



Kierownik: dr inż. Michał CIEŻ

e-mail: mciez@ite.waw.pl

tel. (0-prefiks-12) 656 51 83, fax 656 36 26

Zespół: prof. dr hab. inż. Stanisław Nowak, mgr inż. Barbara Gröger,
mgr inż. Wojciech Grzesiak, dr inż. Ewa Klimiec
inż. Ryszard Knapik, dr Jan Kulawik,
dr inż. Andrzej Łukasik, mgr Tomasz Maj, mgr inż. Jerzy Początek,
mgr inż. Wojciech Politowicz, mgr Agata Skwarek,
dr inż. Dorota Szwagierczak, mgr inż. Krzysztof Witek,
mgr inż. Krzysztof Zaraska, dr inż. Wiesław Zaraska

1. Realizowane projekty badawcze

Zakład Mikroelektroniki realizował w 2006 r. następujące projekty badawcze:

- „Badanie procesów degradacyjnych w grubowarstwowych hybrydowych układach elektroniki wielkiej mocy” (projekt badawczy nr 4 T11B 00825),
- „Otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie bezołowiowych dielektryków ceramicznych do kondensatorów o wysokiej pojemności” (projekt badawczy nr N 507 037 31/0906),
- „Projekt i wykonanie automatycznej stacji wykrywania, monitorowania i bezprzewodowego przekazywania informacji o zanieczyszczeniu wód i ścieków produktami ropopochodnymi” (zadanie projektu zamawianego nr PW-004/ITE/08/2005),
- „Badania zaawansowanych materiałów i opracowanie nowych procesów technologicznych dla wytwarzania specjalizowanych układów mikroelektronicznych i podzespołów elektronicznych” (statutowy projekt badawczy nr 1.06.050).

2. Najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze

2.1. Synteza i badanie właściwości spieków ceramicznych o strukturze perowskitu przeznaczonych na materiały termistorowe

Precyzyjny pomiar i kontrola temperatury są bardzo ważne w zaawansowanej technologii. Do tego celu często wykorzystywane są termistory (*thermal sensitive resistors*) ze względu na ich niski koszt wytwarzania, prostą konstrukcję i dużą czułość. Znane od wielu lat, wieloskładnikowe tworzywa termistorowe NTC (*negative temperature coefficient*) o strukturze spinelu są złożonymi tlenkami pierwiastków przejściowych – manganu, chromu, kobaltu, miedzi, żelaza i niklu. Ceramika ta

powinna pracować w temperaturach nieprzekraczających 200°C, bo powyżej tej wartości stosunkowo szybko ulega starzeniu i zmieniają się jej właściwości.

Alternatywą dla tych szeroko rozpowszechnionych kompozycji o strukturze spinelu może być ceramika o strukturze perowskitu o odpowiednio dobranym składzie i rezystywności. O przydatności tej ceramiki decydują następujące cechy:

- wysoka wartość temperaturowego współczynnika rezystancji,
- jednofazowość i jednorodność chemiczna tworzyw,
- stabilność parametrów elektrycznych w czasie,
- odpowiednia charakterystyka rezystancyjno-temperaturowa,
- możliwość dostosowania rezystancji poprzez zmiany składu,
- łatwość i niskie koszty syntezy.

W ramach realizacji projektu statutowego w 2006 r. badano grupę materiałów o strukturze perowskitu jako potencjalnych tworzyw termistorowych NTC. Określono optymalne warunki syntezy i spiekania badanej ceramiki, wyznaczono charakterystyki rezystancyjno-temperaturowe dla testowych termistorów płytkowych i grubowarstwowych, zanalizowano skład fazowy i mikrostrukturę próbek oraz przeprowadzono testy stabilności termistorów po starzeniu.

2.1.1. Metodyka badań

Na drodze reakcji tlenków w fazie stałej przeprowadzono syntezę ośmiu związków o strukturze perowskitu: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CaTi}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ i $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$. Wyjściowe materiały: La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Co_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Y_2O_3 i SrCO_3 ważono w stechiometrycznych proporcjach. Zestawy mielono w młynku kulowym w alkoholu izopropylowym, suszono, prasowano pastylki i poddawano kalcynacji w temperaturze 1250 ÷ 1350°C przez 10 h. Następnie produkty reakcji mielono przez 8 h i suszono. Badano skład fazowy otrzymanych materiałów przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego.

Proszki przeznaczone do wytwarzania ceramiki mieszano z wodnym roztworem alkoholu poliwinylowego, sporządzano granulaty i prasowano pastylki. Ceramiczne próbki spiekano w temperaturze 1300 ÷ 1620°C. Na wyszlifowane pastylki nanoszono sitodrukiem elektrody z pasty srebrowej i wypalano w piecu przelotowym w temperaturze 850°C.

Na bazie części materiałów przygotowano również pasty przeznaczone do nanoszenia technologią grubowarstwową. Zmielone proszki mieszano w moździerzu agatowym z organicznym nośnikiem – roztworem etylocelulozy w terpineolu. W celu obniżenia rezystancji warstw zastosowano grzebieniowy wzór sita. Na podłożu Al_2O_3 kolejno nanoszono dwie warstwy pasty termistorowej i wypalano w piecu komorowym w temperaturze 1100 ÷ 1250°C przez 2 h. Grubość warstwy termistorowej po wypaleniu wynosiła 24 ÷ 30 nm. Ścieżki przewodzące wykonano

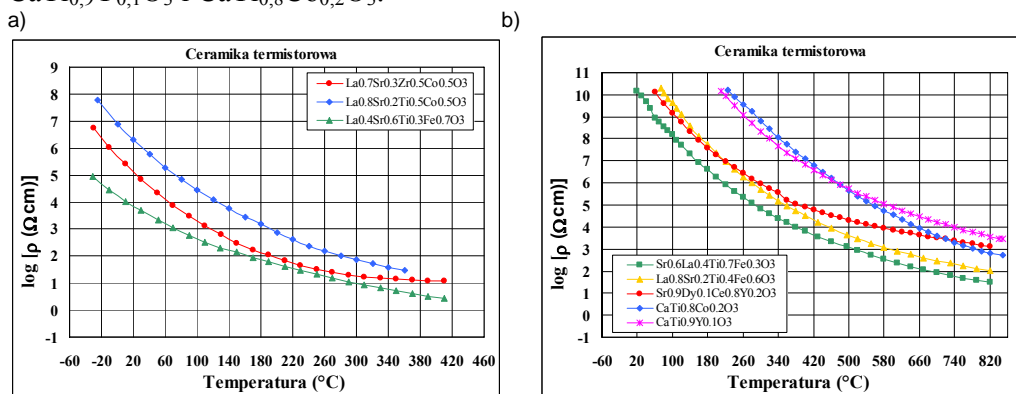
z pasty Ag ESL 9916 i wypalono w VI-strefowym piecu BTU w temperaturze maksymalnej 850°C przez 10 min.

Określono rezystywność i współczynniki temperaturowe rezystancji badanych materiałów w funkcji temperatury w zakresie $-55 \div 800^\circ\text{C}$ dla ceramiki i w zakresie $20 \div 600^\circ\text{C}$ dla grubych warstw. Przeprowadzono również pomiary zmian rezystancji po procesie starzenia w temperaturze 300°C przez 500 h.

Badano mikrostrukturę termistorów przy użyciu mikroskopu skaningowego oraz chemiczną jednorodność próbek przy zastosowaniu mikroskopy rentgenowskiej.

