

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035216**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.18

(21) Номер заявки
201900203

(22) Дата подачи заявки
2019.03.26

(51) Int. Cl. **B23K 31/02** (2006.01)
B23K 1/20 (2006.01)
B23K 1/005 (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01)

(54) СПОСОБ СОЕДИНЕНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

(43) 2020.05.15

(96) 2019000023 (RU) 2019.03.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КВАШЕНКИНА ОЛЬГА
ЕВГЕНЬЕВНА (RU)**

(72) Изобретатель:
**Квашенкина Ольга Евгеньевна,
Габдуллин Павел Гарифович (RU)**

(74) Представитель:
Кашина Н.И. (RU)

(56) RU-C1-2022733
SU-A1-1260124
RU-C1-2041776
RU-C2-2336980
JP-A-4026571
US-A1-5407119
JP-A-7291753

(57) Изобретение относится к области пьезоэлектроники, а именно к способам соединения пьезокерамических материалов с помощью реакционной многослойной фольги, и может найти применение в производстве пьезокерамических композитных материалов и многослойной керамики, при монтаже СВЧ-устройств, печатных плат и электронных компонентов. Способ соединения пьезокерамических материалов включает использование реакционной фольги толщиной 30-100 мкм, слои которой выполнены толщиной 2-20 нм из металлов и/или неметаллов, выбранных из группы никель, алюминий, медь, ниобий, кобальт, титан, молибден, тантал, углерод, кремний, бор, перед нанесением припоя на фольгу наносят адгезионное покрытие толщиной от 30 до 120 нм, после чего наносят припой толщиной 2-15 мкм, а поверхности прижимают с давлением 0,7-2,2 кг/см² (фиг. 1). В частных вариантах реализации изобретения перед прижимом поверхностей предварительно выполняют нагрев соединяемых поверхностей, в частности, до температуры не выше температуры Кюри пьезокерамического материала и температуры плавления припоя; припой наносят гальваническим способом, химическим способом или методом напыления.

B1**035216****035216****B1**

Изобретение относится к области пьезоэлектроники, а именно к способам соединения пьезокерамических материалов с помощью реакционной многослойной фольги, и может найти применение в производстве пьезокерамических композитных материалов и многослойной керамики, при монтаже СВЧ-устройств, печатных плат и электронных компонентов.

В уровне техники известно применение пьезоэлектрических материалов, в частности пьезокерамических, при производстве различных элементов, узлов и устройств: генераторов, датчиков (сенсоров), актуаторов (пьезопроводов), преобразователей и комбинированных систем. Среди пьезокерамических материалов выделяют несколько типов, характеризующихся различными физическими свойствами, определяющими, в свою очередь, особенности изготовления из них элементов техники (особенности соединения пьезокерамических материалов), а также особенности использования таких элементов.

В настоящее время существует несколько способов соединения пьезокерамических материалов для получения конструктивных элементов устройств: пайка и соединение посредством электропроводящего клея. Однако ни один из вышеперечисленных способов не гарантирует отсутствие повреждений чувствительного пьезоэлемента при получении такого элемента устройства.

Так, из уровня техники известен способ соединения пьезокерамических материалов с различными материалами посредством пайки (патент RU 2041776 на изобретение "Способ пайки керамики с металлом", дата приор. 27.04.1992, опубл. 20.08.1995, B23K 1/00). Для соединения материалов припой расплавляют; жидкое состояние припоя достигается относительно долгим и высокотемпературным воздействием на него (например, жалом паяльника). Это в свою очередь приводит к нагреву соединяемых материалов, повреждению кристаллической структуры пьезокерамической детали и, как следствие, утрате ее электрофизических свойств (деполяризация пьезокерамического материала). На практике во избежание нежелательного нагрева соединяемых поверхностей в процессе пайки область пайки дополнительно охлаждают между повторяющимися этапами нагрева припоя, что значительно увеличивает время соединения материалов. Кроме того, прочность соединения материалов и качество полученного изделия (работоспособность пьезокерамического изделия) зависят, в частности, от количества соединяющего их материала (припоя): недостаток припоя снижает прочность соединения, а излишек - качество собранного изделия. Прочность соединения материалов определяется также силой их прижима при соединении: малое усилие прижима снижает прочность соединения, а чрезмерное усилие прижима

