

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 Stoch, dr inż. Dorota Szwagierczak, mgr inż. Krzysztof Witek, mgr inż. Krzysztof Zaraska, dr inż. Wiesław Zaraska

1. Projekty badawcze realizowane w 2007 r.

Zakład Mikroelektroniki realizował w 2007 r. następujące projekty badawcze:

- "Otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie bezołowiowych dielektryków ceramicznych do kondensatorów o wysokiej pojemności " (projekt badawczy nr N 507 037 31/0906);
- "Innowacyjny system programowanego doświetlania roślin ogrodniczych diodami elektroluminescencyjnymi zasilanymi z autonomicznej instalacji fotowoltaicznej" (projekt rozwojowy nr R 02 049 02);
- "Elektrodowe warstwy ceramiczne o strukturze perowskitu do czujników gazów i tlenkowych ogniw paliwowych" (projekt badawczy nr N 507 4322 33);
- "Charakterystyka właściwości piezoelektrycznych elektroaktywnych polimerów EAP w aspekcie projektowania systemów inteligentnych" (projekt badawczy nr N 507 4634 33);
- "Opracowanie past do wytwarzania warstwowych struktur elektroluminescencyjnych" (projekt badawczy nr N 515 4423 33);
- "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

Na szczególne wyróżnienie zasługują następujące osiągnięcia:

- Opracowanie i pełna charakteryzacja przewodzącej ceramiki i warstw przewodzących o strukturze perowskitu, opartych na manganitach strontu domieszkowanych lantanowcami (La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb), przeznaczonych na elektrody czujników gazów i tlenkowych ogniw paliwowych. Zmniejszenie udziału lantanowców w otrzymanych materiałach wpłynęło na obniżenie kosztów wytwarzania elektrod perowskitowych. Opracowane technologie po przeprowadzeniu badań powtarzalności będą przedmiotem oferty Instytutu dla MiŚP.
- Dokonanie jednej z pierwszych w skali krajowej analiz warunków tworzenia się wiskersów w lutowanych połączeniach stopami wysokocynowymi, powodujących katastroficzne uszkodzenia układów i sprzętu elektronicznego. Przeprowadzenie długotrwałych badań eksploatacyjnych potwierdzających tworzenie się wiskersów uzasadnia celowość kontynuacji badań jakości połączeń lutowanych, wykonanych stopami bezołowiowymi(np. SAC).
- Projekt i wykonanie modelu wielofunkcyjnego zasilacza grubowarstwowych struktur elektroluminescencyjnych o programowanych parametrach napięcia wyjściowego (amplituda, częstotliwość, czasy trwania i czasy przerw, współczynnik wypełnienia). Zasilacz umożliwia wszechstronne badania właściwości grubowarstwowych struktur elektroluminescencyjnych, przewidywanych jako perspektywiczne źródła światła. Będzie stanowił równocześnie ofertę dla odbiorców reklam animowanych, opracowanych w oparciu o struktury elektroluminescencyjne.

2.1. Synteza i badanie właściwości materiałów ceramicznych o strukturze perowskitu przeznaczonych na elektrody ogniw stałych

Złożone tlenki metali o ogólnym wzorze $Ln_{1-x}A_xBO_{3\pm\delta}$ mają strukturę perowskitu, w których jako Ln oznaczono jony metali ziem rzadkich (np. La, Ce, Pr, Sm, Gd), jako A domieszki jonów metali ziem alkalicznych (np. Ca, Sr), a jako B jony metali przejściowych Mn, Fe, Co i Ni. Tlenki te charakteryzują się bardzo dobrym przewodnictwem jonowo-elektronowym i katalizowaniem procesów utleniania. Ze względu na swoje właściwości są stosowane na katody ogniw paliwowych i sensorów gazów, takich jak np. tlen i węglowodory, oraz są używane do wytwarzania pomp tlenowych. Do najlepiej poznanych związków tej grupy należą manganity.

W strukturze perowskitu ABO₃ wyróżnia się dwie podsieci kationowe i jedną wspólną podsieć anionową. W podsieci anionowej jony tlenu zajmują pozycje w narożach oktaedrów. Jedna z podsieci kationowych jest utworzona przez jony B o liczbie koordynacyjnej 6, zajmujące wnętrza oktaedrów BO₆, natomiast druga podsieć przez jony A o liczbie koordynacyjnej 12, usytuowane w płaszczyznach wyznaczonych przez wierzchołki oktaedrów.

Omawiane związki są układami, w których występują różnego typu wzajemne oddziaływania między ładunkami, spinami i siecią. Konsekwencją tych oddziaływań jest powstawanie licznych, uporządkowanych magnetycznie, ładunkowo i orbitalnie faz oraz zjawisko kolosalnego magnetooporu.

Diagramy fazowe związków o różnych rodzajach metali Ln i A bardzo różnią się typami faz, np. nieprzewodzących i metalicznych, a także zakresami ich stabilności. W tlenkach perowskitowych obserwuje się zależność między rodzajem metali Ln i A oraz ich koncentracją a szerokością pasma. Manganity mające wąskie pasma w całym zakresie *x* są izolatorami, jak np. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Wraz z poszerzaniem się pasma omawiane materiały mają tendencję do tworzenia faz przewodzących i manganit La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} o najszerszym paśmie jest przewodnikiem dla *x* w dużym zakresie stężeń od 0,17 do 0,6.

Tlenki La_{1-x}Sr_xMnO₃ o strukturze perowskitu, będące przedmiotem omawianego etapu pracy, należą do najbardziej popularnych materiałów katodowych do ogniw paliwowych ze względu na ich wysokie elektronowe i jonowe przewodnictwo, wysokotemperaturową stabilność, dobrą aktywność katalityczną i współczynnik rozszerzalności cieplnej dostosowany do wielu elektrolitów stałych.

Większość dotychczasowych badań i zastosowań praktycznych koncentrowała się na składach z wysoką zawartością lantanu, znacznie mniej uwagi poświęcono materiałom o dużej zawartości strontu. Zmniejszenie udziału lantanowców jest korzystne ze względu na obniżenie kosztów wytwarzania elektrod perowskitowych.

Cel realizowanych zadań badawczych był następujący:

- dobór składu i warunków otrzymywania materiałów o strukturze perowskitu w postaci litej ceramiki i grubych warstw, opartych na złożonych tlenkach Sr_{1-x-y}Ce_xLn_yMnO₃ (Ln = La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) o obniżonej zawartości lantanowców, odznaczających się wysoką przewodnością elektryczną i bardzo dobrymi właściwościami elektrokatalitycznymi;
- zbadanie przewodnictwa opracowanych materiałów w zakresie temperatur 20 ÷ ÷850°C;
- zbadanie rozszerzalności cieplnej opracowanych materiałów w zakresie temperatur 20 ÷ 900°C;
- analiza składu fazowego opracowanych materiałów, mikrostruktury i współpracy warstw perowskitowych z elektrolitem stałym;
- ocena przydatności opracowanych materiałów na elektrody ogniw stałych w oparciu o badania w zakresie temperatur 500 ÷ 950°C siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z elektrolitem stałym w postaci tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru, z elektrodami z opracowanych materiałów perowskitowych.

2.1.1. Metodyka badań

Przeprowadzono syntezę badanych związków $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ (Ln = La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) w wyniku konwencjonalnej reakcji w fazie stałej. Wyjściowe

materiały SrCO₃, CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃ i MnO₂ mieszano w odpowiednich proporcjach, mielono, prasowano w formie dysków i kalcynowano w temperaturze 1350°C przez 10 h. Produkty syntezy mielono przez 7 h w młynku kulowym i mieszano z roztworem wodnym alkoholu poliwinylowego. Z granulatów prasowano pod ciśnieniem 100 MPa pastylki i przygotowywano próbki o kształcie walców i prostopadłościennych belek. Ceramikę spiekano w temperaturze 1400 \div 1460°C przez 10 h.