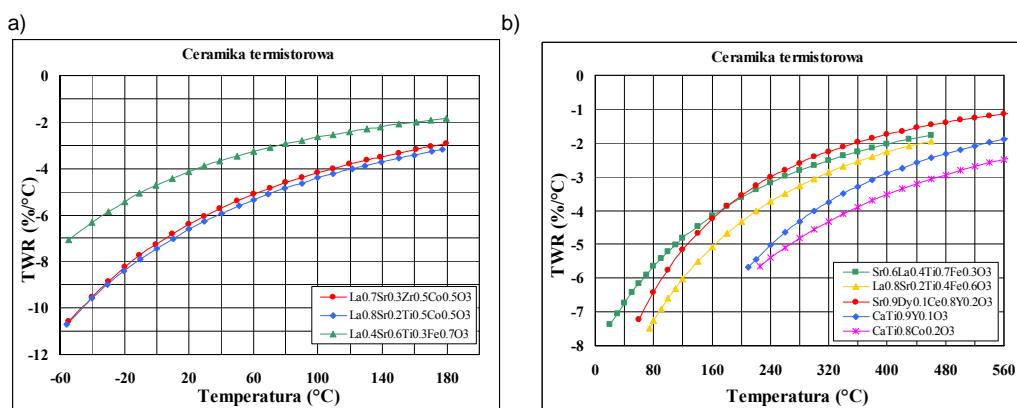
2.1.2. Właściwości płytkowych termistorów

Skład i właściwości badanych tworzyw termistorowych o strukturze perowskitu przedstawiono w tab. 1. Rysunek 1 ilustruje charakterystykę rezystancja-temperatura w temperaturze $-25 \div 400^\circ\text{C}$ dla ceramiki o składzie $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ (a) oraz w temperaturze $20 \div 820^\circ\text{C}$ dla składów $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CaTi}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ i $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (b). Wartości temperaturowego współczynnika rezystancji, obliczone w obszarze najszybszych zmian temperatury, pokazano na rys. 2 dla zakresu temperatury $-55 \div 180^\circ\text{C}$ dla $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ (a) oraz dla zakresu $20 - 560^\circ\text{C}$ dla ceramiki $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CaTi}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ i $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$.



Rys. 1. Logarytm rezystywności ceramiki termistorowej w funkcji temperatury

Wartości stałej $B_{20/80^\circ\text{C}}$ wyniosły 5600, 5800 i 3700 odpowiednio dla ceramiki $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$. Dla pozostałych rodzajów badanej ceramiki wartości stałej B w zakresie wyższych temperatur przekraczały 6000 K. Energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego badanej ceramiki wyniosły $0,35 \div 1,48$ eV. Najkorzystniejszy z praktycznego punktu widzenia zakres rezystancji wykazywało tworzywo o składzie $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$.

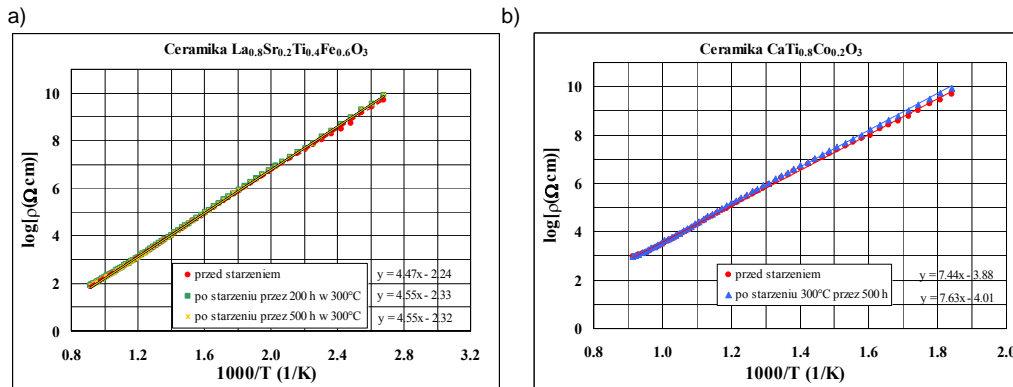


Rys. 2. Temperaturowy współczynnik rezystancji ceramiki termistorowej o strukturze perowskitu w zakresie temperatur $-55 \div 180^{\circ}\text{C}$ (a) $20 \div 560^{\circ}\text{C}$ (b)

Tabela 1. Właściwości ceramiki termistorowej o strukturze perowskitu

Skład	Temp. spiekania [°C]	Zakres rezystywności [$\Omega\cdot\text{cm}$]	Energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego [eV]	TWR [%/°C]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$	1350	7 M \div 10 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	0,45 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	$-10,6 \div -2,9$ ($-55 \div 180^{\circ}\text{C}$)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$	1300	60 M \div 20 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	0,53 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	$-10,7 \div -3,2$ ($-55 \div 180^{\circ}\text{C}$)
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	1400	90 k \div 3 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	0,35 ($-25 \div 400^{\circ}\text{C}$)	$-7,1 \div -1,8$ ($-55 \div 180^{\circ}\text{C}$)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{O}_3$	1620	20 G \div 8,9 k ($70 \div 460^{\circ}\text{C}$)	0,86 ($70 \div 820^{\circ}\text{C}$)	$-7,5 \div -1,9$ ($-70 \div 460^{\circ}\text{C}$)
$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{3+}\text{O}_3$	1560	14,7 G \div 3,5 k ($20 \div 430^{\circ}\text{C}$)	0,58 ($20 \div 160^{\circ}\text{C}$) 0,79 ($160 \div 820^{\circ}\text{C}$)	$-7,4 \div -1,9$ ($20 \div 430^{\circ}\text{C}$)
$\text{Sr}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$	1400	13,2 G \div 158 k ($60 \div 360^{\circ}\text{C}$)	0,82 ($60 \div 360^{\circ}\text{C}$)	$-7,2 \div -2,0$ ($60 \div 360^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaTi}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$	1430	14,6 G \div 237 k ($210 \div 540^{\circ}\text{C}$)	1,14 ($210 \div 820^{\circ}\text{C}$)	$-5,7 \div -2,0$ ($210 - 540^{\circ}\text{C}$)
$\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	1350	10 G \div 80 k ($220 \div 820^{\circ}\text{C}$)	1,48 ($270 \div 820^{\circ}\text{C}$)	$-5,6 \div -1,6$ ($220 \div 820^{\circ}\text{C}$)

Zmiany w rezystancji ceramicznych próbek termistorowych po przechowywaniu w temperaturze pokojowej przez 6 miesięcy mieściły się w granicach błędu pomiarowego. Zmiany rezystancji po starzeniu w temperaturze 300°C po 200 h były na poziomie około 1,5%, a po dalszych 300 h były niewielkie, nieprzekraczające 0,1 ÷ 0,5%. Rysunek 3 ilustruje te zmiany dla ceramiki $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ (a) oraz $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (b). Uzyskane wyniki wskazują na to, że początkowe wygrzewanie badanych próbek było korzystne dla osiągnięcia dobrej stabilności w czasie późniejszej pracy termistorów.



Rys. 3. Zmiany rezystywności termistorowej ceramiki $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ (a) i $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (b) po starzeniu w temperaturze 300°C

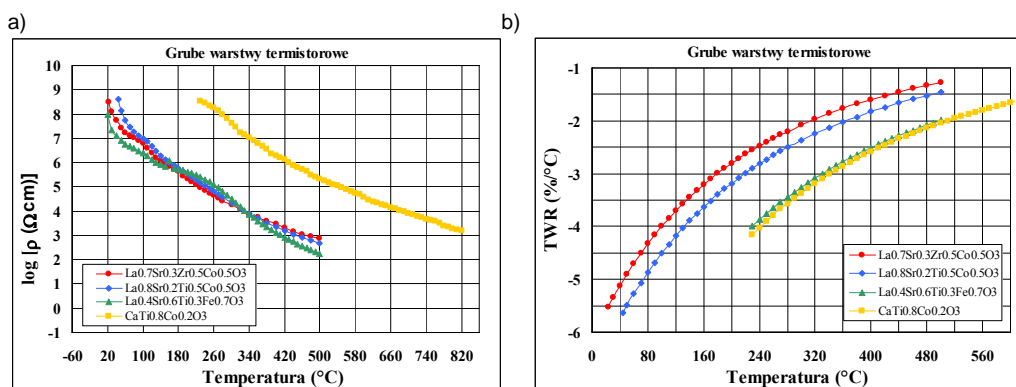
Wyniki analizy rentgenograficznej wskazują na jednofazowy skład większości badanych materiałów. W przypadku $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ stwierdzono niewielkie ilości drugiej fazy. Obserwacje w mikroskopie skaningowym wskazują na zwartą, drobnoziarnistą mikrostrukturę analizowanych próbek ceramicznych.

2.1.3. Charakterystyka grubych warstw termistorowych

Właściwości badanych grubych warstw termistorowych zestawiono w tab. 2. Na rys. 4a przedstawiono logarytm rezystywności w funkcji temperatury dla warstw $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ oraz $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$. Obliczone wartości TWR grubowarstwowych termistorów w zakresie temperatur 20 ÷ 600°C ilustruje rys. 4b.