увеличивает риск разрушения соединяемых деталей, риск их смещения друг относительно друга и вытекание припоя. При традиционной пайке отмеривание точного количества припоя весьма затруднительно, а варьирование усилия прижима при неоптимальном количестве припоя неэффективно. В дополнение к вышеперечисленному к недостаткам относится также необходимость проведения вспомогательных операций, таких как предварительная очистка соединяемых поверхностей от пленки, образующейся вследствие реакции серебра на поверхности пьезокерамики и серы в атмосферном воздухе, и посточистка от использованных флюсов (это увеличивает время соединения материалов).

Известен способ соединения пьезокерамических материалов с различными материалами с помощью электропроводящего клея (патент RU 2491684 на изобретение "Многослойная керамическая гетероструктура с магнитоэлектрическим эффектом и способ ее получения", дата приор. 27.04.1992, опубл. 20.08.1995, B23K 1/00).

Однако указанный способ не обеспечивает достаточной электропроводности собранного изделия в целом. Кроме того, разность коэффициентов температурного расширения самого пьезоэлемента, скрепляющей прослойки (клея) и ответного основания приводит к разрушению (растрескиванию) собранного изделия в процессе эксплуатации, что ограничивает возможности его использования в частных случаях.

Альтернативным способом соединения пьезокерамических материалов является способ с использованием реакционных фольговых материалов, в которых возможно протекание быстрого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (далее СВС-реакция), что позволяет их использовать как источник регулируемого тепла.

Наиболее близким по технической сущности к заявленному решению является способ соединения различных материалов, в том числе компонентов микроэлектронных устройств, при котором используют многослойную реакционную фольгу (заявка US 2002182436 на изобретение "Автономные реакционные многослойные фольги", приор. 18.04.2002, опубл. 05.12.2002, C23C 14/34). Способ включает размещение многослойной реакционной фольги толщиной от 50 мкм до 1 см с предварительно нанесенным на нее припоем между соединяемыми поверхностями, прижим указанных поверхностей и иницирование реакции в фольге посредством прикладывания к фольге кратковременного энергетического импульса. При этом слои фольги выполнены из металлов или сплавов металлов, выбранных из группы алюминий, никель, медь, титан, цирконий, гафний.

Однако известное техническое решение, выбранное в качестве прототипа для заявленного способа, не обеспечивает получение прочного соединения пьезокерамических материалов с различными материалами при сохранении их функциональных свойств по следующим причинам. Указанная толщина и химический состав используемой многослойной реакционной фольги обуславливают наличие значительного объема запасенной энергии в ней и, соответственно, выделения большого количества тепла при иницировании СВС-реакции в ней. Процесс соединения пьезокерамических материалов, которые, как из-

вестно, являются крайне чувствительными к нагреву, с различными материалами требует контролирования количества выделяемого тепла с учетом типа пьезокерамического материала, его толщины и необходимых эксплуатационных характеристик готового изделия (соединенных материалов). Однако качественный состав фольги в способе-прототипе не позволяет снизить количество выделяемого тепла до допустимого значения. Например, фольга толщиной 80 мкм, состоящая из 2000 чередующихся слоев алюминия и никеля, каждый из которых имеет толщину 2 нм, с добавлением 1% молибдена, 0,5% серебра, 1,5% индия, дает очень большой выход энергии, что неприемлемо для соединения тонких пьезокерамических материалов (они разрушаются). С другой стороны, применение фольги из менее энергоемких материалов, например фольги, состоящей из 900 чередующихся слоев алюминия и оксида железа, где толщина каждого слоя алюминия составляет 1,5 нм, а толщина каждого слоя оксида железа - 2,5 нм, с добавлением 1% молибдена, 0,7% серебра, 1% индия, не обеспечивает достаточного расплавления припоя и, следовательно, получения прочного соединения. Кроме того, отсутствие согласованности усилия прижима, характеристик используемой фольги и припоя не позволяет получить прочное соединение, способное к распайке (разъединению) без разрушения пьезокерамических материалов (без потери их функциональных свойств).