Skład fazowy syntetyzowanych materiałów kontrolowano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert firmy Philips. Przeprowadzono pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej otrzymanej ceramiki w temperaturze 20 ÷ 900°C za pomocą dylatometru wysokotemperaturowego firmy Linseis Messgeräte.

Proszki manganitów po kalcynacji zostały wykorzystane do przygotowania past przeznaczonych do nanoszenia sitodrukiem warstw elektrodowych. Pasty otrzymano przez zmieszanie w moździerzu agatowym zmielonych uprzednio w młynku kulowym proszków ceramicznych z organicznym nośnikiem – 10% roztworem etylocelulozy w terpineolu. Ustalono, że optymalny z punktu widzenia reologii past był dodatek 40 ÷ 45% wag. nośnika. Pasty perowskitowe nanoszono przez sito 200 mesh na podłoża z Al₂O₃ i podłoża na bazie tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru. Warstwy suszono, a następnie wypalano. Dobierano temperaturę i czas wypalania warstw optymalne ze względu na odporność mechaniczną i wartość rezystancji. Najkorzystniejsze charakterystyki rezystancyjne uzyskano dla warstw spiekanych w piecu komorowym w temperaturze 1200 ÷ 1250°C przez 2 h. Grubość warstw po wypaleniu wynosiła ok. 10 µm. Porowate warstwy przeznaczone na elektrody ogniwa elektrochemicznego wypalano w temperaturze 1100°C.

Przeprowadzono badania przy użyciu mikroskopu skaningowego firmy FEI i mikroanalizatora rentgenowskiego w celu oceny wielkości ziaren, porowatości i jednorodności chemicznej oraz współpracy warstw z elektrolitem stałym.

Badano przewodnictwo elektryczne ceramiki i warstw na bazie manganitu strontu domieszkowanego lantanowcami (La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) w funkcji temperatury w zakresie 20 ÷ 820°C. Próbki umieszczano w piecu firmy Czylok, wyposażonym w przystawkę pomiarową z platynowymi wyprowadzeniami. Rezystancję próbek ceramicznych mierzono metodą czteropunktową przy użyciu miernika firmy Hioki.

Elektrody wykonane z warstw katodowych testowano w stężeniowych ogniwach tlenowych poprzez pomiar siły elektromotorycznej w zakresie temperaturowym $500 \div 950^{\circ}$ C i porównanie otrzymanych wartości SEM z teoretycznymi, obliczonymi z równania Nernsta. Wykonano ogniwa, w których elektrodami (katodami i anodami), były warstwy perowskitowe, a elektrolitem stałym tlenek cyrkonu stabilizowany 8% mol. tlenku itru (8-YSZ). Ogniwa umieszczano w rurze pomiarowej zamkniętej w piecu wyposażonym w programator temperatury firmy Czylok. Do jednej z elektrod dopływało powietrze, a do drugiej – ze stałą szybkością mieszanina azotu i tlenu (1%).

2.1.2. Właściwości ceramiki i grubych warstw $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$

Rozszerzalność cieplna ceramiki

Na rys. 1 przedstawiono współczynniki rozszerzalności cieplnej badanych materiałów $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$, wyznaczone w temperaturze w zakresie od 20°C do 900°C. Wartości α dla ceramiki zawierającej Ce, La, Sm, Gd i Dy wynoszą od 12,1 do 12,8 ppm/°C w przedziale od 20°C do 800°C i są nieco wyższe niż elektrolitu stałego YSZ (11,5 ppm/°C). Współczynnik rozszerzalności cieplnej ceramiki $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Yb_{0,1}MnO_3$ (11,4 ppm/°C) jest bardzo dobrze dopasowany do podłoży cyrkonowych.



Rys. 1. Współczynniki rozszerzalności cieplnej liniowej ceramiki $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}$ MnO₃₋₈ w funkcji temperatury w zakresie 20 ÷ 900°C

Na rys. 2 została przedstawiona zależność przewodności elektrycznej ceramiki $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ od temperatury (a) i odwrotności temperatury (b) w zakresie 20 ÷ 820°C. W tab. 1 przedstawiono wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, przewodności elektrycznej i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego dla badanych



Rys. 2. Zależność przewodności elektrycznej ceramiki Sr $_{0,8}$ Ce $_{0,1}$ Ln $_{0,1}$ MnO $_{3-\delta}$ od: a) temperatury, b) od odwrotności temperatury w zakresie 20 ÷ 820°C

materiałów. Dla ceramiki $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ stwierdzono stosunkowo szybki wzrost przewodnictwa ze wzrostem temperatury od 20°C do 260 ÷ 460°C, wskazujący na półprzewodnikowy typ transportu ładunku w tym zakresie. W wyższych temperaturach następowało spłaszczenie zależności $\sigma = f(T)$, wynikające z półmetalicznego charakteru przewodnictwa. Maksymalną wartość σ , wynoszącą 210 S/cm w 820°C, uzyskano dla ceramiki $Sr_{0,8}Ce_{0,1}La_{0,1}MnO_{3-\delta}$. Generalnie przewodnictwo malało ze wzrostem liczby atomowej lantanowca Ln w ceramice $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ i ze zmniejszeniem jego promienia jonowego. Wyjątek od tej prawidłowości stanowiła ceramika Sr_{0,8}Ce_{0,1}Gd_{0,1}MnO_{3- δ} odznaczająca się nadmierną reaktywnością, utrudniającą praktyczne zastosowanie.

Skład	Współcz. rozszerzal. cieplnej w zakresie 20 ÷ 800°C, [ppm/°C]	σ w 20°C S/cm]	ज़ w 820°C [S/cm]	Energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego [eV]
Sr _{0,8} Ce _{0,1} La _{0,1} MnO _{3-δ}	12,3	42	211	0,185 (20 ÷ 160°C) 0,049 (160 ÷ 440°C) 0,009 (440 ÷ 820°C)
$Sr_{0,8}Ce_{0,2}MnO_{3-\delta}$	12,1	30,7	176	0,23 (20 ÷ 80°C) 0,058 (80 ÷ 460°C) 0,025 (460 ÷ 820°C)
Sr _{0,8} Ce _{0,1} Sm _{0,1} MnO _{3-δ}	12,3	14,6	146	0,099 (20 ÷ 340°C) 0,029 (340 ÷ 820°C)
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Gd_{0,1}MnO_{3-\delta}$	12,4	1,77	65	0,135 (20 ÷ 340°C) 0,087 (340 ÷ 820°C)
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Dy_{0,1}MnO_{3-\delta}$	12,8	15,2	156	0,093 (20 ÷ 260°C) 0,047 (260 ÷ 820°C)
Sr _{0,8} Ce _{0,1} Yb _{0,1} MnO _{3-δ}	11,4	9,43	135	0,105 (20 ÷ 300°C) 0,062 (300 ÷ 820°C)

Tabela 1. Właściwości ceramiki Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-δ}

Zależności $\sigma = f(1000/T)$ w wybranych zakresach temperaturowych mają przebieg liniowy i spełniają prawo Arrheniusa. Wyznaczone na podstawie tych zależności wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wynoszą 0,093 ÷ 0,23 eV w zakresie niższych temperatur i 0,009 ÷ 0,087 eV w zakresie wyższych temperatur. Energia aktywacji w zakresie temperatur powyżej 160 ÷ 340°C ma wartości typowe dla hoppingu małych polaronów w perowskitach.