Badane warstwy termistorowe charakteryzowały się wysokim temperaturowym współczynnikiem rezystancji. Największe wartości TWR wykazywały w temperaturze 20 ÷ 300°C warstwy $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$ ($-5,6 \div -1,5\%/^{\circ}\text{C}$). TWR dla warstw $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ oraz $\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ był mniejszy ($-4,2 \div -1,7\%/^{\circ}\text{C}$) i osiągał największe wartości w zakresie wyższych temperatur 230 ÷ 500°C. Stała B wynosiła 3500 ÷ 6400 K. Energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego zmieniały się w zakresie 0,6 ÷ 1 eV.

Tabela 2. Właściwości grubych warstw termistorowych				
Skład	Temp. spiekania [°C]	Zakres rezystywności [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego [eV]	TWR [%/°C]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$	1100	320 M \div 7,4 k (20 \div 500°C)	0,60 (170 \div 500°C)	-5,5 \div -1,7 (20 \div 300°C)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$	1100	410 M \div 4,7 k (40 \div 500°C)	0,70 (180 \div 500°C)	-5,6 \div -1,5 (40 \div 300°C)
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	1250	100 M \div 180 (20 \div 500°C)	1,00 (260 \div 500°C)	-4,0 \div -2,0 (230 \div 500°C)
$\text{CaTi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	1100	400 M \div 2,0 k (230 \div - 880°C)	1,02 (250 \div 800°C)	-4,2 \div -1,7 (230 \div 600°C)



Rys. 4. a) Logarytm rezystywności grubych warstw termistorowych w zakresie temperatur 20 \div 820°C; b) temperaturowy współczynnik rezystancji warstw termistorowych w zakresie temperatur 20 \div 560°C

Wnioski

W ramach realizacji projektu statutowego w 2006 r. opracowano nowe, poszerzające typowy zakres składów, materiały termistorowe NTC i zastosowano je do wytwarzania termistorów płytkowych i grubowarstwowych. Materiały te miały strukturę perowskitu, nie spinelu jak w typowych rozwiązaniach, co stwarzało możliwość poprawy stabilności termistorów w podwyższonych temperaturach. Najlepszymi właściwościami charakteryzowała się ceramika o składzie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Co}^{2+}_{0,2}\text{Co}^{3+}_{0,3}\text{O}_3$ – zwartą mikrostrukturą, jednofazowym składem, wysokim współczynnikiem temperaturowym rezystancji i dobrą stabilnością. Największe wartości TWR dla ceramiki występowały w zakresie temperatur $-55 \div 180^\circ\text{C}$ ($-10,7 \div -2,9\%/^\circ\text{C}$), a dla

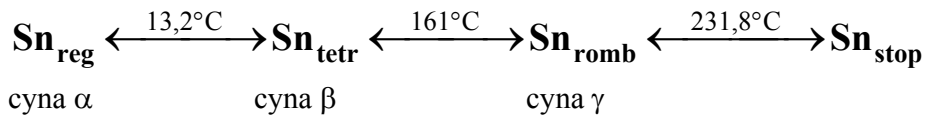
grubych warstw w zakresie $40 \div 300^\circ\text{C}$ ($-5,6 \div -1,5\%/^\circ\text{C}$). Uzasadniona wydaje się kontynuacja badań pod kątem optymalizacji składów, poprawy stabilności grubych warstw i przesunięcia w stronę wyższych temperatur zakresu pracy termistorów.

2.2. Analiza wpływu niskiej temperatury na jakość połączeń stopami bezolowiowymi w aspekcie występowania zarazy cynowej

2.2.1. Podstawy fizyczne zjawiska zarazy cynowej (*tin pest*)

Stop SAC (SnAgCu) został wybrany jako najlepszy zamiennik dotychczas stosowanego stopu PbSn. Jednak ostatnie doniesienia mogą sugerować, że niezawodność tych stopów może być znacznie pogorszona na skutek wystąpienia w nich zjawiska zwanego zarazą cynową (*tin pest*). Zaraza cynowa może wystąpić w stopach cyny w temperaturze niższej niż $13,2^\circ\text{C}$. Nasilenie procesu zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury i osiąga maksimum w ok. -50°C . Może mieć to ogromne znaczenie w niektórych zastosowaniach, np. w przestrzeni kosmicznej, lotnictwie, technice wojskowej.

Podstawą procesu jest alotropowa transformacja białej cyny β (krystalizująca w układzie tetragonalnym) w szarą cynę α (o strukturze diamentu), która dodatkowo powoduje zmianę objętości o ok. 26 %. Proces rozpoczyna się na powierzchni próbki i rozprzestrzenia się do wnętrza. Formy alotropowe cyny różnią się gęstością i właściwościami przewodzącymi. Gęstość cyny β wynosi $7,31 \text{ g/cm}^3$, a cyny α $5,77 \text{ g/cm}^3$. Cyna β jest srebrzystoszarym metalem, ciągliwym i kowalnym, dającym się walcować na cienkie blaszki. Cyna α ma własności półprzewodnikowe i postać szarego proszku.



gdzie: reg – struktura diamentu, tetr – struktura tetragonalna, romb – struktura romboedryczna, stop – stop.

Dodatkowy problem dotyczy „zaraźliwości” procesu. W praktyce oznacza to, że cyna α spełnia rolę autokatalizatora. Proces może być przyspieszany przez niektóre dodatki (jak aluminium, cynk czy german), śladowe zanieczyszczenia czy naprężenie próbki. Równocześnie antymon, bizmut, kadm czy ołów mogą opóźniać transformację.

W literaturze światowej istnieją doniesienia, że całkowita transformacja cyny białej w cynę szarą w stopie Sn-08%Cu miała miejsce po 40 dniach ekspozycji w temperaturze -30°C dla próbek po walcowaniu na zimno o stopniu odkształcenia

(zgniciu) wynoszącym 80%. Wyniki te sugerują, że zarówno dodatek miedzi, jak i ostra deformacja przyspieszają proces.

Równocześnie wiadomo, że dodatek ołowiu rzędu 5% u w stopie lutowniczym zapobiega zjawisku zarazy cynowej, jednak Dyrektywa RoHS ogranicza ten poziom do 0,1%, co oznacza, że niemożliwe jest wykorzystanie tego procesu jako inhibitora. Równocześnie określa się inhibicyjne działanie domieszek Cu i Ag jako słabe i to przy koncentracjach powyżej 5%.

2.2.2. Wykonanie obwodów testowych

Obwody testowe zostały przygotowane z zastosowaniem klasycznej technologii trawienia folii Cu grubości 32 μm , laminowanej na podłożu szklano-epoksydowym grubości 1,6 mm. Pola lutownicze obwodów były alternatywnie pokryte warstwami immersyjnej cyny i złota (tab. 3). Następnie na tak przygotowanych podłożach ułożono za pomocą układarki typu Quadra, a później, wykorzystując profesjonalny piec konwekcyjny, przylutowano zestaw wyselekcjonowanych elementów elektronicznych takich, jak 16- i 40-nóżkowe elementy „fine pitch” typu TSOP o rastrze 0,5 mm, układy scalone w obudowach DIL o rastrze 0,5 mm oraz elementy bierne o wymiarach 1206 i 0603. Do testów użyto następujących bezołowiowych past lutowniczych: Indium 241 (Indium Corporation), Cobar CUAG-XM 3S (Cobar), Multicore LF300 (Henkel Loctite) i Omnix 5100 (Cookson Electronics) o składach chemicznych podanych w tab. 4. Część spoin w celach porównawczych zostało wykonanych z zastosowaniem czystej cyny, a część – klasycznego stopu PbSn.