Задачей изобретения является создание способа, обеспечивающего быстрое и прочное соединение пьезокерамических материалов с сохранением их функциональных свойств при возможности их распайки в случае необходимости без разрушения пьезокерамических материалов.

Задача достигается тем, что в способе соединения пьезокерамических материалов с различными материалами, при котором между соединяемыми поверхностями 1 и 2 размещают многослойную реакционную фольгу 3 с предварительно нанесенным на нее припоем, прижимают указанные поверхности и прикладывают к фольге кратковременный энергетический импульс, согласно изобретению используют фольгу толщиной 30-100 мкм, слои которой выполнены толщиной 2-20 нм из металлов и/или неметаллов, выбранных из группы никель, алюминий, медь, ниобий, кобальт, титан, молибден, тантал, углерод, кремний, бор, перед нанесением припоя на фольгу наносят адгезионное покрытие толщиной от 30 до 120 нм, после чего наносят припой толщиной 2-15 мкм, а поверхности прижимают с давлением 0,7-2,2 кг/см².

В частных вариантах реализации изобретения перед прижимом предварительно выполняют нагрев соединяемых поверхностей, в частности, до температуры не выше температуры Кюри пьезокерамического материала и температуры плавления припоя фольги; припой наносят гальваническим способом, химическим осаждением или методом напыления.

Авторами экспериментально установлено, что заявленные диапазоны характеристик используемой фольги и режимов способа являются оптимальными для получения прочного соединения пьезокерамических материалов с различными материалами без потери функциональных свойств при возможности их распайки в случае необходимости без разрушения пьезокерамических материалов.

Достижение технического результата, обеспечиваемого при осуществлении заявленного способа, обусловлено следующим.

Применение многослойной реакционной фольги заявленного состава и толщины и при ее активации энергетическим импульсом обеспечивает быстрое выделение запасенной энергии в объеме, обеспечивающем достаточную степень расплавления припоя различной толщины в максимально короткий срок, что исключает излишний нагрев пьезокерамических материалов. Это в сочетании с усилием прижима позволяет получить наиболее приемлемые для соединения пьезокерамических материалов параметры процесса, варьирование которых, в свою очередь, обуславливает получение быстрого и прочного соединения пьезокерамических материалов различной толщины с сохранением их функциональных свойств. Нанесение на фольгу адгезионного покрытия заданной толщины обеспечивает прочное сцепление припоя различной толщины с фольгой, что исключает его отлипание от фольги и, следовательно, способствует получению качественного соединения материалов. А заявленная толщина припоя обеспечивает возможность распайки соединения в случае необходимости без разрушения пьезокерамических материалов.

Предварительный нагрев соединяемых поверхностей, в частности, до температуры не выше температуры Кюри пьезокерамического материала и температуры плавления припоя фольги позволяет уменьшить градиент перепада температуры на границе раздела "фольга-соединяемый элемент", что значительно снижает количество механических напряжений в соединяемых материалах и, следовательно, приводит к существенному повышению качества получаемого соединения. Нанесение припоя гальваническим способом, химическим осаждением или методом напыления позволяет получить тонкий равномерный слой, что также способствует получению прочного соединения материалов с сохранением их функциональных свойств при возможности их распайки в случае необходимости без разрушения пьезокерамических материалов.