Mikrostruktura warstw

Na podstawie obserwacji przy użyciu mikroskopu skaningowego stwierdzono, że warstwy perowskitowe są drobnoziarniste o wielkości ziaren w granicach $0,5 \div 3 \mu m$ (rys. 3). Współpraca z elektrolitem stałym, opartym na ZrO₂ domieszkowanym 8% mol. Y₂O₃, jest dobra, nie występują pęcherze, rozwarstwienia, pęknięcia ani nie tworzy się warstwa pośrednia na granicy faz. Warstwa perowskitowa widoczna na rys. 3 charakteryzuje się znaczną porowatością, korzystną ze względu na działanie elektrody. Stwierdzono, że warstwy manganitowe wypalone w 1250°C są dobrze spieczone, a po obróbce termicznej w temperaturze 1100°C maja widoczna porowatość. Rozwinięcie powierzchni granicy trójfazowej jest jednym z ważnych parametrów wpływającym na wydajność reakcji utleniania i redukcji tlenu oraz na transport jonów O²⁻ przez warstwę elektrolitu stałego. Obniżenie temperatury wypału warstw elektrodowych zmniejsza również reakcję między elektrolitem stałym a materiałem elektrod.

Przewodnictwo grubych warstw

Jak wynika z rys. 4 i tab. 2, przewodnictwo grubych warstw $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ wzrasta ze wzrostem temperatury w całym badanych zakresie. Warstwy $Sr_{0,8}Ce_{0,1}La_{0,1}MnO_{3-\delta}$ i $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Sm_{0,1}MnO_{3-\delta}$ wykazują najwyższe przewodnictwo w temperaturze 820°C na poziomie 21,4 S/cm i 18,9 S/cm (tab. 2). Podobnie jak w przypadku próbek ceramicznych, przewodnictwo warstw zmniejsza się ze wzrostem liczby atomowej lantanowca.



Rys. 3. Skaningowe zdjęcie mikrostruktury warstwy elektrodowej $Sr_{0,8}Ce_{0,2}MnO_{3-\delta}$ na podłożu z elektrolitu stałego 8-YSZ wypalania w temperaturze 1100°C



Rys. 4. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej grubych warstw $Sr_{0.8}Ce_{0.1}Ln_{0.1}MnO_{3-\delta}$

Tabela 2. Rezystywność grubych warstw Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-δ} wypalanych w temperaturze 1250°C na podłożu Al₂O₃

Skład	ρ w 20°C [Ω·cm]	ρ w 820°C [Ω·cm]	σ w 820°C [S/cm]
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}La_{0,1}MnO_{3\text{-}\delta}$	0,911	0,0468	21,4
Sr _{0,8} Ce _{0,2} MnO _{3-δ}	5,52	0,0635	15,7
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Sm_{0,1}MnO_{3-\delta}$	2,22	0,0528	18,9
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Gd_{0,1}MnO_{3-\delta}$	22,8	0,19	5,3
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Dy_{0,1}MnO_{3-\delta}$	7,63	0,0726	13,8
$Sr_{0,8}Ce_{0,1}Yb_{0,1}MnO_{3-\delta}$	14,0	0,0996	10,0

Siła elektromotoryczna tlenowych ogniw stężeniowych z elektrodami perowskitowymi

Elektrokatalityczną przydatność perowskitowych materiałów na bazie $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ testowano w stężeniowym ogniwie tlenowym. Doświadczalne wartości siły elektromotorycznej SEM (E) ogniw porównywano z teoretycznymi wartościami obliczonym z równania Nernsta. Wielkość odstępstw od wartości teoretycznej była podstawą oceny materiału elektrody. Zbudowano ogniwa, które można zapisać w postaci:

 $O_2(p_1)/Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}/ZrO_2(Y_2O_3)/Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}/O_2(p_2).$

Reakcją potencjałotwórczą na katodzie była redukcja tlenu, a na anodzie utlenianie tlenu.

$$O_2 + 4e \Leftrightarrow 2O^{2-}$$

W przypadku badanych ogniw równanie Nernsta upraszcza się do postaci:

 $E = (RT/4F)\ln(p_1/p_2),$

gdzie: 4 – liczba wymienianych w reakcji elektronów, p_1 – ciśnienie cząstkowe tlenu w mieszaninie z azotem, p_2 – ciśnienie cząstkowe tlenu w powietrzu.

Doświadczalne i teoretyczne wartości SEM ogniw w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 5. Stwierdzono, że w zakresie temperatur 600 ÷ 900°C zależności



Rys. 5. Zależność temperaturowa siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z elektrolitem stałym z ZrO_2 -8% mol. Y_2O_3 i perowskitowymi elektrodami wykonanymi z $Sr_{0.8}Ce_{0.1}Ln_{0.1}MnO_{3-\delta}$

temperaturowe SEM ogniw ze wszystkimi badanymi kompozycjami elektrodowymi są bardzo zbliżone do wartości obliczonych na podstawie równania Nernsta. Najmniejsze odchylenia SEM od wartości teoretycznych wykazują ogniwa z porowatymi elektrodami, wypalanymi w temperaturze 1100°C o składzie $Sr_{0,8}Ce_{0,1}La_{0,1}MnO_{3-\delta}$ oraz $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Sm_{0,1}MnO_{3-\delta}$.

Badania wykazały, że ceramika $Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}MnO_{3-\delta}$ charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną, rosnącą ze wzrostem liczby atomowej lantanowca Ln w pozycji A struktury

perowskitu. Największą przewodność, wynoszącą 211 S/cm, wykazuje ceramika $Sr_{0,8}Ce_{0,1}La_{0,1}MnO_{3-\delta}$. Elektrody wykonane na bazie otrzymanych materiałów przy użyciu technologii grubowarstwowej odznaczają się wysoką przewodnością elektryczną i dobrą wydajnością elektrochemiczną w stężeniowym ogniwie tlenowym z elektrolitem stałym z tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru. Dzięki zmniejszeniu udziału lantanowców, prowadzącym do obniżenia kosztów wytwarzania, opracowane materiały mogą stanowić obiecującą alternatywę dla

powszechnie stosowanych kompozycji na elektrody tlenkowych ogniw paliwowych i czujników gazów.

2.2. Badanie parametrów połączeń lutowanych spoiwami bezołowiowymi w zastosowaniu do montażu układów VLSI

Mimo że od momentu wejścia w życie Dyrektywy RoHS minął już ponad rok, problemy związane z technologią lutowania stopami bezołowiowymi, a zwłaszcza z niekorzystnymi zjawiskami, z jakimi jest związane jej wprowadzenie, należy zaliczyć do tzw. tematów "gorących".

Wielu badaczy zwraca uwagę na istotne ryzyko, jakie niesie za sobą powszechne przejście na stosowanie wysokocynowych stopów lutowniczych, niepoprzedzone wieloletnimi badaniami niezawodnościowymi, zwłaszcza w obliczu znanych od dziesięcioleci defektów związanych ze stosowaniem cyny.

Eliminacja ze stopów lutowniczych ołowiu, którego inhibitujące działanie na niekorzystne zjawiska występujące w cynie było od dawna znane, radykalnie podniosło niebezpieczeństwo powstawania wiskersów na powierzchniach (i w otoczeniu) wykonanych lutami bezołowiowymi spoin lutowniczych układów elektronicznych VLSI.