Tabela 3. Typy próbek	
Spoina	Pokrycie
Indium	Au
Indium	Sn
Cobar	Au
Cobar	Sn
Multicore	Au
Multicore	Sn
Omnix	Au
Omnix	Sn
PbSn	PbSn
PbSn	Au
Sn	Sn

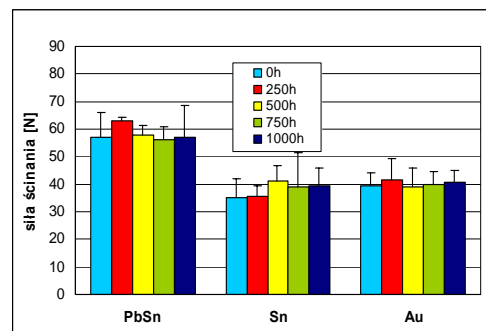
Tabela 4. Skład chemiczny poszczególnych lutów bezołowiowych			
Nazwa handlowa	Sn [%]	Ag [%]	Cu [%]
Multicore LF300	95,5	3,8	0,7
Cobar CUAG-XM3S	95,5	4,0	0,5
Indium 241	95,5	3,8	0,7
Omnix 5100	95,5	3,0	0,5

Próbki zostały poddane temperaturze -55°C w ciągu 1000 h. Jako parametr weryfikujący jakość połączeń lutowniczych przyjęto, oprócz oceny wizualnej spoin, poziom siły ścinającej, tj. siły przyłożonej do rezystora i powodującej jego całkowite oderwanie od podłoża. W przypadku pojawienia się w obrębie spoin lutowniczych zjawiska zarazy cynowej poziom ten musiałby się radykalnie obniżyć. Siła ścinająca była mierzona po upływie 250, 500, 750 i 1000 h narażenia temperaturowego.

2.2.3. Wyniki badań i ocena uzyskanych wyników

Wstępne wyniki badań wykazały, że wartość siły ścinającej spoin lutowniczych z pokryciem PbSn jest ok. 30% większa od siły ścinającej lutów z pokryciem Sn czy Au (rys. 5.). Niska temperatura nie miała jednak wpływu na wartość tego parametru ani w przypadku PbSn, ani w przypadku pokryć Sn czy Au. Zaobserwowano natomiast obecność pęcherzy na powierzchni pokryć cynowych po upływie 1000 h narażenia temperaturowego. Zjawisko to nie wystąpiło w obrębie spoin. Z danych literaturowych wynika, że obecność pęcherzy w materiałach bogatych w cynę może być spowodowana przez zarazę cynową lub utlenianie cyny.

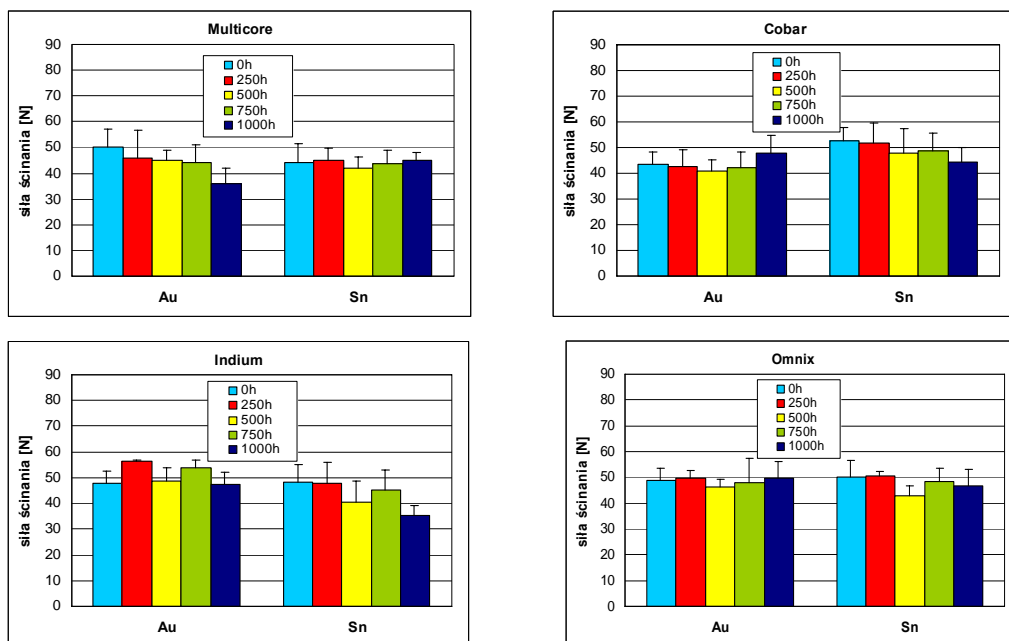
Mimo że podstawową metodą wykrywania zarazy cynowej jest analiza rentgenowska, jej wykonanie może nie dać jednoznacznego wyniku. Badacze analizujący stopień degradacji cynowych puszczalek w XVII-wiecznych organach dowiedli, że zniszczenie rur o dużej zawartości cyny i pojawianie się pęcherzy na ich powierzchni było raczej spowodowane utlenianiem cyny (analiza rentgenowska nie wykazała obecności cyny α , ale może to być spowodowane odwracalnością procesu w wyższych temperaturach). Z drugiej strony występowanie zarazy cynowej w elementach organów w Bordeaux zostało potwierdzone na podstawie



Rys. 5. Średnie poziomy sił ścinających, uzyskanych w trakcie narażenia różnego rodzaju spoin lutowniczych wykonanych w układzie: pokrycie/stop lutowniczy kolejno jako: PbSn/PbSn, imersyjna Sn/czysta Sn oraz imersyjna Au/czysta Sn w temperaturze -55°C przez 1000 h

badania morfologii i mikrostruktury zniszczonych materiałów, chociaż analiza rentgenowska nie udowodniła tych doniesień. Podsumowując, występowanie zjawiska zarazy cynowej nie jest łatwe do potwierdzenia, gdyż nie ma jednoznacznych metod analizy i wykrywania.

Testy przeprowadzone na spoinach wykonanych czterema rodzajami bezołowiowych past lutowniczych nie wykazały żadnych istotnych zmian w wartości siły ścinania po 750 h narażenia temperaturowego (rys. 6). Niewielkie obniżenie wartości siły ścinającej nastąpiło po 1000 h narażenia temperaturowego w przypadku spoiny Multicore z pokryciem Au i Indium z pokryciem Sn. Potwierdzenie tych wyników wymaga dalszych długotrwałych badań przewidzianych do realizacji w następnych etapach realizacji projektu.



Rys. 6. Wartość siły ścinającej spoin wykonanych lutami bezołowiowymi po narażeniu w temperaturze -55°C

Wnioski

Długotrwałe narażenie na temperaturę -50°C nie wpłynęło na wartość siły ścinania badanych spoin, jakkolwiek we wszystkich przypadkach wyniki uzyskane dla spoiny PbSn były o ok. 30% większe w porównaniu z innymi.

Żadnych widocznych zmian w wyglądzie próbki nie zaobserwowano podczas narażenia temperaturowego, z wyjątkiem próbek z czystą cyną, gdzie zmiany takie wystąpiły.

Autorzy nie zaobserwowali jednoznacznych symptomów zarazy cynowej w powszechnie dostępnych bezołowiowych pastach lutowniczych (Multicore, Omnix, Cobar, Indium), jednakże określenie, który dodatek – Ag czy Cu – może hamować rozwój tego procesu, pozostaje ciągle otwartą kwestią, wymagającą dłuższego czasu narażenia i dalszej szczegółowej analizy.

2.3. Przeprowadzenie praktycznego testu wprowadzenia procedur zgodności wytwarzanej produkcji z Dyrektywą RoHS

W 2006 r. miały miejsce dwa istotne wydarzenia, w zasadniczy sposób wpływające na technologię montażu sprzętu elektronicznego. Pierwszym z nich było wprowadzenie do praktyki gospodarczej z dniem 1 lipca 2006 r. przepisów Dyrektywy 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektronicznym i elektrycznym, zwaną w skrócie Dyrektywą RoHS (Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment). Dyrektywa RoHS zakazuje stosowania w wytwarzanym i wprowadzanym do obrotu po 1 lipca 2006 r. sprzęcie elektronicznym i elektrycznym ołowiu, rtęci, kadmu, sześciowartościowego chromu, a także polibromowanych bifenyli PBB oraz polibromowanych eterów difenyłowych PBDE. Z perspektywy kilku miesięcy, jakie upłynęły od 1 lipca 2006 r., trzeba stwierdzić, że wprowadzanie technologii lutowania stopami bezołowiowymi natrafia na znaczny opór. Lawinowo rośnie liczba wniosków składanych do Komitetu Dostosowania Technicznego (TAC – Technical Adaptation Committee) o wyłączenie kolejnych grup wyrobów elektronicznych spod działania Dyrektywy RoHS i część tych wniosków jest opiniowana pozytywnie. Jednym z podstawowych argumentów krytyków wprowadzania w życie zasad Dyrektywy RoHS jest brak zamienników lub alternatywy technologicznej, szczególnie dla spoin lutowniczych. Podkreślana jest możliwość istotnego pogorszenia niezawodności sprzętu elektronicznego produkowanego z wykorzystaniem technologii lutowania bezołowiowego.

