для низкотемпературной паяльной пасты использовали бромид диэтилдибензиламмония  $[N(C_2H_5)_2(C_6H_5CH_2)_2]Br$  [3].

Комплексный термический анализ бромида диэтилдибензиламмония проведен с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирмы NETZSCH), сочетающего одновременное измерение измене-

ний массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия) и совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 *Aeolos* (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Использовался платина/платино-родиевый держатель (TG-DSC сенсор типа S) в сочетании с корундовыми ( $Al_2O_3$ ) тиглями с проколотыми крышками [4–6]. Флюс, бромид диэтилдибензиламмония, подвергался нагреванию от температуры 40 °C до 600 °C по температурной программе со скоростью 5 град/мин, в динамической атмосфере аргона (скорость потока газа: 30 мл/мин.) [5].

Квадрупольный масс-спектрометр (ионизация электронным ударом) подключен к STA с помощью линии подачи газов с постоянной температурой 230 °C. Масс-спектрометр QMS 403 позволяет определить массовые числа от 1 до 300 а.е.м. Данные, полученные с масс-спектрометра, программно объединены с данными STA системы [4–6].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Паяльная паста представляет собой суспензию порошка припоя в флюсующей связующей [7].

Без флюса пайка становится невозможной [8]. Даже незначительное окисление предотвращает нормальное смачивание места пайки.

Флюс – компонент паяльных паст должен хорошо растворяться в органической связке; не взаимодействовать с порошком припоя при хранении пасты; проявлять химическую активность при температуре пайки; обладать возможно меньшими коррозионным воздействием и токсичностью [1].

Механизм действия флюса заключается в том, что окисные пленки металла и припоя растворяются или разрыхляются и всплывают на поверхности флюса. На поверхности очищенного (активированного) металла образуется защитный слой флюса, препятствующий возникновению новых окисных пленок и загрязнений (если сам флюс не разлагается при перегреве). Жидкий припой должен замещать флюс и взаимодействовать с основным металлом. Поэтому смачиваемость припоем спаиваемых поверхностей должна быть больше, чем у флюса [9].

Химическая активность флюса, используемого в технологии поверхностного монтажа, должна проявляться только при температуре пайки. При температурах эксплуатации аппаратуры флюс должен быть нейтральным и некоррозионноактивным [9].

Термический анализ показал, что бромид диэтилдибензиламмония химически активен при рабочих температурах оплавления низкотемпературных паяльных паст 140–250 °C (рис. 1).

Дополнительное требование к флюсу состоит в том, что он не должен образовывать агрессивных паров, которые, конденсируясь на компонентах печатных плат, вызывают коррозию металлических поверхностей и влияют на работу электронной аппаратуры [9].

Для определения продуктов термодеструкции бромида диэтилдибензиламмония был проведен его термический масс-спектрометрический анализ в инертной атмосфере.

При нагревании бромида диэтилдибензиламмония в интервале 140–250 °C происходит полное разложение четвертичной аммониевой соли с потерей 99% исходной массы (рис. 1).

Этот процесс описывается на кривой DSC двояким эндотермическим эффектом с максимумами при температурах 174,4 °C и 185,1 °C. Энтальпия разложения бромида диэтилдибензиламмония составила  $\Delta H = 555,50 \pm 0,01$  Дж/г.

Результаты масс-спектрометрического анализа (рис. 2) показали, что разложение бромида диэтилдибензиламмония начинается с отщепления от молекулярного иона бензильных заместителей  $C_6H_5CH_2^+$  ( $m/z$  91) с образованием третичного ( $m/z$  163) или вторичного ( $m/z$  73) аминов, с последующим отщеплением этильного заместителя  $C_2H_5^+$  ( $m/z$  29) и элиминированием молекулы этилена ( $m/z$  28) по схеме 1.

Кроме того, в масс-спектре разложения бромида диэтилдибензиламмония зафиксированы различные углеводороды: этан ( $m/z$  30), бутан ( $m/z$  58), бутен ( $m/z$  56) – продукты рекомбинации отщепляющихся этильных заместителей, ацетилен ( $m/z$  26) – продукт перегруппировки бензильного катиона, который, в свою очередь, распадается с отщеплением ацетилена:

В масс-спектре продуктов разложения бромида диэтилдибензиламмония присутствуют также бромсодержащие осколочные ионы с  $m/z$  81, 82, 96, 110.