W pierwszej części sprawozdania z tego etapu prac przeprowadzono w literaturze szczegółowe rozeznanie dotyczące zjawiska powstawania wiskersów. W drugiej części opisano wyniki pierwszych praktycznych badań wybranych próbek. Praca została wykonana w ścisłej współpracy z Zakładem Badań Materiałów i Struktur Półprzewodnikowych.

2.2.1. Fizyczny opis zjawiska wiskersów

Generalnie mianem wiskersów (monokryształów) określa się wydłużone struktury monokrystaliczne samoczynnie i spontanicznie wyrastające na powierzchniach niektórych metali. Szczególnie dotyczy to cyny i jej niektórych stopów, ale również zjawisko to obserwowano w przypadku kadmu, indu, cynku, w pewnych warunkach srebra, a nawet złota. Wiskersy cynowe osiągają długość nawet 10 mm (typowo poniżej 1 mm) przy średnicy $0,3 \div 10 \mu m$ (typowo $1 \div 3 \mu m$). Mogą się również rozwijać pod nieobecność pola elektrycznego, wilgoci czy nawet ciśnienia atmosferycznego. Szybkość wzrostu wiskersów wynosi typowo od 0,03 mm/rok do 9 mm/rok, ale w niektórych ekstremalnych przypadkach może sięgać 1 mm/16 min. Natężenie procesu powstawania wiskersów jest zależne od wielu czynników takich, jak czynniki środowiskowe (np. temperatura), narażenia mechaniczne (ściskanie), niektóre dodatki do stopu (miedź, cynk, lutet), tlenki cyny i inne. Okres inkubacji może wynosić kilka lat, ale obserwowano przypadki występowania zjawiska nawet po kilku dniach od wykonania powłoki metalicznej.

Za podstawową przyczynę powstawania formacji wiskersów uznawane są naprężenia ściskające występujące w warstwach metalu. Ich przyczyną mogą być fazy międzymetaliczne, powstające np. w wyniku reakcji metali powłoki galwanicznej i podłoża, narażenia mechaniczne, jakim poddane są części w procesie ich obróbki mechanicznej, oraz różne temperaturowe współczynniki rozszerzalności liniowej (α , ang. TEC) powłoki galwanicznej i podłoża. Wiskersy mogą być także pozostałością procesów galwanicznych. Za możliwą przyczynę powstawania naprężeń uznawane jest również tworzenie na powierzchni tlenków cyny. Mimo wieloletnich badań i obserwacji zjawiska wiskersów, nie została opracowana jedna teoria wyjaśniająca mechanizm ich występowania.

Domieszka miedzi w stopie jest uważana za jeden z najsilniejszych czynników przyspieszających wzrost wiskersów. Obecność miedzi w bezołowiowych stopach lutowniczych ma dwa źródła: jest celowo wprowadzoną domieszką stopu lutowniczego, wynoszącą typowo $0,5 \div 0,7\%$ wag. (w skrajnych wypadkach na poziomie 3% wag.), zapewniającą odpowiednie zwilżanie podłoża, oraz jest wynikiem dyfuzji miedzi z podłoża do warstwy lutu lub pokrycia cynowego. Obecność miedzi w stopach metalicznych może doprowadzić do tworzenia się międzymetalicznych faz Cu₆Sn₅ i Cu₃Sn.

W warstwach cyny za główną przyczynę naprężeń ściskających uznawane są związki międzymetaliczne Cu₆Sny, tworzące się typowo na miedzianych podłożach pokrytych cyną w temperaturze otoczenia i w temperaturach do +60°C. W każdej temperaturze, w tym również w temperaturze otoczenia, dyfuzja Cu do Sn zachodzi poprzez granice ziaren, w wyniku czego powstają związki międzymetaliczne. W temperaturze otoczenia podstawowym związkiem międzymetalicznym jest Cu₆Sn₅, a dyfuzja poprzez granice ziaren jest znacznie szybsza niż dyfuzja objętościowa. Skutkiem tego jest wzrost nieregularnych kryształów Cu₆Sn₅ na granicy ziaren Sn.

2.2.2. Czynniki wpływające na rozwój/ograniczenie zjawiska wiskersów

Czynniki wpływające na rozwój lub ograniczenie zjawiska wiskersów można podzielić na trzy grupy: materiałowe, technologiczne oraz środowiskowe. Źródła zgodnie wskazują, że należy wystrzegać się, jeżeli to możliwe, używania komponentów pokrytych galwanicznie czystą cyną. Większość norm wojskowych wręcz zakazuje ich stosowania. Za szczególnie podatną na rozwój dłuższych wiskersów uważana jest tzw. cyna błyszcząca, za mniej – cyna matowa, różniąca się od błyszczącej wielkością ziaren i zawartością dodatków. Materiałem alternatywnym dla obu rodzajów cyny może być np. platyna. Jako czynniki ograniczające sugeruje się wykonanie podwarstwy niklu grubości ok.1 μ m, a w razie jej braku utrzymywanie grubości warstwy galwanicznej Sn w zakresie 7 \div 10 μ m. Do czynników technologicznych zapobiegających wiskersom należy zaliczyć wygrzewanie galwanizowanych elementów przez 1 h w temperaturze +150°C przed upływem 24 h od wykonania powłoki. Innym czynnikiem technologicznym jest pokrywanie zmontowanych obwodów lakierami zabezpieczającymi typu "conformal coating". Z danych literaturowych wynika, że niektóre rodzaje lakierów, szczególnie wykonanych na bazie poliuretanów, tłumią rozwój wiskersów, niemniej jednak technologii tej nie można traktować jako ostatecznego antidotum. Wieloletnie doświadczenia wykazały, że wiskersy rozwijają się pod warstwami lakieru, niekiedy je nawet całkowicie przebijając. Część z nich pod wpływem nacisku powłoki lakieru ulega zakrzywieniu. Pozostają wówczas ukryte, co uniemożliwia rozwinięcie się z nich wyładowania elektrycznego.

Jeśli chodzi o wpływ czynników środowiskowych na wiskersy, należy odnotować wiele sprzecznych doniesień.

- Temperatura. Niektóre raporty podają temperaturę ok. +50°C za optymalną dla szybkości rozwoju zjawiska, inne natomiast za taką uznają temperaturę pokojową. Temperatura +150°C zgodnie jest uważana za graniczną, powyżej której wzrost wiskersów ustaje.
- Ciśnienie. Formacje wiskersów rozwijają się w próżni równie dobrze jak pod ciśnieniem atmosferycznym.
- Wilgotność. Niektóre źródła wskazują na przyspieszający wpływ otoczenia o dużej wilgotności względnej rzędu 85%RH, inne nie stwierdzają takiej zależności.
- Nagłe zmiany temperatury. Niektóre źródła wskazują na przyspieszający wpływ tego czynnika na rozwój zjawiska, inne tego nie potwierdzają.
- Pole elektryczne. Przeważa opinia o generalnym braku wpływu pola elektrycznego na rozwój wiskersów. Pojawiają się też informacje o możliwości zakrzywiania wiskersów pod wpływem przyciągania elektrostatycznego.

2.2.3. Wyniki badań i ocena uzyskanych wyników

Badania dotyczące występowania zjawiska wiskersów

Celem przeprowadzonych doświadczeń było określenie przyspieszającego/ /hamującego wpływu dodatku miedzi oraz zniekształceń powierzchni stopu (jak np. zadrapania) na powstawanie wiskersów w różnych stopach bezołowiowych, narażonych na działanie podwyższonej temperatury (+55°C).