Możliwości prowadzenia jakiegokolwiek wewnętrznej kontroli wytwarzanych przez MiSP produktów na ich zgodność z RoHS wydaje się całkowicie iluzoryczna. Głównym powodem są bardzo wysokie ceny aparatury kontrolno-pomiarowej, niezbędnej do wiarygodnej oceny występowania substancji zakazanych. W tym przypadku jedynym, choć ryzykownym sposobem złożenia wiarygodnej deklaracji zgodności z RoHS jest przerzucenie odpowiedzialności na dostawców i kooperantów i wymaganie od nich odpowiednich, udokumentowanych deklaracji. Należy jednak przede wszystkim wystrzegać się wszelkich komponentów i materiałów niewiadomego pochodzenia. W celu oceny możliwości prowadzenia takich badań w Polsce przeprowadzono praktyczny test wprowadzania procedur zgodności wytwarzanej produkcji z RoHS.

2.3.1. Przygotowanie technologiczne

W celu praktycznego sprawdzenia możliwości i efektywności kontroli bieżącej, seryjnej produkcji elektronicznej na zgodność z RoHS wspólnie z Przedsiębiorstwem Wdrożeniowo-Produkcyjnym „Argo” wykonano test mający na celu zdobycie doświadczeń dotyczących wykrywania substancji szkodliwych występujących w układach elektronicznych i w efekcie stworzenia odpowiednich pro-

cedur zapobiegawczych. Należy dodać, że PWP „Argo”, choć zaliczana do grupy małych przedsiębiorstw, jest jednym z większych wytwórców modułów elektronicznych w Małopolsce, kooperującym z wieloma poważnymi firmami, również z branży motoryzacyjnej. Problemy związane z koniecznością wdrożenia procedur wynikających z RoHS zostały przez firmę bardzo poważnie potraktowane. Już w 2005 r. „Argo” dokonała bardzo istotnych i kosztownych zakupów inwestycyjnych związanych z technologią lutowania bezołowiowego. Zakupiono nowoczesną falę lutowniczą i piec do lutowania rozpliwowego firmy Seho. Wykonano wiele czasochłonnych prac nad wdrożeniem technologii, uruchomieniem i zoptymalizowaniem parametrów urządzeń oraz doбором materiałów. W sensie technologicznym uzyskano pełną zdolność do rozpoczęcia wielkoseryjnej produkcji układów elektronicznych lutowanych bezołowiowo.

2.3.2. Kontrola wyprodukowanych układów elektronicznych na zgodność z RoHS

Jednym z podstawowych problemów, jaki wyniknął w trakcie wdrażania reguł RoHS, była odpowiednia, wiarygodna aparatura kontrolno-pomiarowa. Dyrektywa nie wskazuje sposobów pobierania i przygotowywania do sprawdzenia próbek materiałów, ograniczając się wyłącznie do określenia dopuszczalnego poziomu wagowego w tzw. materiale jednorodnym, nie wskazuje również metod pomiarowych. Z danych literaturowych wynika jednak, że w przypadku większości substancji zakazanych Dyrektywą za odpowiednie uznaje się prześwietlanie próbek metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). Na rynku dostępne są tańsze, mniej dokładne przenośne analizatory XRF (Portable XRF Analyzer), np. firmy Niton lub Analyticon Instruments, bądź zaawansowane technologicznie spektrometry XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer), np. firm Rigaku czy Horiba. Innym problemem występującym w trakcie produkcji sprzętu elektronicznego jest masowość i różnorodność stosowanych materiałów i komponentów. Zmontowany moduł elektroniczny nie może być potraktowany „w całości” jako materiał jednorodny. Analiza musi dotyczyć wyselekcjonowanych jego fragmentów uznanych za materiał jednorodny, jak np. obwód drukowany (PCB), z tym że osobno laminat i osobno folia miedziana, spoina lutownicza, wyprowadzenie podzespołu, element plastikowy itp. Sprawę komplikuje dodatkowo fakt, że kolejnymi decyzjami Komisji spod działania Dyrektywy wyłącza się coraz to nowe zastosowania, niejako legalizując obecność w niektórych przypadkach substancji szkodliwych w obrębie modułów elektronicznych.

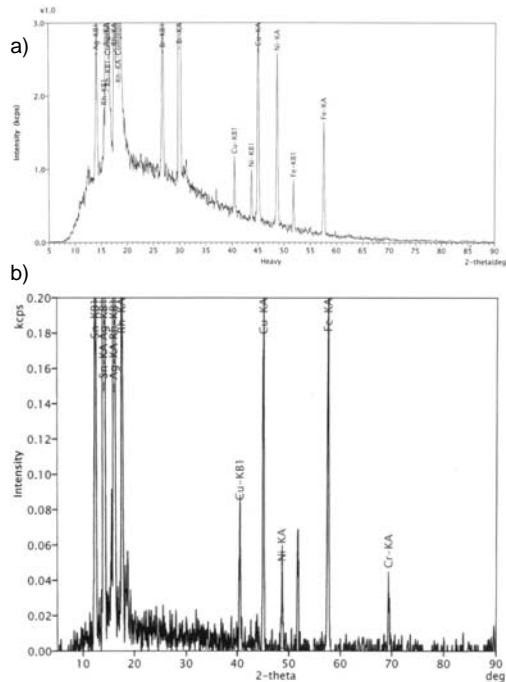
Wszystkie te przesłanki stały się podstawą do przyjęcia przez PWP „Argo” strategii dotyczącej wdrażania RoHS. Ogólnie polega ona na bezwzględnym egzekwowaniu odpowiednich deklaracji od wszystkich dostawców i kooperantów, rygorystycznym przestrzeganiu reżimów technologii lutowania bezołowiowego, podjęciu współpracy z laboratorium dysponującym odpowiednią aparaturą badawczą. W dalszej perspektywie planowany jest zakup przenośnego analizatora

XRF. Nawiązano współpracę z Zakładem Chemii Analitycznej Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach, w ramach której wykonano badania wybranych próbek.

2.3.3. Wykonanie badań i analiza wyników

Próbki wybranych elementów elektronicznych zostały przebadane na zgodność z RoHS w spektrometrze ZSX firmy Rigaku. Wyniki są pokazane na rys. 7. W przypadku diody jako materiały jednorodne wytypowano plastikową obudowę oraz metalowe wyprowadzenia, natomiast obwody drukowane potraktowano jako materiały jednorodne w całości. Wyniki badań zamieszczono w tab. 5. Stwierdzono m. in. obecność 3,15 % chromu w częściach metalowych diody i 0,0996% bromu w jej części plastikowej oraz odpowiednio 12,9% i 10,2% bromu w obwodach drukowanych.

Analiza XRF nie jest w stanie rozstrzygnąć, czy zidentyfikowany chrom jest zakazanym chromem sześciowartościowym, jak również, czy tak duża zawartość bromu wynika z zastosowania w procesie wytwarzania obwodów drukowanych zakazanych PBB i PBDE, czy może dopuszczonego decyzją Komisji z dnia 13 października 2005 (Annex to Directive RoHS No. 2005/717/EC – Commission Decision of 13 October 2005) Deca BDE. W przypadku chromu wykrytego w wyprowadzeniach diody można na podstawie znajomości procesów technologicznych wykluczyć wystąpienie chromu sześciowartościowego i zaniechać prowadzenia dalszych, kosztownych badań chemicznych. Najprawdopodobniej chrom był składnikiem stali nierdzewnej, z której wykonano końcówki.



Rys. 7. Analiza XRF. Dioda: a) część metalowa, b) część plastikowa

Tabela 5. Wyniki badań substancji niebezpiecznych					
Element	Zawartość pierwiastka [%]				
	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
Dioda	Nie stwierdzono			3,15 (część metal.)	0,0996 (część plast.)
PCB1	Nie stwierdzono				12,9

Niestety, takiej procedury nie można było zastosować w stosunku do wykrytego bromu. Do ostatecznego stwierdzenia, czy użyto substancji zakazanych Dyrektywą, konieczne okazało się przeprowadzenie analizy chemicznej. Ostatecznie wykluczyła ona obecność w badanych próbkach PBB oraz PBDE.