Остатки флюсующего связующего после пайки должны быть нейтральными и не вызывать коррозию электронной аппаратуры.

В процессе оплавления паяльной пасты основная часть флюсующего связующего испаряется и выгорает, оставшаяся же часть должна быть некоррозионной и непроводящей. На коррозионную активность флюс-связка после оплавления была проверена на медных пластинках в камере влаги: темпе-

ратура  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ , время 21 день, влажность  $(93 \pm 3)\%$  [10]. Полученные результаты показали, что оставшаяся часть после оплавления флюса-связки некоррозионноактив-

на [11]. Удельное объемное сопротивление оставшейся части после оплавления и выдержки ее в камере влаги составило в среднем  $1,7 \times 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  [3].

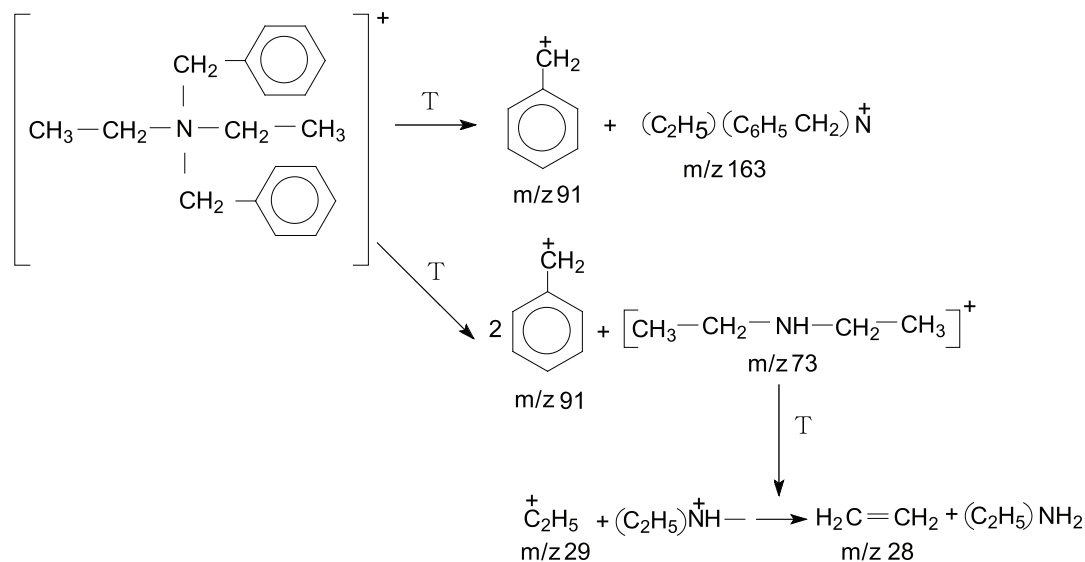


Схема 1. Разложение катиона диэтилдибензиламмония при нагревании в инертной атмосфере