Wstępne eksperymenty zakładały porównanie pod kątem możliwości występowania wiskersów stopów o dużej zawartości cyny, powszechnie stosowanych w układach elektronicznych, wykonanych w technologii bezołowiowej: (i) czystej Sn, stosowanej jak pokrycie zapobiegające utlenianiu ścieżek Cu, (ii) lutu Sn₉₇Cu₃ oraz (iii) lutu Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5}. W tym celu próbki testowe zostały wykonane w klasycznej technologii trawienia podłoża szklano-epoksydowego (rys. 6). Ścieżki przewodzące (Cu) zostały pokryte warstwą czystej Sn lub warstwą lutu Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} lub Sn₉₇Cu₃.



Powierzchnia materiałów została zadrapana w celu określenia wpływu dodatkowego czynnika na powstawanie wiskersów. Próbki zostały narażone w temperaturze +55°C. Równocześnie z poszczególnych stopów wykonano sztabki. Obserwacje ewentualnych zmian powierzchni materiałów o wysokiej zawartości cyny przeprowadzono po 1000 h, 3000 h i 3600 h narażenia temperaturowego we współpracy z Zakładem Badań Materiałów i Struktur Półprzewodnikowych.

Okazało się, że wiskersy wystąpiły na powierzchni pokrycia Sn (czysta Sn) próbek testowych po 3000 h narażenia temperaturowego (rys. 7) i na powierzchni sztabki Sn po 3600 h (rys. 8). Wyniki badań powierzchni lutów Sn_{96.5}Ag_{3.0}Cu_{0.5}



Rys. 7. Obraz z mikroskopu skaningowego powierzchni finishingu Sn (próbki testowe) po 3000 h narażenia w temperaturze +55°C



Rys. 8. Obraz z mikroskopu skaningowego: a) powierzchni sztabki Sn po 3600 h narażenia w temperaturze +55°C (wyk. J. Ratajczak, A. Czerwiński), b) powierzchni pokrycia Sn (próbki testowe) po 3000 h narażenia w temperaturze +55°C



Rys. 9. Obraz z mikroskopu skaningowego: a) powierzchni lutu Sn₉₇Cu₃ (próbki testowe) po 3600 h narażenia w temperaturze +55°C (wyk. J. Ratajczak, A. Czerwiński), b) powierzchni lutu Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} (próbki testowe) po 3000 h narażenia w temperaturze +55°C

i Sn₉₇Cu₃ próbek testowych po 3000 h nie dały jasnej odpowiedzi na pytanie dotyczące możliwości wystapienia wiskersów, również w stopach domieszkowanych innymi metalami. Formy widoczne na rys. 9 są prawdopodobnie częścią lutu zastygłego podczas procesu technologicznego. W celu zweryfikowania uzyskanych wyników sztabki lutów Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} i Sn₉₇Cu₃ zostały narażone na działanie temperatury +55°C. Na obrazach z mikroskopu skaningowego na powierz chni sztabek Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} i Sn₉₇Cu₃ zaobserwowano wiskersy (rys. 10 i 11).

Badania te udowodniły, że wiskersy



Rys. 10. Obraz z mikroskopu skaningowego powierzchni sztabek lutu Sn₉₇Cu3 po 3600 h narażenia w temperaturze +55°C (wyk. J. Ratajczak, A. Czerwiński)



Rys. 11. Obraz z mikroskopu skaningowego powierzchni sztabek lutu Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} po 1000 h narażenia w temperaturze +55°C: a) powierzchnia niezmieniona, b) powierzchnia zadrapana

występują zarówno w stopach czystej Sn, jak i w stopach domieszkowanych innymi metalami. Obserwacja wiskersów występujących w próbkach testowych (uwzględniających technologię wytwarzania) nastręcza trudności. Rozbieżności między wynikami uzyskanymi dla obwodów rzeczywistych i sztabek wykonanych z użyciem tych samych stopów mogą wynikać z obecności innych czynników hamujących/przyspieszających proces powstawania wiskersów.

Jak widać na rysunkach wiskersy powstałe na powierzchni czystej Sn był wiskersami igłowymi (ang. *Needle-like*) o długości ok. 2 µm. Wiskersy znalezione na powierzchni sztabki Sn_{96,5}Ag_{3,0}Cu_{0,5} były dłuższe i grubsze od występujących na powierzchni czystej Sn (ok. 5 µm długości) (rys. 7). Kształt tych ostatnich był również raczej igłowy, co nie pokrywa się z danymi literaturowymi, wskazującymi na bryłkowy kształt wiskersów powstających na powierzchni stopów z dodatkiem miedzi.

Przeprowadzony eksperyment nie wykazał zależności intensywności powstawania wiskersów od występowania drugiego narażenia (w tym przypadku zadrapań powodujących lokalne naprężenia wewnętrzne). Liczba wiskersów występujących w stopach czystej Sn i Sn_{96.5}Ag_{3.0}Cu_{0.5} była prawie jednakowa.

- Wstępne badania możliwości wystąpienia wiskersów dowiodły, że:
- wiskersy stanowią realne zagrożenie dla niezawodności układów;
- badania prowadzone na próbkach testowych są trudne do interpretacji i mogą nie dawać jednoznacznej odpowiedzi na zadawane pytania;
- szybkość wzrostu wiskersów jest bardzo duża, może wynosić nawet 1000 h w temperaturze +55°C;
- wiskersy powstałe na skutek narażenia w temperaturze +55°C miały postać igłową zarówno w przypadku stopów czystej Sn, jak i stopów z dodatkiem innych metali;
- na obecnym etapie badań nie zaobserwowano zależności intensywności powstawania wiskersów od występowania dodatkowego stresu, jakim są zadrapania.

2.3. Opracowanie rozwiązań układowych i konstrukcji układów dla zastosowań w instalacjach fotowoltaicznych, elektronice medycznej, systemach zasilających, pomiarowych, ostrzegawczych i informacyjnych

2.3.1. Zasilanie elektroluminescencyjnych struktur grubowarstwowych

Grubowarstwowe struktury elektroluminescencyjne, wytwarzane zgodnie z konstrukcją przedstawioną na rys. 12, wymagają zasilania napięciem przemiennym. Układ zastępczy struktur (rys. 13) sprowadza się ostatecznie do schematu kondensatora ze stratami, stanowiącego równoległe połączenie kondensatora o pojemności *C* z rezystorem o rezystancji *R*, reprezentującym rezystancję upływności kondensatora. Od parametrów napięcia zasilającego (amplituda, częstotliwość) zależą: luminancja, barwa oraz trwałość elementów elektroluminescencyjnych. Dla zasilania małoformatowych struktur elektroluminescencyjnych (do 60 cm²) wielu producentów, m. in. Supertex, Sipex, Durel, Seiko Precision, wytwarza monolityczne układy scalone inwerterów DC/AC z możliwością doboru częstotliwości napięcia zasilającego w zakresie 200 Hz \div 2000 Hz i regulacją napięcia wyjściowego do 200 V_{p-p} . Wytwarzane są również proste układy zasilające bazujące na jednotranzystorowych oscylatorach samowzbudnych.

