

ORCID: 0000-0001-9227-2000

Ю. В. Ніколенко

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
nikolenkoyu960@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
lyashenko.yurij@gmail.com

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h.; 81.05.bx.; 68.35.fx,
64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-90-99

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОЦЕС ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ОЛОВА НА МІДНИЙ ПОРОШОК

Досліджено вплив ультразвукового перемішування на процес хімічного осадження олова на порошкову мідь. Встановлено, що використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова на мідний порошок впливає на швидкість росту фази Cu_6Sn_5 . Проаналізовано фазовий склад порошків, що отримані у ході хімічного осадження олова та проведено кількісний аналіз утворених фаз після процесу хімічного осадження олова на мідний порошок.

Ключові слова: хімічне осадження, растрова електронна мікроскопія, мідь, олово, ультразвуковий диспергатор.

Вступ

Перехід до нанотехнологій в електротехніці та приладобудуванні зумовлює необхідність пошуку шляхів локального осадження тонких прошарків припою, що використовуються у процесі спаювання елементів електротехніки та виготовлення окремих деталей приладів [1]. Нанесення припоїв у вигляді таблеток, дроту, фольги або занурення виробу в розплав не дозволяє зберегти форму і розміри елементів виробу. Альтернативними варіантами є локальне нанесення паяльних паст, в яких припой знаходиться у вигляді мікро або наночастинок у матриці флюсу, або осадження припою у вигляді плівок із застосуванням вакуумних технологій або відновлення металів з розчинів (хімічне осадження) [2].

Припої на основі олова та його сплавів з міддю знайшли широке технологічне застосування завдяки таким корисним властивостям, як низька температура плавлення,

корозійна стійкість, низька токсичність. Покриття міді оловом використовується в електронній промисловості в процесі виготовлення контактів на друкованих платах. Традиційно такі покриття отримують шляхом електроосадження з електролітів [3]. Альтернативним, більш економічним та простим способом може стати хімічне осаження тонких прошарків олова на мідь. Реакції хімічного осаження металу з розчину відбувається на мікрокатодних ділянках поверхні, тоді як електролітичне осаження металу підкладки на мікроанодних [4]. Основною перевагою цього методу є можливість отримання однорідних плівок олова на складнопрофільованих поверхнях міді без застосування струму.

Порошок з поверхневими прошарками іншого елементу або сплаву може бути використано в технології L-PBF (laser powder bed fusion). Лазерне порошкове плавлення (L-PBF) - це тип адитивного виробництва, при якому тонкий шар порошку наноситься на підкладку та розплавляється лазерним променем, потім додаються наступні прошари і наплавлення повторюється, формуючи 3D структуру прошарок за прошарком [5]. Ця технологія привернула увагу наукової спільноти та технологів можливістю виготовлення деталей з геометрією, яку неможливо реалізувати традиційними методами обробки. Також, можливе отримання матеріалів з просторово неоднорідною мікроструктурою, або з включеннями метастабільних фаз. L-PBF стало промислово актуальним методом для швидкого виготовлення невеликих партій або окремих деталей. Вже більше 15 років існує зацікавленість до виготовлення деталей з міді та з дорогоцінних металів, таких як сплави золота та срібла з використанням L-PBF. Цільове застосування включає теплообмінники, асинхронні котушки та електродвигуни. Оскільки мідь та сплави з високим вмістом міді мають високу інфрачервону відбивну здатність і високу теплопровідність, то їх використання в L-PBF стає ускладненим [6,7]. Тому покриття міді тонкими прошарками олова може вирішити проблеми відбивання інфрачервоного випромінювання.

Метою роботи є дослідження впливу ультразвукового перемішування розчину електроліту на протікання процесу хімічного осаження олова на частинки мідного порошку. Для досягнення поставленої мети було застосовано ультразвуковий диспергатор та досліджено вплив ультразвуку на характеристики отриманих зразків хімічно осаженого олова на мідні порошинки.

4. Опис експерименту

Для виготовлення мідних порошоків, що покриті оловом, було підготовлено мідний порошок розміром до 50 мкм та розчин для хімічного осаження олова (див. Таблицю 1).