Wnioski

Wstępne wyniki badań wybranych próbek podzespołów elektronicznych wskazały, że podstawowym problemem w układach elektronicznych może okazać się nie, jak się spodziewano, obecność ołowiu, lecz polibromowanych bifenyli PBB lub polibromowanych eterów difenylowych PBDE.

Firmy produkujące wyroby elektroniczne i elektryczne powinny wygospodarować środki finansowe na zakup przynajmniej podstawowego wyposażenia kontrolnego do bieżącej, choćby wyrывkowej kontroli produkcji, oraz związać się najlepiej stałą umową z zewnętrznym laboratorium mającym odpowiednią aparaturę pomiarową.

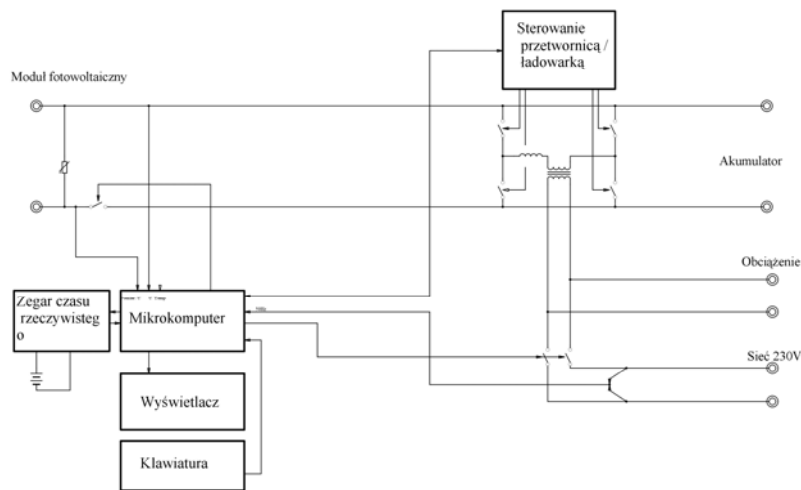
2.4. System zasilania awaryjnego oparty na zasilaniu głównym z instalacji fotowoltaicznej

Zasilanie awaryjne wiąże się ściśle z ochroną życia, zdrowia, bezpieczeństwa, mienia itp., a nakłady na instalacje antyawaryjne stają się ważną pozycją inwestycyjną. Dotychczas instalacje zasilania awaryjnego bazują wprawdzie na energii zapasowej zgromadzonej w akumulatorach, ale energia ta z zasady musi uprzednio być pobrana z sieci energetycznej. Wobec skończonej pojemności zastosowanej baterii akumulatorów skończony jest również czas funkcjonowania instalacji zasilania awaryjnego po zaniku sieci energetycznej i często może okazać się czasem niedostatecznie długim. W nowym rozwiązaniu zasadniczy proces ładowania akumulatorów dokonuje się z instalacji ze źródeł fotowoltaicznych, a jedynie wyjątkowo z uzupełniającego ładowania z sieci energetycznej. W efekcie system zapewnia wykorzystanie naturalnego, bezawaryjnego źródła energii tzn. fotowoltaicznej, co – oprócz prostych oszczędności na energii ładowania – prowadzi do znacząco dłuższego okresu działania źródła zasilania awaryjnego, gdyż akumulatory źródła (przynajmniej w okresie dziennym) są nieustannie doładowywane z instalacji fotowoltaicznej.

2.4.1. Schemat blokowy instalacji

Rozwiązanie cechuje się trzema wejściami energii i jednym jej wyjściem, uzależnionym od obecności lub braku napięcia sieci energetycznej. Głównym źródłem energii systemu jest przetworzona energia fotowoltaiczna, pozyskiwana z jednego modułu lub zespołu modułów. Dobór jest uzależniony od mocy używanej przez system zasilania awaryjnego i ściśle powiązany z pojemnością

zastosowanej baterii akumulatorów. Pojemność akumulatorów wiąże się z dwoma parametrami. Jednym jest moc pobierana przez obciążenia systemu w czasie jego funkcjonowania, drugim – minimalny założony czas funkcjonowania systemu. Parametr pierwszy jest łatwo definiowalny, gdyż oznacza sumę mocy zasilanych obciążeń, drugi jest uzależniony od okoliczności, czy i kiedy następuje wspieranie stanu naładowania akumulatorów z modułów fotowoltaicznych lub z sieci energetycznej, jeżeli jej działanie zostanie przywrócone nawet tylko okresowo. Intensywne wspieranie akumulatorów systemu energią elektryczną z dowolnego źródła pozwala na stosowanie mniejszych pojemności i odwrotnie. Z kolei duże obciążenie systemu zasilania awaryjnego przy przewidywanej małej liczbie modułów lub przy małym nasłonecznieniu zmusza do oczekiwania tylko krótkiego okresu pracy systemu, zwłaszcza gdy zastosowano małą pojemność akumulatorów. Ze względu na znaczną liczbę wzajemnie wpływających zmiennych czynników w systemie zastosowano odpowiednio oprogramowany mikrokomputer sterujący dynamiczną pracą całego systemu. Na rys. 8 przedstawiono schemat blokowy zrealizowanego projektu.



Rys. 8. Schemat blokowy instalacji zasilania awaryjnego

Istotnym elementem systemu jest włączony na wejściu fotowoltaicznym regulator ładowania akumulatorów, pracujący w systemie MPPT (Maximum Power Point Tracking), zapewniający w każdych warunkach nasłonecznienia pozyskiwanie maksymalnego dostępnego prądu ładowania akumulatora. Zegar czasu rzeczywistego włącza doładowywanie akumulatorów z sieci energetycznej jedynie w okresach, gdy energia ta jest najtańsza. Wyświetlacz wraz z klawiaturą służą do wprowadzania i kontroli parametrów systemu. Mikrokomputer steruje według opracowanego algorytmu pracą systemu, zapewniając optymalne doładowywanie akumulatorów, co jest gwarancją długotrwałego i niezawodnego funkcjonowania systemu.

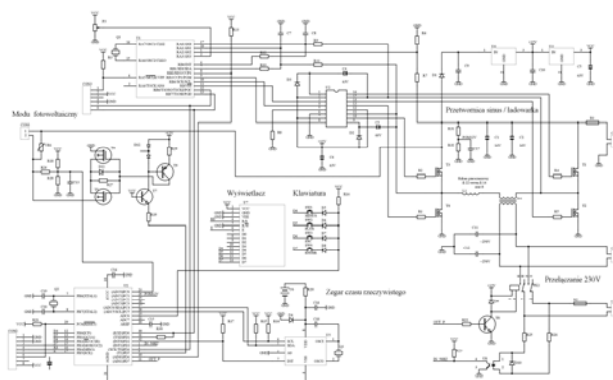
2.4.2. Opracowanie i wykonanie modelu funkcjonalnego

Rozwiązanie praktyczne dotyczyło modelu instalacji o niewielkiej mocy, przeznaczonego dla średniej skali sklepu, oddziału bankowego, biurowego czy fabrycznego. Podstawowym źródłem energii fotowoltaicznej był jeden moduł o napięciu 18 V przy oddawanej mocy maksymalnej 110 W. Z tytułu uproszczenia i tak rozbudowanej konstrukcji zrezygnowano z rozwiązania zawierającego regulator ładowania MPPT na rzecz szeregowego regulatora konwencjonalnego, godząc się na kilkunastoprocentowy spadek efektywności pozyskiwania mocy pochodzenia fotowoltaicznego. Krok ten nie wpływa zasadniczo na ideę rozwiązania. Użyty akumulator 12 V 90 Ah może być naładowany w pełni z zastosowanego modułu w ciągu 20 h pełnego nasłonecznienia, a więc w czasie krótszym niż jeden tydzień. Możliwości awaryjnego zastępowania zanikłego napięcia sieci 230 V przy mocy obciążenia rzędu 200 W sięgają więc ok. 5 h i odpowiednio dłużej przy obciążeniach mniejszych. Wartości takie uznano za zadowalające dla założonej skali instalacji.