W wielu zastosowaniach struktury elektroluminescencyjne przekraczają znacząco powierzchnię 60 cm², ponadto dla potrzeb reklam animowanych są konstruowane struktury wielosegmentowe (rys. 14). Konieczne zatem stało się opracowanie zasilaczy o odpowiedniej wydajności prądowej z możliwością regulacji napięć wyjściowych w zakresie do 500 V_{p-p} , częstotliwości w przedziale



Rys. 12. Grubowarstwowa struktura elektroluminescencyjna: *1* – przezroczysta folia polimerowa z warstwą ITO, 2 – przezroczysta żywica polimerowa, *3* – kryształy luminoforu (np. ZnS:Cu,Cl), *4* – warstwa dielektryka (np. BaTiO₃ w żywicy polimerowej), *5* – warstwa przewodząca (np. Ag lub C w żywicy polimerowej)



Rys. 13. Układ zastępczy struktury elektroluminescencyjnej: R_1 – rezystancja wewnętrzna, C_1 – pojemność warstwy dielektrycznej, R_2 – rezystancja warstwy luminoforu, C_2 – pojemność warstwy luminoforu



Rys. 14. Zasilanie struktury elektroluminescencyjnej wielosegmentowej (8 segmentów)

50 Hz ÷ 5 kHz, mających wiele niezależnych wyjść programowo aktywowanych i dezaktywowanych na określony czas, mających możliwość regulacji wypełnienia w przypadku impulsowego napięcia wyjściowego.

2.3.2. Konstrukcja zasilacza

Opracowany zasilacz dostarcza napięcie przemienne o kształcie prostokątnym, regulowanej amplitudzie w zakresie 80 $V_{pp} \div 700 V_{pp}$, zmienianej co 7 V, zmiennej częstotliwości w zakresie 20 Hz \div 5 kHz oraz zmiennym wypełnieniu 10 \div 90%. Maksymalna moc zasilacza wynosi 150 W. Dodatkowo z zasilaczem współpracuje

przełącznica pozwalająca na podłączenie 16 niezależnie sterowanych segmentów folii świecącej i wygenerowanie dowolnej sekwencji uprzednio zaprogramowanych załączeń i wyłączeń. Na rys. 15 przedstawiono blokowy schemat zasilacza.



Rys. 15. Schemat blokowy zasilacza

Mikrokomputer 1 steruje właściwym zasilaczem. W chwili uruchomienia zasilacza mikrokomputer 1 włącza transformator sieciowy "w zerze" i zaczyna zwiększać napięcie przemienne po wtórnej stronie transformatora, przełączając w kolejnych okresach sinusoidy napięcie, tak aby napięcie wyprostowane osiągnęło napięcie zadane (wolny start). Po osiągnięciu tego napięcia zaczyna generować za pomocą układu mostkowego złożonego z 4 tranzystorów polowych falę o zadanych parametrach częstotliwości i wypełnienia. Jednocześnie mikro-komputer 1 kontroluje napięcie i prąd wyjściowy. Przekroczenie maksymalnego prądu wyjściowego powoduje wyłączenie zasilacza.

Wyjście zasilacza jest połączone z przełącznicą sterowaną poprzez mikrokomputer 2. Umożliwia on załączenie dowolnego (jednego z 16) wyjścia.

Zasilacz i przełącznica są sterowane z komputera klasy PC poprzez łącze USB i konwerter USB – RS485. Komputer PC jest izolowany galwanicznie od mikrokomputera 1 i 2, a te z kolei są izolowane galwanicznie od zasilacza.

Oprogramowanie na komputerze PC umożliwia dowolne ustawienie napięcia, częstotliwości i wypełnienia fali dla mikrokomputera 1 oraz załączenie dowolnego wyjścia przełącznicy przez mikrokomputer 2. Dla mikrokomputera 1 parametry napięcia, częstotliwości i wypełnienia można zapisać w pamięci nieulotnej EEPROM, co umożliwi przy kolejnych załączeniach zasilacza wygenerowanie uprzednio zapisanej fali bez konieczności połączenia z komputerem PC. Z kolei przełącznica w swojej pamięci nieulotnej może zapamiętać sekwencję do 100 różnych stanów wyjść, z których każdy może trwać od 1 s do 255 s. Dzięki tym funkcjom zasilacz może być wykorzystany jako autonomiczny sterownik 16 folii świecących lub 16-segmentowego podświetlacza reklamy animowanej.

2.4. Modele, prototypy i wdrożenia

Wśród zrealizowanych modeli i prototypów na szczególne wyróżnienie zasługują:

- modele grubowarstwowych podświetlaczy elektroluminescencyjnych do podświetlania wskaźników na kokpitach samochodów osobowych;
- podświetlacz foliowy PFB-1, PFB-2, PFB-3, PFB-4, PFB-5;
- model zasilacza programowanego, wielowyjściowego;
- wielowyjściowy zasilacz grubowarstwowych struktur elektroluminescencyjnych;
- prototyp automatycznej stacji wykrywania zanieczyszczenia wód substancjami ropopochodnymi.

3. Współpraca międzynarodowa

Nawiązano współpracę z międzynarodowym konsorcjum Organic Electronics Association (oe-a), w którym Instytut uzyskał status członka i będzie uczestniczył w pracach konsorcjum.

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

4. Usługi naukowo-badawcze i sprzedana produkcja doświadczalna

Łączna kwota uzyskana za zrealizowane usługi i sprzedaną produkcję doświadczalną wynosi 589 163 PLN.

Sprzedano produkcję doświadczalną (inwertery PA i PS, systemy zasilania awaryjnego, regulatory solarne) za kwotę 241 465 PLN.

Za laboratoryjne usługi badawcze (badania rezystorów, badania przełączników, badania instalacji elektrycznych) uzyskano wpływy w wysokości 75 535 PLN.

Opracowano i wytworzono prototypy i modele oraz zrealizowano usługi badawcze za kwotę 49 702 PLN.

Kontynuowano wdrożenie technologii montażu powierzchniowego i wytwarzania grzejników na elastycznych podłożach z folii polimerowych i uzyskano wpływy w wysokości 223 461 PLN.

5. Działalność edukacyjna

Zakład organizuje wakacyjne praktyki studenckie dla studentów Akademii Górniczo-Hutniczej, Politechniki Łódzkiej. Pracownicy naukowi zakładu prowadzą zajęcia laboratoryjne dla studentów w zakresie technologii warstw grubych oraz systemów fotowoltaicznych, a także konsultują prace magisterskie dla dyplomantów z Politechniki Śląskiej.

Publikacje'2007

[P1] CIEŻ M., ŁUKASIK A., NOWAK S.: Degradation in Posistor Heating Layers. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 363–366.

[P2] CIEŻ M., ŁUKASIK A., PROCHWICZ W., PORADA E., PTAK J.: Effect of Phosphor Granulation on the Properties of Thick Film Electroluminescent Structures. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 347–350.

[P3] CIEŻ M., NOWAK S., ZARASKA W., PORADA E.: Large-Dimensional Light-Emitting Elements with Printed Electroluminophore. *Opto-Electron. Rev.* 2007 vol. 15 nr 3 s. 33–36.

[P4] DZIURDZIA B., MAGOŃSKI Z., NOWAK S.: Photoimageable Thick-Film Components for a Ceramic Analytical Microsystem. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 515–518.

[P5] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Thick Film Electrodes Based on Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mn_{0,3} (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) Ceramics. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 139–142.

[P6] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., SKWAREK A., STOCH A.: Conductivity and Electrochemical Performance of Modified Strontium Cobaltite Electrodes. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 175–178.

[P7] GRZESIAK W.: Zastosowanie wysokonapięciowych modułów z CdTe w autonomicznych instalacjach fotowoltaicznych. Mat. konf. VI Kraj. Konf. Elektroniki. Darłówko, 11–13.06.2007, s. 441–446.

[P8] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., POCZĄTEK J.: Microprocessor Controlled Emergency Supply Module for Proecological Heating Systems. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 299–302.

[P9] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOŁ S., WIEJAK J., MOLENDA J.: Autonomous PV System Destined for Supplying a Floating Monitoring Station. Proc. of the 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007, s. 3230–3233.