Таблиця 1 Склад розчину для хімічного осаження
Table 1 The composition of the solution for chemical precipitation

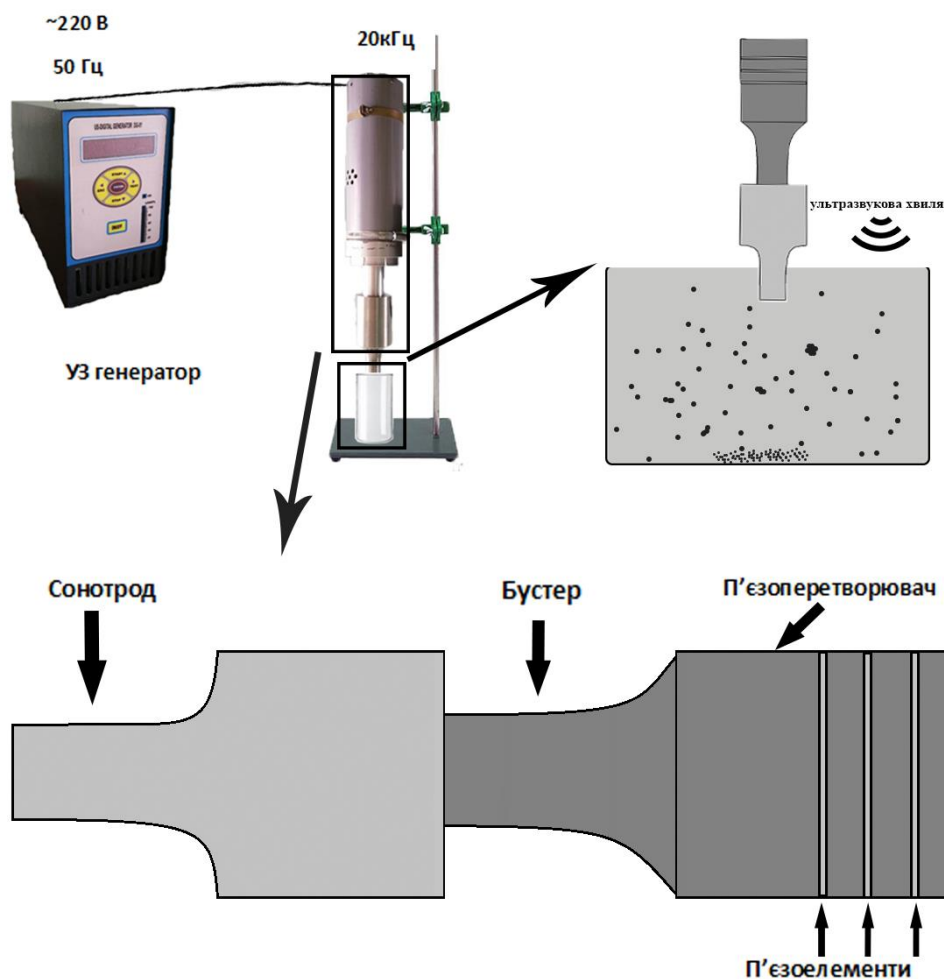
Назва	Кількість, г/л	Температура нанесення, С ⁰
Хлорид олова (II) (SnCl ₂)	10-20	55-65
Тіосечовина	80-90	
Хлорид натрію (NaCl)	75-90	
Соляна кислота (HCl)	15-17	

В даній роботі досліджувались три режими хімічного осаження олова на мідний порошок для встановлення впливу ультразвукового перемішування на процес осаження (див. Таблицю 2).

Таблиця 2 Типи зразків
Table 2 Types of samples

№	Кількість порошку, г	Об'єм розчину, мл	Температурний режим, С ⁰	Час осадження, хв	Спосіб перемішування
Зразок 1	3	300	від 20 до 62	13	ультразвуковий диспергатор
Зразок 2	3	300	62	10	ультразвуковий диспергатор
Зразок 3	3	300	62	10	механічне перемішування

Для дослідження впливу ультразвукового перемішування на процес хімічного осадження олова на мідний порошок було розроблено ультразвуковий диспергатор із застосуванням потужного ультразвукового випромінювача [8]. Особливістю цієї установки є автоматичне встановлення та підтримка резонансної частоти коливань сонотрода [див. Рис. 1].

Рис. 1. Схематичне зображення ультразвукового диспергатора.
Fig. 1. Schematic image of ultrasonic dispersant.