Zasadniczym elementem wykonawczym systemu jest stopień mocy przetwornicy DC/AC, stanowiącej równocześnie stopień przetwarzania mocy AC/DC sieci prądu przemiennego na moc ładowania, wspierającą w razie potrzeby proces fotowoltaicznego ładowania akumulatora. Stopień ten składa się z transformatora o dwóch uzwojeniach, pierwotnym niskowoltowym i wtórnym, generującym lub zasilanym przez napięcie sieci 230 V, oraz z czterech tranzystorów typu MOS, tworzących mostek z transformatorem na swojej przekątnej. Odpowiednie sposoby sterowania tych tranzystorów, odmienne w obu reżimach pracy, umożliwiają generację sinusoidalnego napięcia 230 V, zastępującego zanikłe napięcie sieci przy zasilaniu z akumulatora albo ładowanie akumulatora odpowiednim prądem stałym przy konieczności doładowywania z sieci, gdy występuje brak lub deficyt energii fotowoltaicznej, np. w nocy, w pochmurne dni. W normalnym trybie akumulator jest ładowany z modułu w konwencjonalnym układzie regulatora szeregowego. Dodatkową cechą tego regulatora jest zastąpienie nieodzownej klasycznej diody wentylowej sterowaną parą tranzystorów typu MOS-FET, o spadku napięcia, a więc i stratach wielokrotnie mniejszych niż w typowej diodzie. Ostateczny schemat zrealizowanej wersji modelu systemu przedstawiono na rys. 9.

W układzie zastosowano dwa mikroprocesory $U1$ i $U2$. Mikroprocesor $U1$ służy m.in. do sterowania tranzystorami MOS układu mostkowego mocy wyjściowej AC lub wspomagającego ładowania DC z sieci zasilającej. Drugi mikroprocesor $U2$ służy do sterowania i nadzoru procesu ładowania akumulatora z podstawowego źródła zasilania, tzn. z obwodu fotowoltaicznego. Jest on również powiązany z zegarem czasu rzeczywistego o samodzielnym zasilaniu bateryjnym. Zegar ten po zaprogramowaniu umożliwia w razie potrzeby realizację alternatywnego procesu ładowania akumulatora z sieci energetycznej w dobowych okresach o obniżonych cenach energii. Czujnikiem obecności lub awaryjnego zaniku sieci jest transoptor, którego sygnał wyjściowy steruje jedno z wejść mikroprocesora $U2$ i pośrednio

przełącznik, odłączający nieczynną linię sieci energetycznej od wyjścia przetwornicy 230 V.



Rys. 9. Pełny schemat mikroprocesorowego fotowoltaicznego systemu zasilania awaryjnego ze wspomaganie sieciowym

Czteroprzyciskowy programator umożliwia niemal dowolną zmianę parametrów systemu w zależności od potrzeb eksploatacyjnych. W operacjach programowania, jak i wizualnej kontroli aktualnego stanu instalacji przydatny jest zastosowany wyświetlacz ciekłokrystaliczny.

Wnioski

Model systemu zgodny ze schematem z rys. 9 został wykonany, a testy przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Dokonano kilku cykli ładowania i rozładowania akumulatora, przy czym w zależności od nasłonecznienia oraz sztucznie stworzonych warunków tylko wspomagającego ładowania sieciowego oceniono poprawność założeń projektowych. Sprawdzono zachowanie instalacji przy różnych obciążeniach, także znacznie wyższych od przewidywanych. Wyniki badań praktycznie w pełni potwierdzają spełnienie założeń projektowych. Osobną kwestię mogą stanowić stosunkowo skromne założenia mocy wyjściowej instalacji, wymagającej zwiększenia w przypadku konieczności podtrzymania działania komputerów, kas fiskalnych itp. Wiąże się to ze zwiększeniem liczby modułów, baterii akumulatorów i podwyższeniem mocy przetwornicy, co będzie przedmiotem dalszych opracowań.

2.5. Modele, prototypy i wdrożenia

Wśród zrealizowanych modeli i prototypów oraz wdrożeń na szczególne wyróżnienie zasługują:

- model specjalizowanej obudowy ceramicznej do detektorów GF3 i GDF4, realizowany we współpracy z Zakładem Technologii Mikrosystemów i Nanostruktur Krzemowych;

- model elektroluminescencyjnego podświetlacza PFO;
- model wszczepialnego, adaptacyjnego mikroprocesorowego stymulatora nerwów;
- prototypy grzejników foliowych GF-17S, GF-15S;
- prototyp mikroprocesorowego systemu zasilania MZS-02;
- prototyp regulatora ładowania akumulatora w systemach fotowoltaicznych RSS-16, opracowany na rynek szwedzki;
- wdrożenie produkcji grzejnika foliowego GF-17S przeznaczonego do podgrzewania lusterek samochodowych;
- uruchomienie produkcji mikroprocesorowych systemów zasilania awaryjnego MSZ-02.

3. Współpraca międzynarodowa

Opracowano i złożono w ramach programu FP6 CRAFT wnioski na projekt europejski pn. „WEBMOSS – Wearable Biomedical Monitoring and Stimulation”.

Kontynuowano wymianę międzynarodową w ramach 5 PR “Competitive and Sustainable Growth” – sieć tematyczna: Polar Electroceramics POLECER, nr kontraktu G5RT-CT-2001-05024.

Zorganizowano XXX International Conference of IMAPS Poland Chapter, Kraków, 24–27.09.2006.

4. Usługi naukowo-badawcze i sprzedana produkcja doświadczalna

Łączna kwota netto uzyskana za zrealizowane usługi i sprzedaną produkcję doświadczalną wynosi 333 188 zł.

Sprzedano produkcję doświadczalną (inwertery PA i PS, systemy zasilania awaryjnego, regulatory solarne) za kwotę 245 844 zł.

Za laboratoryjne usługi badawcze (badania rezystorów, badania przełączników, badania instalacji elektrycznych) uzyskano wpływy w wysokości 62 059 zł.

Opracowano i wytworzono prototypy i modele oraz zastosowano nową technologię metalizacji za kwotę 25 285 zł.

Publikacje’2006

[P1] CIEŻ M., WITEK K., ŁUKASIK M., KORPAK M., PROCHWICZ W., ZARASKA K.: Technology of Thick-Film Electroluminescent Animated Advertisings. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 143–146.

[P2] CIEŻ M., ZARASKA K., PORADA Z.: Model procesu starzenia grubowarstwowych struktur elektroluminescencyjnych. Mat. IX Konf. Nauk. “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne” COE’2006. Kraków-Zakopane, 19–22.06.2006, s. 303–306.

- [P3] DZIURDZIA B., MAGOŃSKI Z., NOWAK S.: Processing of Ceramic Structures for Microfluidic Devices with Photoimageable Thick-film Compositions. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 43–52.
- [P4] GANDURSKA J., ŚNIEŻYŃSKA I., MAREK A., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Elementy grubo-warstwowe na podłożach stalowych emaliowanych. *Szkło i Ceram.* (zł. do druku).
- [P5] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Properties of Ceramics and Thin Films Based on Cerium and Lanthanum Doped SrMnO₃. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 153–156.
- [P6] GRZESIAK W.: MPPT Solar Charge Controller for High Voltage Thin Film PV-Modules. Proc. of the IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. Waikoloa, Hawaje, 8–12.05.2006, s. 2264–2267.
- [P7] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., NOWAK S., WITEK K.: New Economical PV Charge Controllers Family for Autonomous PV Systems of Power Not Exceeding 100 W. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 417–420.
- [P8] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOL S., WIEJAK J.: Automatic Floating Platform for Water Pollution Monitoring Powered by an Autonomous PV System. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 421–424.
- [P9] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOL S., WIEJAK J.: Zastosowanie autonomicznych systemów PV do zasilania pływających stacji monitorowania wody. Mat. V Kraj. Konf. Elektroniki KKE'06. Darłówko, 12–14.06.2006, s. 479–484.
- [P10] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., ZARASKA W., DUBERT F., CZY CZLO-MYSZA I.: Application of PV High Powered Intensity LEDs for Supplementary Irradiation of Horticultural Plants. Proc. of the IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. Waikoloa, Hawaje, 8–12.05.2006, s. 2400–2403.
- [P11] GRZESIAK W., CIEŻ M., WIETRZNY K.: Autonomous Solar Power System for Compressor Refrigerators. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 3036–3038.
- [P12] JONAS S., NADACHOWSKI F., SZWAGIERCZAK D., WÓJCIK G.: Thermal Expansion of CaAl₄O₇-Based Refractory Compositions Containing MgO and CaO Additions. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2006 vol. 26 nr 12 s. 2273–2278.
- [P13] KLIMIEC E., NOWAK S., ZARASKA W., STOCH J.: The Role of TiO₂ in Ceramic Bulk Interference Suppressing Resistors Integrated with Ca Spark-Plug. *J. of Electron. Mater.* (zł. do druku).
- [P14] KLIMIEC E., ZARASKA W., ZARASKA K., CICHOCKI A., GAŚIORSKI P., SADOWSKI T., PAJDA M.: Electroactive Polymers – Investigation of Piezoelectric Properties. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 339–344.
- [P15] KULAWIK J.: Perovskite-Type Materials for Intermediate Temperature Bulk Thermistors. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 349–352.
- [P16] KULAWIK J., GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., SKWAREK A.: Fabrication and Characterization of Thick Film Perovskite NTC Thermistors. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 173–176.
- [P17] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B.: Materiały ceramiczne o strukturze perowskitu w zastosowaniach elektronicznych. Mat. V Kraj. Konf. Elektroniki KKE'06. Darłówko, 12–14.06.2006, s. 283–288.
- [P18] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B.: Ceramics Materials with Perovskite Structure in Chosen Electronic Applications. *Bull. of Polish Acad. of Sc.* (zł. do druku).