[P10] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., MAJ T., POCZĄTEK J., SKWAREK A., WITEK K., DUBERT F., CZYCZYŁO-MYSZA I., SKOCZOWSKI A.M.: The Modern Proecological SSL-LED+PV System for Supplementary Irradiation of Plants. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 291–294.

[P11] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., SKWAREK A., DUBERT F., CZYCZYŁO-MYSZA I., SKOCZOWSKI A. M.: High Brightness LEDs Supplied from Autonomous PV Installation in Proecological Irradiation Systems for Plants Cultivation. Proc. of the 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007, s. 3288–3291.

[P12] GRZESIAK W., CIEŻ M., POCZĄTEK J., MAJ T.: Zastosowanie diod LED o wysokiej luminacji w systemach oświetleniowych i sygnalizacyjnych zasilanych z autonomicznych instalacji foto-woltaicznych. Mat. konf. VI Kraj. Konf. Elektroniki. Darłówko, 11–13.06.2007, s. 435–440.

[P13] GRZESIAK W., CIEŻ M., PORADA Z.: Innovative Luminance Control Solutions in SSL-LEDs. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 303–306.

[P14] GRZESIAK W., STALA R.: Analysis of the PV On-Grid Inverters Circuit Solutions. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 307–310.

[P15] KLIMIEC E., NOWAK S., ZARASKA W., STOCH J.: The Role of TiO₂ in Ceramic Bulk Interference Suppresing Resistors Integrated with Car Spark-Plug. *J. of Electron. Mat.* 2007 vol. 36 nr 7 s. 798–804.

[P16] KLIMIEC E., ZARASKA W., ZARASKA K.: Power Generator – Electroactive Polymers. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 331–334.

[P17] KOWALIK P., PRUSZOWSKI Z., CIEŻ M.: The Phenolic-Formaldehyde Resin as a Protective Coating for Metal Fixed Resistors. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–6.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 187–190.

[P18] KULAWIK J.: Preparation and Investigations of Dielectric Behavior of $Bi_{l/2}Cu_{l/2}(Fe_{l/2}Nb_{l/2})O_3$ and $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ Thick Films. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 151–154.

[P19] KULAWIK J., GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., WĘGRZECKI M., BAR J.: Ceramic Multi-Layer Packages for Detectors of a Particles Fabricated by Thick Film Technology. *Elektronika* 2007 vol. XLVIII nr 12 s. 17–18.

[P20] KULAWIK J., GRÖGER B., WEGRZECKI M., BAR J., SZWAGIERCZAK D.: Application of Thick Film Technology for Packaging of Detectors of a Particles. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 135–138.

[P21] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D.: Dielectric Properties of Manganese and Cobalt Doped Lead Iron Tantalate Ceramics. *J. of Europ. Ceramic. Soc.* 2007 vol. 27 nr 5 s. 2281–2286.

[P22] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D.: Nonferroelectric Lead-Free Ceramics and Thick Films with High Dielectric Permittivity-Synthesis, Sintering and Properties. Proc. of 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007, s. 171–176.

[P23] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B.: Investigations of Properties of Ceramic Materials with Perovskite Structure in Chosen Electronic Applications. *Bull. of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 2007 vol. 55 nr 3 s. 293–297.

[P24] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GRÖGER B., SKWAREK A.: Fabrication and Characterization of Bulk and Thick Film Perovskite NTC Thermistors. *Microelectron. Int.* 2007 vol. 24 nr 2 s. 1–18.

[P25] LUCZAK K., GRZESIAK W.: Energy Efficient Annealing of Amorphous Silicon Modules at Lower Temperature. Proc. of the 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007, s. 2068–2071.

[P26] ŁUKASIK A.: Degradation in Carbon-Polyester Film Pressure Sensors. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 359–362.

[P27] ŁUKASIK A., ZIMOWSKA M., ZIMOWSKI S.: Contact Resistance in Silica Nanotube-Modified Resistive Films with Polyesterimide Binders. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 367–370.

[P28] PRUSZOWSKI Z., KOWALIK P., CIEŻ M.: Preparation of Resistive Ni-W-P Layers in Strong Acidic Technological Solution. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 237–240.

[P29] RADZIEMSKA E., GRZESIAK W.: MPPT Control – a Way to the Maximization of Energy Amount Obtained from the PV Module. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 295–298.

[P30] SKWAREK A., WITEK K.: Charakterystyka porównawcza powłok konforemnych. *Mat. Elektron.* 2007 vol. 35 nr 2 s. 54–65.

[P31] SKWAREK A., WITEK K.: Influence of Environmental Conditions on Pb-Free Solder Joints Quality. Proc. of 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007, s. 448–452.

[P32] SKWAREK A., WITEK K., CIEŻ M., GRZESIAK W.: Impact of Wettability on Quality of Conformal Coating Encapsulation. *Elektronika* 2007 vol. XLVIII nr 12 s. 41.

[P33] SKWAREK A., WITEK K., KULAWIK J.: Tin Whiskers Occurrence in Pb-Free Solder Joints. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 221–224.

[P34] STOCH P., STOCH A.: Ceramizacja odpadów radioaktywnych. Mater. Ceram. 2007 nr 3 s. 95-101.

[P35] SZWAGIERCZAK D.: Fabrication and Dielectric Response of Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ Ceramic. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 147–150.

[P36] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Impedance Spectroscopy Studies of Internal Barrier Layer Capacitors Based on Cu2Ta4O12. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 155–158.

[P37] WITEK K., SKWAREK A.: Influence of Conformal Coatings on Dendrites Formation. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 217–220.

[P38] WITEK K., SKWAREK A., CIEŻ M., GRZESIAK W.: Impact of Liquid and Solid Physical Properties on Conformal Coatings Quality. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib., Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 213–216.

[P39] ZARASKA K.: Design and Implementation of a High Reliability LED-Based IR Light Source. Proc. of 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007, IMAPS Poland Chapter, 2007, s. 351–354.

[P40] ZARASKA K., CIEŻ M., GRZESIAK W., KOZIOŁ S., WIEJAK J., MOLENDA J.: Automatyczna stacja wykrywania zanieczyszczeń ropopochodnych w zbiornikach wodnych. *Probl. Ekspl.* 2007 nr 2 s. 191–198.

[P41] ZARASKA K., GRÖGER B.: A Microcontroller-Based Neurostimulator in Thick Film Technology. Proc. of 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007, s. 87–91.

Konferencje'2007

[K1] CIEŻ M., ŁUKASIK A.: Conductivity Mechanism of Microcomposite Heating Layers with Acrylic-Melamine Binder. VII Int. Conf. Microtechnology and Thermal Problems in Electronics Microtherm 2007. Łódź, 25–27.06.2007 (plakat).

[K2] CIEŻ M., ŁUKASIK A., NOWAK S.: Degradation in Posistor Heating Layers. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K3] CIEŻ M., ŁUKASIK A., NOWAK S.: Procesy degradacyjne w polimerowych warstwach przewodzących z wypełniaczem Cu-C. IX Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE 2007. Kraków, 4–7.09.2007 (plakat).

[K4] CIEŻ M., ŁUKASIK A., PROCHWICZ W., PORADA E., PTAK J.: Effect of Phosphor Granulation on the Properties of Thick Film Electroluminescent Structures. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K5] CIEŻ M., ŁUKASIK A., PTAK J.: Thermal Effects in Microcomposite Electroluminescent Layers. VII Int. Conf. Microtechnology and Thermal Problems in Electronics Microtherm 2007. Łódź, 25–27.06.2007 (plakat).