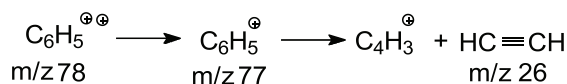


Схема 2. Распад бензильного катиона

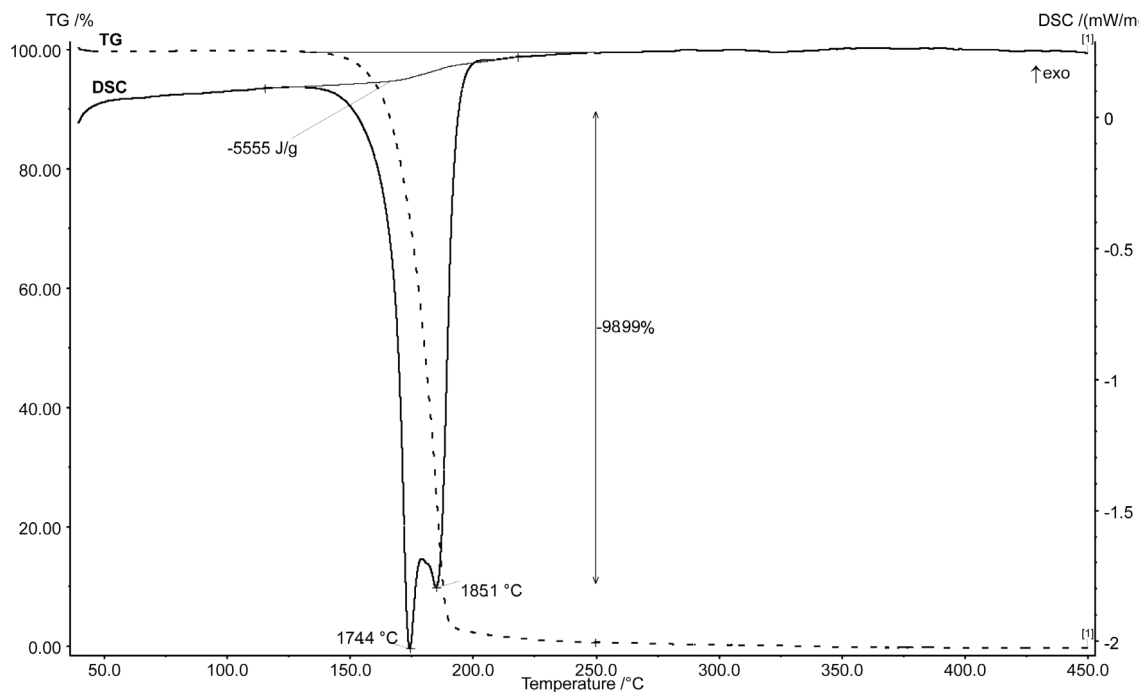


Рис. 1. Кривые TG и DSC для бромид диэтилдибензиламмония при нагревании в инертной атмосфере

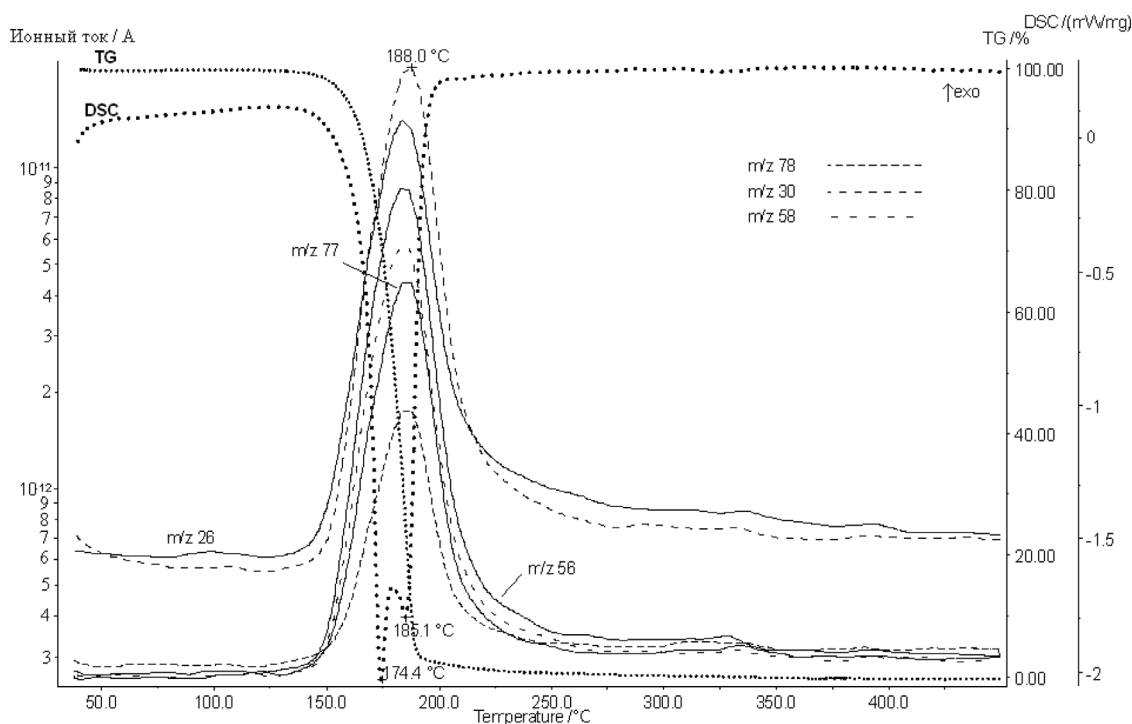


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра бромида диэтилдобензиламмония при нагревании в инертной атмосфере