Відмінність досліджуваних зразків (див. Таблиця 2) пов'язана з застосованим режимом перемішування та в способі нагріву розчину в процесі хімічного осадження. В

процесі виготовлення Зразка 1 мідний порошок додали у розчин для хімічного осадження за кімнатної температури, далі в процесі ультразвукового перемішування температура розчину збільшувалась з 20 до 62 С⁰ (час осадження 13 хв). В випадку Зразка 2 розчин для хімічного осадження олова був попередньо нагрітий до температури 62 С⁰, потім в нього додавали мідний порошок та піддавали впливу ультразвуку в диспергаторі. Розчин для хімічного осадження Зразка 3 спершу нагріли до 62 С⁰, потім в нього додали мідний порошок, який перемішували механічно впродовж 10 хв.

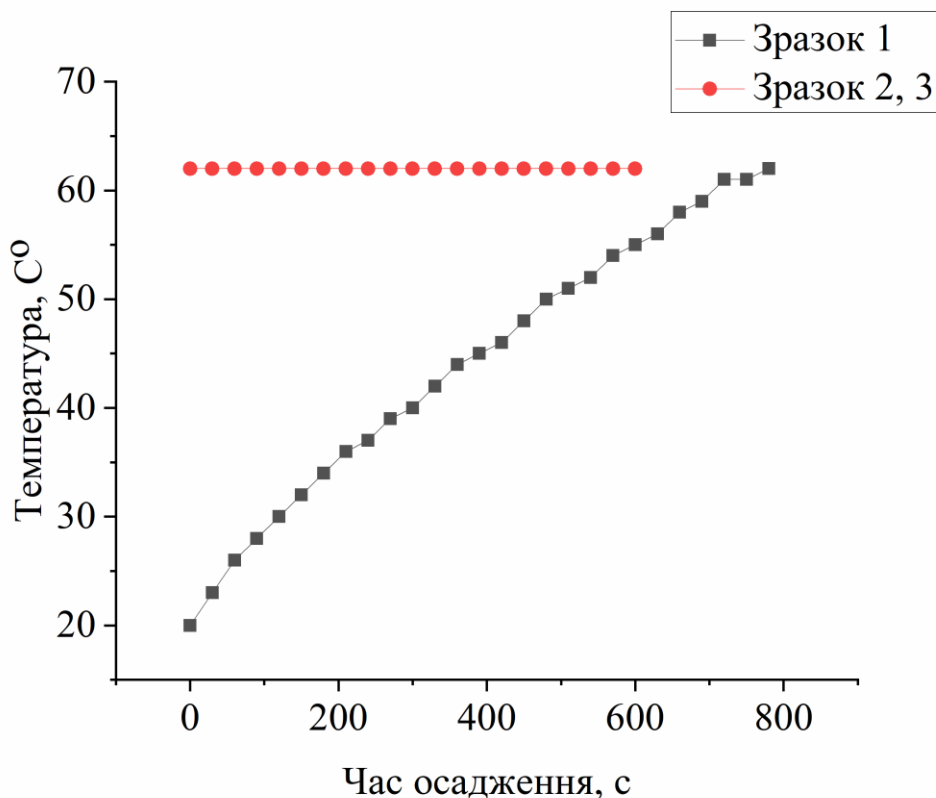


Рис. 2. Графік температурної залежності процесу хімічного осадження олова на мідний порошок

Fig. 2. Graph of the temperature dependence of the process of chemical deposition of tin on copper powder

5. Дослідження виготовлених зразків

Виготовлені зразки досліджувались за допомогою модифікованого растрового електронного мікроскопу РЕМ-200 та дифрактометра ДРОН-2. Виготовлені порошки були попередньо спресовані в прес-формі за зусилля 150 кгс/см². На рисунку 3а наведено дифрактограми зразків 1-3.

