ZAKŁAD MIKROELEKTRONIKI

Kierownik: dr inż. Michał CIEŻ
e-mail: mciez@ite.waw.pl
tel. (0-12) 656 51 83, fax 656 36 26

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

1. Projekty badawcze realizowane w 2009 r.

Zakład Mikroelektroniki realizował w 2009 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 N507 4322 33);
- „Charakterystyka właściwości piezoelektrycznych elektroaktywnych polimerów EAP w aspekcie projektowania systemów inteligentnych” (projekt badawczy nr N507 4634 33);
- „Opracowanie past do wytwarzania warstwowych struktur elektroluminescencyjnych” (projekt badawczy nr N 515 4423 33);
- „Otrzymywanie i charakterystyka materiałów ceramicznych wykazujących właściwości multiferroiczne” (projekt badawczy nr N 507 3473 35);
- „Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne i magnetyczne oraz zastosowania ceramiczno-metalicznych kompozytów magnetycznych” (projekt badawczy nr N507 4716 38);
- „Opracowanie, wykonanie metodą odlewania i charakterystyka rodziny nowych folii ceramicznych przeznaczonych dla elektroniki” (projekt badawczy nr N507 4680 38);

- „Badania zaawansowanych materiałów i opracowanie nowych procesów technologicznych dla wytwarzania specjalizowanych układów mikroelektronicznych i podzespołów elektronicznych” (projekt statutowy nr 1.06.050).

2. Najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze

Kontynuowano prace w dziedzinach: synteza i charakteryzacja nowych materiałów i kompozytów ceramicznych oraz polimerowo-węglowych z udziałem nanorurek węglowych, opracowanie technologii LTCC wielowarstwowych mikroukładów elektronicznych, badania zjawisk starzeniowych w połączeniach wykonanych stopami bezołowiowymi, nowe rozwiązania układowe dla potrzeb systemów fotowoltaicznych i elektroniki medycznej.

Najważniejsze, wyróżniające się osiągnięcia to:

- konkurencyjna w stosunku do znanych technologii technologia wytwarzania bezołowiowych materiałów ceramicznych na dielektryk samorzutnie tworzących się kondensatorów z wewnętrzną warstwą zaporową. Opracowana ceramika o składach $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$ i $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$ odznacza się wysoką przenikalnością elektryczną na poziomie $10^4 \div 10^5$ i stanowi interesującą alternatywę dla dominujących kondensatorów IBLC (Internal Barrier Layer Capacitors) opartych na $BaTiO_3$ i $SrTiO_3$ ze względu na znacznie prostszą procedurę wytwarzania polegającą na jednoetapowym procesie wypalania w powietrzu;
- technologia wytwarzania wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych. Modele kondensatorów wykonano na bazie własnych opracowań folii ceramicznych opartych na bezołowiowych nieferroelektrycznych materiałach ($Bi_3Cu_3Ti_4O_{12}$, $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ i $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$) oraz na wieloskładnikowej kompozycji ferroelektryków relaksorowych $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Fe_{2/3}W_{213})O_3$-$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$BaTiO_3$;
- wytwarzanie w technologii LTCC jedno- i wielowarstwowych elementów indukcyjnych oraz projektowanie i wytwarzanie struktur mikrofluidycznych;
- wyniki badań procesów degradacji połączeń realizowanych stopami bezołowiowymi;
- nowe rozwiązania układowe dla potrzeb fotowoltaiki i elektroniki medycznej.

2.1. Badania metodą spektroskopii impedancyjnej nowych bezołowiowych materiałów ceramicznych o wysokiej przenikalności elektrycznej

Poszukiwanie nowych materiałów odznaczających się wysoką stałą dielektryczną jest ważnym działaniem w kierunku miniaturyzacji elementów pojemnościowych. W ramach zadania w 2009 r. kontynuowano prace nad doborem składu i warunków otrzymywania oraz badania metodą spektroskopii impedancyjnej no-

wych bezołowiowych materiałów ceramicznych na dielektryk kondensatorów z zaporową warstwą wewnętrzną. Materiały te należą do grupy nowych nieferroelektrycznych materiałów o „olbrzymiej" stałej dielektrycznej, w których w sposób samorzutny tworzą się kondensatory z warstwą zaporową podczas jednoetapowego procesu spiekania w atmosferze powietrza. Ich wytwarzanie nie wymaga, jak w konwencjonalnych kondensatorach z warstwą zaporową opartych na domieszkowanej ceramice $SrTiO_3$ lub $BaTiO_3$, skomplikowanej, kilkuetapowej obróbki termicznej w atmosferze o kontrolowanym ciśnieniu cząstkowym tlenu.