[K6] CIEŻ M., NOWAK S., PORADA E., PTAK J.: Effect of Layers Thickness on Optical and Electrical Parameters of Thick Film Electroluminescent Structures. IX Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE 2007. Kraków, 4–7.09.2007 (plakat).

[K7] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Thick Film Electrodes Based on Sr_{0,8}Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mn_{0,3} (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) Ceramics. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K8] GRÖGER B., SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., SKWAREK A.: Conductivity and Electrochemical Performance of Modified Strontium Cobaltite Electrodes. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K9] GRZESIAK W.: Zastosowanie wysokonapięciowych modułów z CdTe w autonomicznych instalacjach fotowoltaicznych. VI Kraj. Konf. Elektroniki 2007. Darłówko, 11–13.06.2007 (plakat).

[K10] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., POCZĄTEK J.: Microprocessor Controlled Emergency Supply Module for Proecological Heating Systems. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K11] GRZESIAK W., CIEŻ M., MAJ T., ZARASKA K., KOZIOŁ S., WIEJAK J., MOLENDA J.: Autonomous PV System Destined for Supplying a Floating Monitoring Station. 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007 (plakat).

[K12] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., MAJ T., POCZĄTEK J., SKWAREK A., WITEK K., DUBERT F., CZYCZYŁO-MYSZA I., SKOCZOWSKI A. M.: The Modern Proecological SSL-LED+PV System for Supplementary Irradiation of Plants. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K13] GRZESIAK W., CIEŻ M., NOWAK S., SKWAREK A., DUBERT F., CZYCZYŁO-MYSZA I., SKOCZOWSKI A. M.: High Brightness Leds Supplied from Autonomous PV Installation in Proecological Irradiation Systems for Plants Cultivation. 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007 (plakat).

[K14] GRZESIAK W., CIEŻ M., POCZĄTEK J., MAJ T.: Zastosowanie diod LED o wysokiej luminacji w systemach oświetleniowych i sygnalizacyjnych zasilanych z autonomicznych instalacji fotowoltaicznych. Darłówko, 11–13,06.2007 (plakat).

[K15] GRZESIAK W., CIEŻ M., PORADA Z.: Innovative Luminance Control Solutions in SSL-LEDs. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K16] GRZESIAK W., STALA R.: Analysis of the PV On-Grid Inverters Circuit Solutions. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K17] GRZESIAK W., MAJ T., POCZĄTEK J.: SSL LED Lamps Versus Tungsten Incandescent Light Sources. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K18] KLIMIEC E., ZARASKA W., ZARASKA K.: Power Generator – Electroactive Polymers. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K19] KOWALIK P., PRUSZOWSKI Z., CIEŻ M.: The Phenolic-Formaldehyde Resin as a Protective Coating for Metal Fixed Resistors. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K20] KULAWIK J.: Preparation and Investigations of Dielectric Behavior of Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ Thick Films. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K21] KULAWIK J., GRÖGER B., WĘGRZECKI M., BAR J., SZWAGIERCZAK D.: Application of Thick Film Technology for Packaging of Detectors of a Particles. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K22] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D.: Nonferroelectric Lead-Free Ceramics and Thick Films with High Dielectric Permittivity-Synthesis, Sintering and Properties. 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007 (plakat).

[K23] LUCZAK K., GRZESIAK W.: Energy Efficient Anealing of Amorphous Silicon Modules at Lower Temperature. 22th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Fiera Milano, Włochy, 3–7.09.2007 (plakat).

[K24] ŁUKASIK A.: Degradation in Carbon-Polyester Film Pressure Sensors. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K25] ŁUKASIK A.: Wpływ spoiwa na TWR pozystorowych warstw grzejnych. IX Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE 2007 (ELTE07), Kraków, 4–7.09.2007 (plakat).

[K26] ŁUKASIK A., ZIMOWSKA M., ZIMOWSKI S.: Contact Resistance in Silica Nanotube-Modified Resistive Films with Polyesterimide Binders. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K27] PRUSZOWSKI Z., KOWALIK P., CIEŻ M.: Preparation of Resistive Ni-W-P Layers in Strong Acidic Technological Solution. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K28] RADZIEMSKA E., GRZESIAK W.: MPPT Control - a Way to the Maximization of Energy Amount Obtained from the PV Module. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K29] SKWAREK A., WITEK K.: Influence of Environmental Conditions on Pb-Free Solder Joints Quality. 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007 (plakat).

[K30] SKWAREK A., WITEK K., KULAWIK J.: Tin Whiskers Occurrence in Pb-Free Solder Joints. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K31] SZWAGIERCZAK D.: Fabrication and Dielectric Response of Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ Ceramic. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K32] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J.: Impedance Spectroscopy Studies of Internal Barrier Layer Capacitors Based on Cu2Ta4O12. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K33] WĘGRZECKI M., BAR J., WĘGRZECKA I., SŁYSZ W., GRODECKI R., GRABIEC P., KRZEMIŃSKI S., BUDZYŃSKI T., ZABOROWSKI M., PANAS A., CIEŻ M., KULAWIK J., GRÖGER B.: Detektory cząstek α do matryc chromatograficznych opracowane w ITE. IX Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE 2007. Kraków, 4–7.09.2007 (plakat).

[K34] WĘGRZECKI M., BAR J., WĘGRZECKA I., SŁYSZ W., GRODECKI R., GRABIEC P., KRZEMIŃSKI S., BUDZYŃSKI T., ZABOROWSKI M., PANAS A., CIEŻ M., KULAWIK J., GRÖGER B.: Detektory cząstek α do matryc chromatograficznych opracowane w ITE. IX Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE 2007. Kraków, 4–7.09.2007 (kom.).

[K35] WITEK K., SKWAREK A.: Influence of Conformal Coatings on Dendrites Formation. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K36] WITEK K., SKWAREK A., CIEŻ M., GRZESIAK W.: Impact of Liquid and Solid Physical Properties on Conformal Coatings Quality. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K37] ZARASKA K.: Design and Implementation of a High Reliability LED-Based IR Light Source. 31st Int. IMAPS Poland Conf. & Exhib. Rzeszów-Krasiczyn, 23–26.09.2007 (plakat).

[K38] ZARASKA K., GRÖGER B.: A Microcontroller-Based Neurostimulator in Thick Film Technology. 16th Europ. Microelectronics and Packaging Conf. & Exhib. EMPC2007. Oulu, Finlandia, 17–20.06.2007 (plakat).

Patenty'2007

[PA1] CIEŻ M., KNAPIK R., ŁUKASIK A., WITEK K., ZARASKA W.: Sposób wykonania obwodu przyspieszającego zapłon lamp fluorescencyjnych. Pat. RP wg P.357030.

[PA2] CIEŻ M., MAĆKÓW P., GRZESIAK W., WITEK K., ZARASKA W.: Sposób i urządzenie do skokowej automatycznej regulacji napięcia przemiennego. Pat. RP nr 196639.

[PA3] GANDURSKA J., ŚNIEŻYŃSKA I., MAREK A., SZWAGIERCZAK D., BUĆKO J., KULAWIK J.: Pasta przewodząca na bazie ceramicznych materiałów przewodzących. Pat. RP nr 196242.

[PA4] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., GRÖGER B.: Bezołowiowa ceramika. Pat. RP nr 197685.

[PA5] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., GRÖGER B., SKWAREK A., STOCH A.: Bezołowiowa pasta grubowarstwowa na dielektryk kondensatorów z zaporową warstwą wewnętrzną. Zgł. pat. nr P.383410 z dn. 21.09.2007.