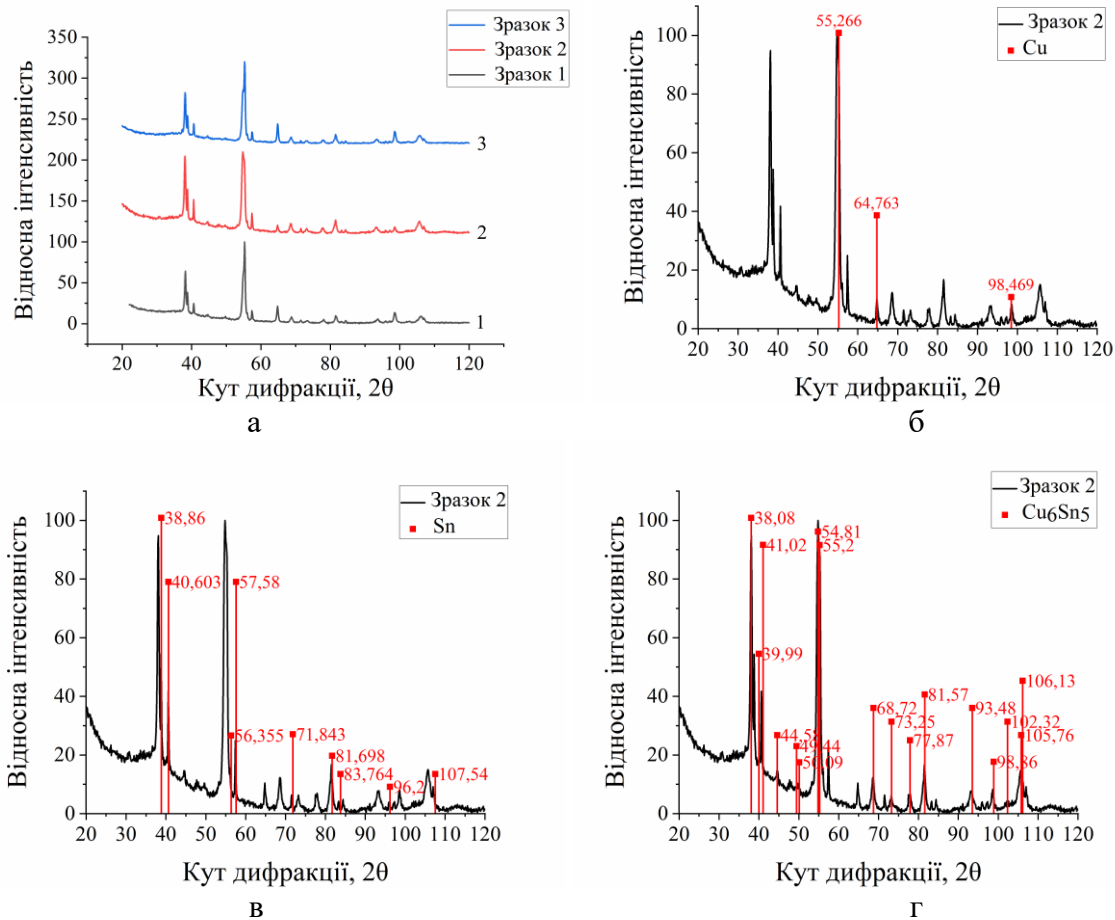


Рис. 3. Дифрактограми: (а) Зразка 1 (лінія 1), Зразка 2 (лінія 2), Зразка 3 (лінія 3); (б) Зразка 2 та еталона Cu; (в) Зразка 2 та еталона Sn; (г) Зразка 2 та еталона Cu₆Sn₅. (див. Таблиця. 1)

Fig. 3. Diffraction patterns: (a) Sample 1 (line 1), Sample 2 (line 2), Sample 3 (line 3); (b) Sample 2 and Cu standard; (c) Sample 2 and reference Sn; (d) Sample 2 and reference Cu₆Sn₅. (see Table 1)

Аналіз дифрактограм (Рис. 3а) порошків з прошарком хімічно осадженого олова показав, що фазовий склад всіх зразків однаковий. Інтенсивності піків відповідних дифрактограм кожного зразка відмінні. З цього слідує, що кількісне співвідношення між фазами в кожному із зразків є різним. На дифрактограмах (Рис. 3б-3г) видно, що фазовий склад отриманих порошків містить: Cu, Sn та проміжну фазу Cu₆Sn₅. Оскільки фазовий склад дифрактограм порошків після хімічного осадження олова на мідь однаковий, на рис. 3б-3г зображено дифрактограму лише Зразку 2.