Изобретение поясняется чертежами, где на фиг. 1 представлена принципиальная схема соединения пьезокерамических материалов с металлическими материалами по заявленному способу, на фиг. 2 - схема строения одного из вариантов используемой многослойной реакционной фольги, на фиг. 3 - микрофотографии пластинчатых многослойных реакционных фольг, полученных различными способами: (а) и (б) -

осаждение магнетрона; (с) - начальный стек фольги перед холодной прокаткой, (d) - после холодной прокатки; (е) и (f) - шаровая мельница с высокой энергией и холодная прокатка; (а), (b), (f) получены на туннельном электронном микроскопе TEM (легкая фаза Al, темная фаза Ni); (с)-(е) получены на атомно-силовом электронном микроскопе SEM (темная фаза Ni, легкая фаза Al).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами, представленными в табл.1, 2, в которых соединение пьезокерамических материалов с различными материалами осуществлялось по описанной выше схеме (с учетом полярности пьезокерамики) на механической установке, включающей основание с соответствующими разметкой и оснасткой для позиционирования пьезокерамических элементов, прижимным грузом и средством запуска СВС-реакции. Для соединения с пьезокерамическими материалами использовались металлические материалы (например, алюминиевое основание, корпус из никеля, корпус из латуни, основание из меди, коваровый корпус) и неметаллические материалы (например, пьезокерамика, германий, сапфир, поликор, кремний, текстолит, лавсан).

В качестве средства запуска СВС-реакции использованы

искра, сгенерированная источником постоянного тока и пропущенная через малый участок фольги (напряжение 6-12 В);

жало паяльника, обеспечивающие кратковременное точечное касание малого кончика фольги (температура жала 350-600°C);

лазер, кратковременно и точно воздействующий на участок фольги (длина волны 0,3-10 мкм, мощность 1-100 Вт/мин).

В качестве соединяемых пьезокерамических материалов использовали пьезокерамические элементы, произведенные фирмами Morgan Matroc Ltd (Electro Ceramic Division, США) и Аврора-Элма (РФ, г. Волгоград), следующих типоразмеров:

диск, толщина 0,2 мм, диаметр 4 мм;

диск, толщина 0,5 мм, диаметр 7 мм;

цилиндр, высота 5 мм, диаметр 8 мм;

цилиндр, высота 15 мм, диаметр 25 мм.

Приведенные в примерах типоразмеры пьезокерамических материалов не ограничивают возможность применения заявленного способа для материалов иных типоразмеров.

Образцы фольги покрывали адгезионным покрытием, имеющим высокие функциональные характеристики (хорошо адгезирующееся в процессе нанесения и последующей пайке), толщиной от 30 до 120 нм на основе серебра, золота и меди.

Поверх адгезионного покрытия гальваническим способом, химическим осаждением или методом напыления наносился припой на основе олова и висмута.

При использовании образцов фольги №№ 4, 6 перед прижимом соединяемых поверхностей осуществляли их нагрев до температуры не выше температуры Кюри соответствующих пьезокерамических материалов и не выше температуры плавления припоя с целью уменьшения градиента температуры при СВС-реакции и, как следствие, смягчения термоудара, сопровождающего СВС-реакцию. Так, для образца № 4 температура предварительного нагрева составляла 100°C, а для образца № 6 124°C.

Прижим соединяемых поверхностей осуществляли посредством установки прижимных грузов соответствующей массы на пакет соединяемых элементов (длительность не более 1 мин).

Параметры используемых материалов и режимов способа представлены в табл. 1. Толщина слоев каждого металла или неметалла в одном образце фольги варьировалась в диапазонах, указанных в таблице. Так в образце № 1 слои Ni и Al имели толщину от 7 до 20 нм каждый, при одинаковом количестве слоев общая толщина фольги была различной, и, как следствие, количество выделяемой при запуске СВС-реакции энергии было различным. В зависимости от количества выделенной энергии определялось давление прижима, необходимое для получения оптимальных параметров соединения.