После пайки остатки флюсующего связующего, полиэфирной смолы, защищают металлические поверхности от контакта с окружающей средой. Полиэфирная смола является хорошим диэлектриком, но при этом она чувствительна к внешним воздействиям и разрушается при температурных колебаниях. Разрушение полиэфирной смолы приводит к попаданию на поверхность печатных плат продуктов термодеструкции, которые обладают проводимостью и вызывают коррозию при соприкосновении с влагой.

Считается, что безотмывочные пасты не должны содержать галогенов. Однако в процессах без отмывки после пайки можно использовать и галогенсодержащие пасты, ибо вопрос «мыть или не мыть?» следует решать только исходя из требований надежности готового продукта [7].

### Закключение

Комплексным термическим анализом установлено, что флюс бромид диэтилдобензиламмония в интервале температур 50–140 °С химически активен и не изменяет состав при нагревании. С повышением температуры от 140 до 250 °С происходит полное разложение бромида диэтилдобензиламмония с потерей 99 % исходной массы.

Масс-спектрометрическим анализом показано, что при разложении бромида диэтилдобензиламмония не образуются агрессивных паров, обладающих коррозионным воздействием на электронную аппаратуру.

Оставшаяся часть флюса-связки после пайки является некоррозионноактивной и непроводящей, что позволяет исключить стадию отмывки печатных плат и их ремонт, что снижает трудоемкость при изготовлении электронных устройств.

### Список литературы

1. Материалы для пайки и ремонта печатных плат [Электронный ресурс] // Группа компаний Остек. – 2013. – № 14. – 92 с. URL: [https://ostec-materials.ru/upload/iblock/f60/f60\\_b6471a\\_7a2705150e35f4304955b10.pdf](https://ostec-materials.ru/upload/iblock/f60/f60_b6471a_7a2705150e35f4304955b10.pdf) (дата обращения: 10.09.2017).
2. Кантер А, Вахрушев О. Качественная паяльная паста – залог успешного производства // Технологии в электронной промышленности. – 2009. – № 7. – С. 16–18.
3. Полежаева Н.И., Полежаева И.В., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Получение и исследование свойств низкотемпературных припойных паст на основе полиэфирной смолы и бромида диэтилдобензиламмония // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 4. – С. 689–690.
4. Федорчук М.А., Тарасова Л.С., Кузнецов П.Н. Исследование процесса термоокислительной деструкции бурых углей на воздухе методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: статьи Всерос. науч.-практ. конф. (Красноярск, 3–4 декаб. 2009 г.). – Красноярск: СибГТУ, 2010. – Т. 1. – С. 240–245.

5. Полежаева Н.И., Тарасова Л.С. Термическая деструкция полиэфирной смолы, модифицированной ка-нифолью // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 161–166.
6. Реакционная способность бурых углей в усло-виях термоокислительной деструкции / П.Н. Кузне-цов [и др.] // Химия твердого топлива. – 2012. – № 1. – С. 12–16.
7. Нижник М. Паяльные пасты: все о главном // Про-изводство электроники: технологии, оборудование, матери-алы. – 2008. – № 5. – С. 27–32.
8. Сускин В.В. Основы технологии поверхностного монтажа [Текст] / В.В. Сускин // Рязань: Издательство Узо-рочье, 2001. – 160 с.
9. Медведев А.М. Сборка и монтаж электронных устройств [Текст] / А.М. Медведев. – М.: Техносфера, 2007. – 256 с.
10. Полежаева Н.И., Полежаева И.В., Федоров В.А. Полиэфирная смола, модифицированная продуктом ком-плексной переработки коры лиственницы // Известия выс-ших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 6. – С. 88–90.
11. ГОСТ Р МЭК 61191-1-2010. Национальный стан-дарт РФ. Печатные Узлы. Часть 1. Поверхностный мон-таж и связанные с ним технологии. Общие технические требования. – Введ. 2011-07-01 [Электронный ресурс]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 69 с. – <http://docs.cntd.ru/document/1200083562> (дата обращения: 10.01.2017).