- [P19] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B.: Preparation and Characterization of Lead-Free Layers for Thick Film Capacitor. *J. de Phys. France* (zgf. do druku).
- [P20] ŁUKASIK A., CIEŻ M.: Polymer Layers with Ag-C Filler as an Activator of Chemical Nickel Metallisation. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 181–184.
- [P21] Łukasik A., Nowak S.: Relaxation of Stresses in Polymer-Carbon Microcomposite Resistive Layers. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 185–188.
- [P22] MAGOŃSKI Z., DZIURDZIA B., NOWAK S., JANKOWSKI H., SOKULSKI J.: Grubowarstwowy katalityczny detektor jonizacyjny do mikroanalyzerów. Mat. IX Konf. Nauk. “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne” COE’2006. Kraków-Zakopane, 19–22.06.2006, s. 493–496.
- [P23] Szwagierczak D.: Application of Lead-Free $\text{Bi}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 243–246.
- [P24] SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B., KULAWIK J.: Conductive $\text{Cr}_{1-x}\text{CeCoO}_3$ Ceramics and Thick Films for Electrode Applications. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 213–216.
- [P25] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Dielectric Behavior of High Permittivity Cooper Tantalate Ceramics. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 247–250.
- [P26] WITEK K., SKWAREK A., CIEŻ M.: Analysis of Low Temperature Influence on Pb-Free Solder Joints Quality in Aspect of Tin Pest Occurrence. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 251–254.
- [P27] ZARASKA K., CIEŻ M., PORADA E.: An Empirical Model of the Ageing Process of Thick-Film Electroluminescent Light Sources. Proc. of the XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006, s. 303–306.

Konferencje i seminaria’2006

- [K1] CIEŻ M., WITEK K., ŁUKASIK M., KORPAK M., PROCHWICZ W., ZARASKA K.: Technology of Thick-film Electroluminescent Animated Advertisings. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K2] CIEŻ M., ZARASKA K., PORADA Z.: Model procesu starzenia grubowarstwowych struktur elektroluminescencyjnych. IX Konf. Nauk. “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne” COE’2006. Kraków-Zakopane, 19–22.06.2006 (prez.).
- [K3] DZIURDZIA B., MAGOŃSKI Z., NOWAK S.: Processing of Ceramic Structures for Microfluidic Devices with Photoimageable Thick-film Compositions. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (ref. zapr.).
- [K4] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Properties of Ceramics and Thin Films Based on Cerium and Lanthanum Doped SrMnO_3 . XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K5] GRZESIAK W.: MPPT Solar Charge Controller for High Voltage Thin Film PV-Modules. IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. Waikoloa, Hawaje, 8–12.05.2006 (plakat).
- [K6] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., NOWAK S., WITEK K.: New Economical PV Charge Controllers Family for Autonomous PV Systems of Power Not Exceeding 100 W. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).

- [K7] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA W., KOPROWSKI J.: Application of Thick Film Technology in Solar Charge Controllers. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K8] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOŁ S., WIEJAK J.: Automatic Floating Platform for Water Pollution Monitoring Powered by an Autonomous PV System. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K9] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOŁ S., WIEJAK J.: Zastosowanie autonomicznych systemów PV do zasilania pływających stacji monitorowania wody. V Kraj. Konf. Elektroniki KKE'06. Darłówko, 12–14.06.2006 (plakat).
- [K10] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., ZARASKA W., DUBERT F., CZYCZLO-MYSZA I.: Application of PV High Powered Intensity LEDs for Supplementary Irradiation of Horticultural Plants. IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. Waikoloa, Hawaje, 8–12.05.2006 (plakat).
- [K11] GRZESIAK W., CIEŻ M., WIETRZYNY K.: Autonomous Solar Power System for Compressor Refrigerators. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K12] KLIMIEC E., ZARASKA W., ZARASKA K., CICHOCKI A., GAŚIORSKI P., SADOWSKI T., PAJDA M.: Electroactive Polymers – Investigation of Piezoelectric Properties. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K13] KULAWIK J.: Perovskite-Type Materials for Intermediate Temperature Bulk Thermistors. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K14] KULAWIK J., GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D.: Fabrication and Characterization of Thick Film Perovskite NTC Thermistors. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K15] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B.: Materiały ceramiczne o strukturze perowskitu w zastosowaniach elektronicznych. V Kraj. Konf. Elektroniki KKE'06. Darłówko, 12–14.06.2006 (ref.).
- [K16] ŁUKASIK A., CIEŻ M.: Polymer Layers with Ag-C Filler as an Activator of Chemical Nickel Metallisation. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K17] ŁUKASIK A., NOWAK S.: Relaxation of Stresses in Polymer-Carbon Microcomposite Resistive Layers. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K18] MAGOŃSKI Z., DZIURDZIA B., NOWAK S., JANKOWSKI H., SOKULSKI J.: Grubowarstwowy katalityczny detektor jonizacyjny do mikroanalizatorów. IX Konf. Nauk. "Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne" COE'2006. Kraków-Zakopane, 19–22.06.2006 (prez.).
- [K19] SZWAGIERCZAK D.: Application of Lead-Free $\text{Bi}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K20] SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B., KULAWIK J.: Conductive $\text{Cr}_{1-x}\text{CeCoO}_3$ Ceramics and Thick Films for Electrode Applications. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K21] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Dielectric Behavior of High Permittivity Copper Tantalate Ceramics. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K22] WITEK K., SKWAREK A., CIEŻ M.: Analysis of Low Temperature Influence on Pb-Free Solder Joints Quality in Aspect of Tin Pest Occurrence. XXX Int. Conf. of IMAPS Poland Chapter. Kraków, 24–27.09.2006 (plakat).
- [K23] ZARASKA K.: Evolution of Neurostimulator Implants. IMAPS Nordic 2006. Göteborg, Szwecja, 18–19.09.2006 (ref.).

[K24] ZARASKA W., CIEŻ M., PORADA E.: An Empirical Model of the Ageing Process of Thick-Film Electroluminescent Light Sources. 4th Europ. Microelectronics and Packaging Symp. With Tape-Top. Exhib. Terme Catez, Slovenia, 21–24.05.2006 (plakat).

Patenty i zgłoszenia patentowe'2006

[PA1] SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B., KULAWIK J.: Pasta termistorowa. Zgł. pat. nr P.379927 z dn. 12.06.2006.

[PA2] SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B., KULAWIK J.: Ceramika termistorowa o strukturze perowskitu. Zgł. pat. nr P.379928 z dn. 12.06.2006.

[PA3] ŁUKASIK A. M., ZARASKA W.: Sposób wykonania grzejnika warstwowego. Pat. RP nr 193175.

[PA4] MASŁOŃ R., GŁÓWCZYK J., WITEK K., KNAPIK R., ZARASKA W.: Tarcza celownicza. Pat. RP nr 193424.