Таблица 1

Используемые материалы и режимы способа

№ образца	Качественный состав реакционной фольги	Количество слоев, шт	Диапазоны толщин чередующихся слоев, min – max нм	Диапазоны общей толщины фольги, min – max мкм	Толщина припоя, мкм	Температура плавления верхнего слоя T _{пл} , °C	Температура фронта СВС-реакции, T _{ав} , °C	Скорость реакционного фронта, м/с	Удельное количество выделяемой энергии при реакции, Дж/гр	Удельная теплоемкость шва С, Дж/(кг*К)	Диапазон приемлемых давлений прижима, кг/см ²
1	Ni+Al	4000	7-20	28-80	10	182	1450	12	1050 - 1250	670	1,1 – 4,0
2	Cu+Al	4500	4-15	18-68	10	170	1340	9	1000 - 1240	564	1,2 – 3,2
3	Nb+C	6000	5-12	30-72	10	180	1015	15	970 - 1000	720	1,0 – 3,8
4	Co+Al	5000	3-10	15-50	8	170	1350	24	975 - 1245	685	1,5 – 4,2
5	Ti+Si	3000	9-18	27-54	3	185	1820	26	980 - 1540	540	1,9 – 3,2
6	Ti+Al	3000	8-20	24-60	5	179	1780	18	990 - 1400	613	1,8 – 2,9
7	Mo+2Si	2500	10-20	25-50	5	182	1610	13	950 - 1450	640	1,7 – 3,5
8	Mo+B	6000	4-10	24-60	12	171	1220	20	980 - 1230	532	1,4 - 5
9	Ti+C	5000	5-8	25-40	8	170	1310	21	1010 - 1200	751	1,2 – 4,9
10	2Ta+C	1500	12-20	18-30	5	186	1112	19	800 - 1100	650	1,0 – 1,4

Оценка сохранения функциональных свойств, соединенных с помощью представленных образцов

фольги пьезокерамических материалов с различными материалами, производилась на аппаратуре для контроля параметров пьезоэлементов и преобразователей "Цензурка-М" путем измерения параметров электромеханической колебательной системы: тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, %, резонансной частоты f_p , кГц, антирезонансной частоты f_a , кГц, резонансного промежутка Δf , кГц.

Оценка прочностных характеристик образцов соединений производилась на разрывной машине WPM Masch 2168, тип ФМ-250 путем измерения нескольких ключевых прочностных показателей: временного сопротивления разрыву σ_b , кгс/мм² (испытания в течении 50 ч); предела прочности паяного шва на растяжение σ_p , МПа; модуля упругости E , ГПа; предела прочности паяного соединения на срез $\tau_{ср}$, МПа, модуля сдвига G (ГПа), коэффициента Пуассона μ .

Параметры характеристик полученных готовых изделий представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики полученных соединений

№ образца	Предел прочности паяного шва на растяжение σ_b , МПа	Модуль упругости E , ГПа	Предел прочности паяного соединения на срез $\tau_{ср}$, МПа	Модуль сдвига G , ГПа	Коэффициент Пуассона μ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, %	Резонансная частота f_p , max Y , кГц	Резонансная частота f_a min Y , кГц	Резонансный промежуток $f_a - f_p$, кГц
1	48	18	45	4,6	0,32	0,0075	17,27	18,15	0,87
2	42	10,2	38	2,6	0,34	0,008	17,23	18,10	0,87
3	55	3,6	56	1,4	0,25	0,0065	17,27	18,15	0,88
4	70	7,4	65	2,2	0,35	0,0075	17,30	18,17	0,88
5	62	10,6	68	4,1	0,32	0,005	17,26	18,15	0,87
6	65	10,2	69	3,9	0,31	0,005	17,20	18,10	0,87
7	41	11,3	39	3,8	0,29	0,0065	17,24	18,15	0,88
8	30	11,1	32	3,91	0,29	0,004	17,30	18,17	0,88
9	24	10,3	21	4,3	0,32	0,009	17,24	18,15	0,88
10	30	10,8	23	2,1	0,35	0,0085	17,19	18,17	0,88

Приведенные в табл. 1, 2 данные подтверждают, что заявленный способ позволяет получить прочное соединение пьезокерамических материалов за максимально короткое время (1-2 мс) без потери функциональных свойств таких материалов (измеренные параметры электромеханической колебательной системы соответствуют ГОСТ 12370-80, ГОСТ Р 57438-2017 и ГОСТ Р 8.945-2018, а также нормативной документации большинства потребителей).