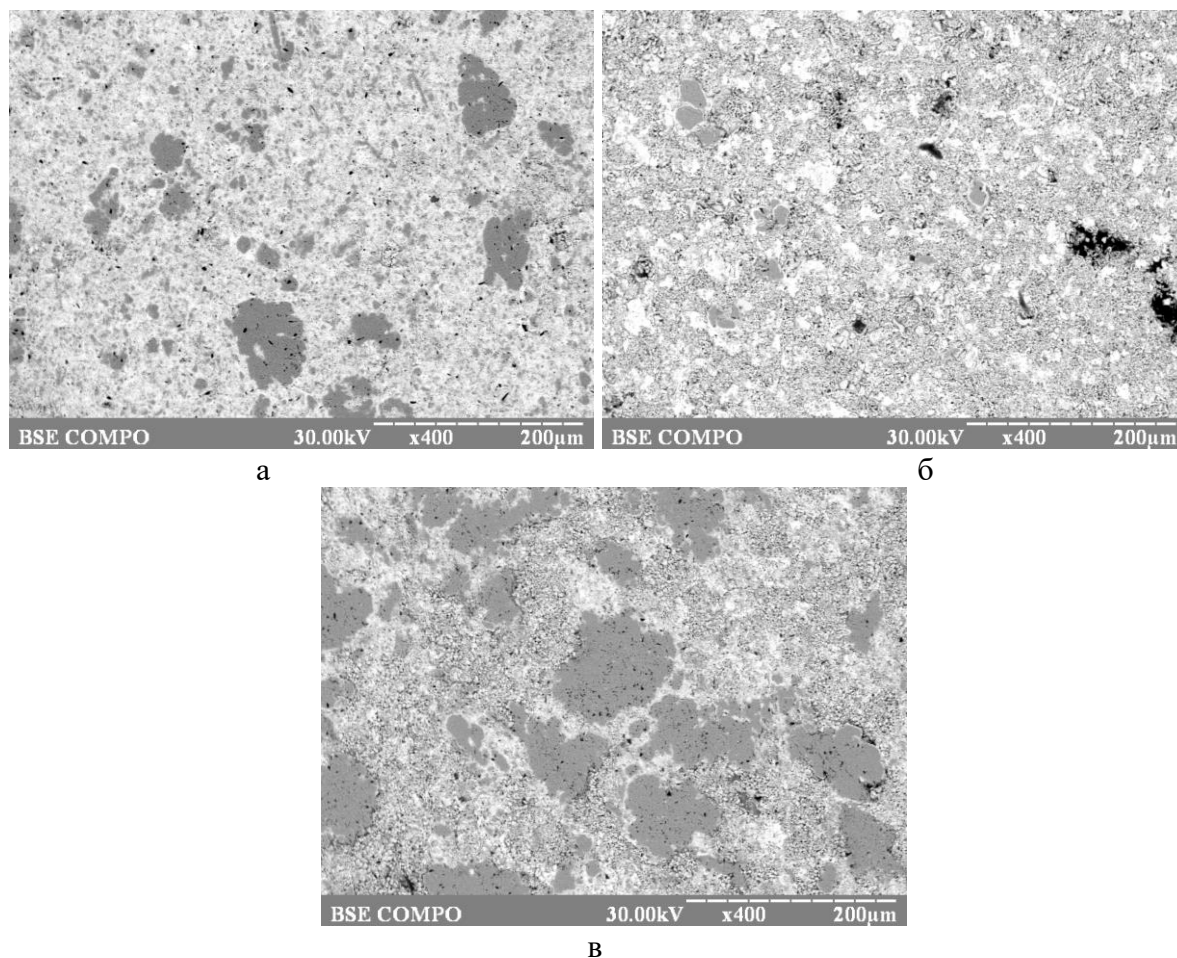


Рис. 4. СЕМ-зображення пресованих порошків: Зразок 1 (а), Зразок2 (б), Зразок 3 (в).
(див. Таб. 1)

Fig. 4. SEM images of pressed powders: Sample 1 (a), Sample 2 (b), Sample 3 (c).
(see Table 1)

На рис.4 показано зображення, що отримане на модифікованому растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 (СЕМ-зображення). Якісний розгляд СЕМ-зображень показав, що в різних режимах хімічного осадження олова на мідний порошок співвідношення між площами фаз відмінні (Таблиця 3).

Тут, для визначення об'ємної частки кожної з фаз у відповідному перерізі аналізу СЕМ-зображень поверхонь пресованих таблеток хімічно осадженого олова на мідний порошок, було використано відповідний програмний продукт [9]. Отримані на растровому електронному мікроскопі зображення зчитувалися попіксельно, пікселі одного відтінку кольору сумувалися і було отримано значення площі окремої фази відносно загальної площі зразка [10]. Після опрацювання отриманих значень площ кожної з фаз, було встановлено відсоткове співвідношення кожної з фаз у відповідних зразках (див. Таблицю. 3).