Все образцы соединений испытывались на возможность их распайки без разрушения пьезокерамических материалов. Для этого каждое паяное соединение подвергалось нагреву до температуры, выше температуры начала плавления припоя. Разъединенные таким образом пьезокерамические материалы не повреждаются, не теряют своих функциональных свойств и могут быть использованы повторно.

Таким образом, заявленный способ соединения пьезокерамических материалов обеспечивает быстрое получение прочного соединения с сохранением функциональных свойств пьезокерамики при возможности распайки соединения в случае необходимости без разрушения пьезокерамики.

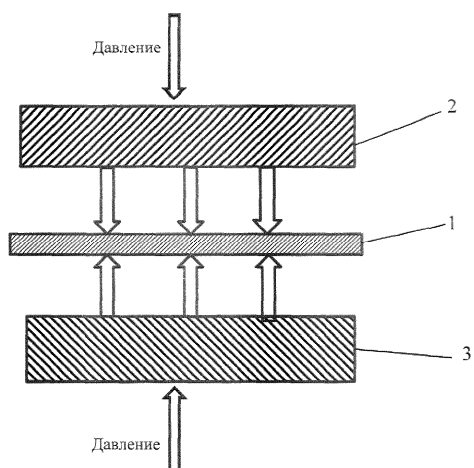
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ соединения пьезокерамических материалов с различными материалами, при котором между соединяемыми поверхностями размещают многослойную реакционную фольгу с предварительно нанесенным на нее припоём, прижимают указанные поверхности и прикладывают к фольге кратковременный энергетический импульс, отличающийся тем, что используют фольгу толщиной 30-100 мкм, слою которой выполнены толщиной 2-20 нм из металлов и/или неметаллов, выбранных из группы никель, алюминий, медь, ниобий, кобальт, титан, молибден, тантал, углерод, кремний, бор, перед нанесением припоя на фольгу наносят адгезионное покрытие толщиной от 30 до 120 нм, после чего наносят припой толщиной 2-15 мкм, а поверхности прижимают с давлением 0,7-2,2 кг/см².

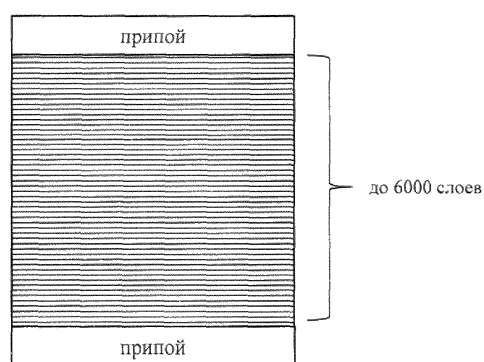
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед прижимом поверхностей предварительно выполняют нагрев соединяемых поверхностей.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что, нагрев осуществляют до температуры не выше температуры Кюри пьезокерамического материала и температуры плавления припоя фольги.

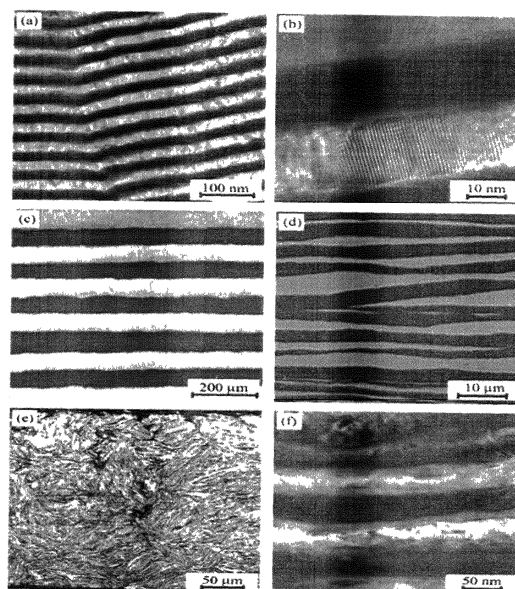
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что припой наносят гальваническим способом, химическим осаждением или методом напыления.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