Проведений нами аналіз СЕМ-зображень спресованих таблеток хімічно осадженого олова на мідний порошок показав, що у випадку використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова відсотковий вміст Sn значно більший (40%, 49%) ніж в зразку де ультразвук не використовувався (9%) (див. Таб. 3). Також в Зразку 3 вміст фази Cu_6Sn_5 найбільший та складає 61%.

Таблиця 3 Відсотковий фазовий склад
Table 3 Percentage phase composition

№	Фазовий склад, %		
	Sn	Cu	Cu ₆ Sn ₅
Зразок 1	40	11.5	48,5
Зразок 2	49	51	
Зразок 3	9	30	61

6. Висновки

В роботі досліджено вплив ультразвукового перемішування на процес контактного осадження олова на мідні порошинки. Для процесу хімічного осадження олова на мідний порошок було розроблено ультразвуковий диспергатор із застосуванням потужного ультразвукового випромінювача.

За допомогою рентгенівської дифрактометрії було досліджено фазовий склад виготовлених зразків. Аналіз дифрактограм порошоків хімічно осадженого олова на мідь показав, що фазовий склад всіх зразків однаковий. Інтенсивності відповідних піків на дифрактограмах кожного зі зразків відрізняються, що визначає відмінності в кількісному співвідношенні між фазами.

Якісний розгляд СЕМ-зображень зразків поверхонь показав, що в різних режимах хімічного осадження олова на мідний порошок співвідношення між площами фаз відрізняються. У випадку використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова відсотковий вміст Sn складав 40% та 49%, в зразку, де ультразвукове перемішування не застосовувалося, відсотковий вміст Sn складав 9%. Також вміст фази Cu₆Sn₅ найбільший в зразку, що не піддавався впливу ультразвукового перемішування та складав 61%.

Список використаної літератури:

1. Fujiwara Y. Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion process /Y. Fujiwara// Thin Solid Films – 2003. – Vol. 425, №1-2. – P. 121-126. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01136-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01136-7)
2. Chen H. Cu-Sn core-shell structure powder preform for high-temperature applications based on transient liquid phase bonding /H. Chen, T. Hu, M. Li, Z. Zhao// IEEE Transactions on Power Electronics – 2016. – Vol. 32, №1. – P. 441-451. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1109/TPEL.2016.2535365>
3. Hu T. Microstructure evolution and thermostability of bondline based on Cu-Sn core-shell structured microparticles under high-temperature conditions /T. Hu, H. Chen, M. Li, C. Wang// Materials & Design – 2017. – 131. – P. 196-203. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.022>
4. Дерев'янюк С. І. Твердофазні реакції в порошкових паяльних сумішах системи cu-sn / С. І. Дерев'янюк, В. В. Морозович, Я. Д. Король, О. Ю. Ляшенко, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. – №1. – С. 44-53. – Режим доступу: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2332/2404>

5. Lindström V. Laser powder bed fusion of metal coated copper powders /V. Lindström, O. Liashenko, K. Zweiacker, S. Derevianko, V. Morozovych, Y. Lyashenko, C. Leinenbach// *Materials* – 2020. – Vol. 13, №16. – P. 3493. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/ma13163493>
6. Zhang L. Materials, processing and reliability of low temperature bonding in 3D chip stacking / L. Zhang, Z. Q. Liu, S. W. Chen, Y. D. Wang, W. M. Long, Y. H. Guo, W. Y. Liu // *Journal of Alloys and Compounds* – 2018. – № 750. – P. 980-995. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.040>
7. Sun L. Microstructure evolution and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints /L. Sun, M. H. Chen, L. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – № 786. – P. 677-687. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.384>
8. Дерев'янка С. І. Вплив обробки поверхні за технологією SMAT на механічні властивості поверхневих шарів міді / С. І. Дерев'янка, В. В. Морозович, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2019. – №1. – С. 60-68. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/2678>
9. Морозович В. В. Застосування попередньої обробки зображень із растрового електронного мікроскопа для покращення ідентифікації структурних елементів / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Прикладна математика. Інформатика»*. – 2017. № 1-2. – С. 15-24. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>
10. Zaimi A. AxonSeg: open source software for axon and myelin segmentation and morphometric analysis / A. Zaimi, T. Duval, A. Gasecka, D. Côté, N. Stikov, J. Cohen-Adad// *Frontiers in neuroinformatics* – 2016. – №10. – P. 37. – Режим доступу: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fninf.2016.00037/full>

References

1. Fujiwara, Y. (2003). Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion process. *Thin Solid Films*, 425(1-2), 121-126. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01136-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01136-7)
2. Chen, H., Hu, T., Li, M., & Zhao, Z. (2016). Cu@ Sn core-shell structure powder preform for high-temperature applications based on transient liquid phase bonding. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 32(1), 441-451. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/TPEL.2016.2535365>
3. Hu, T., Chen, H., Li, M., & Wang, C. (2017). Microstructure evolution and thermostability of bondline based on Cu@ Sn core-shell structured microparticles under high-temperature conditions. *Materials & Design*, 131, 196-203. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.022>
4. Derevianko, S. I., Morozovych, V. V., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., & Lyashenko, Y. O. (2017). The solid state reactions in powder soldering mixtures of Cu-Sn system. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, (1). Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2332>
5. Lindström, V., Liashenko, O., Zweiacker, K., Derevianko, S., Morozovych, V., Lyashenko, Y., & Leinenbach, C. (2020). Laser powder bed fusion of metal coated copper powders. *Materials*, 13(16), 3493. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ma13163493>
6. Zhang, L., Liu, Z. Q., Chen, S. W., Wang, Y. D., Long, W. M., Guo, Y. H., ... & Liu, W. Y. (2018). Materials, processing and reliability of low temperature bonding in 3D chip stacking. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 980-995. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.040>

7. Sun, L., Chen, M. H., & Zhang, L. (2019). Microstructure evolution and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 677-687. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.384>

8. Derevianko, S. I., Morozovych, V. V., Krasovskiy, T. A., & Lyashenko, Y. O. (2019). The effect of surface treatment on high-frequency smat technology on the mechanical properties of surface copper. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1(1). Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/4221>

9. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O. (2017) Application of raster electron microscope image pre-processing to improve the identification of structural elements. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Prykladna matematyka. Informatyka»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Applied Mathematics. Computer Science") (1-2). pp. 15-24. Retrieved from <https://ami-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/3724>

10. Zaimi, A., Duval, T., Gasecka, A., Côté, D., Stikov, N., & Cohen-Adad, J. (2016). AxonSeg: open source software for axon and myelin segmentation and morphometric analysis. *Frontiers in neuroinformatics*, 10, 37. Retrieved from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fninf.2016.00037/full>

Yu. V. Nikolenko

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nikolenkoyu960@gmail.com

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmorozua@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of
Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
lyashenko.yuriy@gmail.com

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PROCESS OF CHEMICAL DEPOSITION OF TIN ON COPPER POWDER

The influence of ultrasonic mixing on the process of chemical deposition of tin on powdered copper was investigated. It was established that the use of an ultrasonic disperser in the process of chemical deposition of tin on copper powder affects the rate of growth of the Cu₆Sn₅ phase. The phase composition of the powders obtained during the chemical deposition of tin was analyzed and a quantitative analysis of the phases formed after the process of chemical deposition of tin on copper powder was carried out.

An ultrasonic disperser using a powerful ultrasonic emitter was developed for the process of chemical deposition of tin on copper. The manufactured samples were examined using a modified REM-200 scanning electron microscope and a DRON-2 diffractometer. The produced powders were previously pressed in a press mold with a force of 150 kgf/cm².

The phase composition of the prepared samples was investigated using X-ray diffractometry. Analysis of diffractograms of powders of chemically deposited tin on copper showed that the phase composition of all samples is the same. However, the intensities of the

peaks of the diffractograms of the samples are different, from this it follows that the quantitative ratio between the phases in each of the samples is different.

Qualitative examination of SEM images of surface samples also showed that in different regimes of chemical deposition of tin on copper powder, the ratio between the phase areas is different. In the case of using an ultrasonic disperser in the process of chemical deposition of tin, the percentage of Sn was 40% and 49%, in the sample where ultrasonic mixing was not used, the percentage of Sn was 9%. Also, the content of the Cu_6Sn_5 phase is the highest in the sample that was not exposed to ultrasonic mixing and is 61%.

Keywords: chemical deposition, scanning electron microscopy, copper, tin, ultrasonic dispersant

*Одержано редакцією 18.10.2021
Прийнято до друку 20.11.2021.*