Przedmiotem badań były warunki syntezy i spiekania oraz właściwości dielektryczne i mikrostruktura ceramiki o strukturze złożonego perowskitu o składach: $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$ i $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$.

Metodyka badań

Przeprowadzono na drodze reakcji tlenków w fazie stałej syntezę tantalanów: $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$ i $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$. Wyjściowe tlenki mieszano w odpowiednich proporcjach, mielono przez 8 h w młynku kulowym w alkoholu izopropylowym i suszono, a następnie prasowano w formie dysków i kalcynowano w temperaturze 900 ÷ 1200°C. Produkty syntezy ponownie mielono przez 8 h w młynku kulowym w alkoholu izopropylowym i suszono. Następnie po zmieszaniu z roztworem alkoholu poliwinylowego przygotowano granulaty i prasowano próbki w kształcie dysków, które spiekano w zakresie temperatur 1100 ÷ ÷ 1250°C.

Otrzymane materiały poddawano analizie przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert w celu zbadania składu fazowego. Przeprowadzono obserwacje w mikroskopie skaningowym firmy FEI i analizę pierwiastkową wytworzonej ceramiki przy użyciu systemu EDAX Genesis.

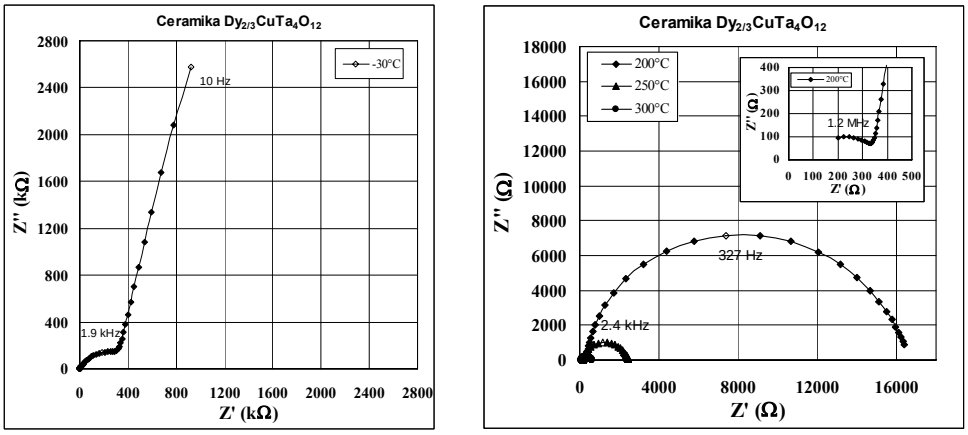
Wytworzoną ceramikę badano metodą spektroskopii impedancyjnej. Pomiary wykonano przy użyciu miernika LCR firmy QuadTech w zakresie częstotliwości 10 Hz ÷ 2 MHz w szerokim zakresie temperatur (dla części próbek w zakresie od –170°C do 700°C). Mierzono również przewodnictwo stałoprądowe ceramicznych próbek $A_{2/3}CuTa_4O_{12}$ w zakresie temperatur 20 ÷ 600°C.

Charakterystyka właściwości ceramiki $A_{2/3}CuTa_4O_{12}$ (A=Y, Dy, Bi, La)

Wyniki badań metodą spektroskopii impedancyjnej przedstawiono na przykładzie ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$. Na rys. 1 wykreślono w liniowym układzie współrzędnych dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ spiekanej w 1220°C dla kilku wybranych temperatur z nisko- i średniotemperaturowego zakresu część urojoną w funkcji części rzeczywistej impedancji. Wykresy składają się z jednego pełnego spłaszczonego półkola i części drugiego, przy czym oba łuki przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości ze wzrostem temperatury do 500°C. Mniejszy łuk, który występuje w wyższych częstotliwościach i w zakresie niższych temperatur,

widoczny na rys. 1a i na wstawce do rys. 1b, jest przypisany do ziaren. Zanika on powyżej 300°C. Większy łuk z niezerowym przecięciem z osią rzeczywistą, obserwowany dla niższych częstotliwości i przy wyższych temperaturach, jest związany z granicami ziaren.

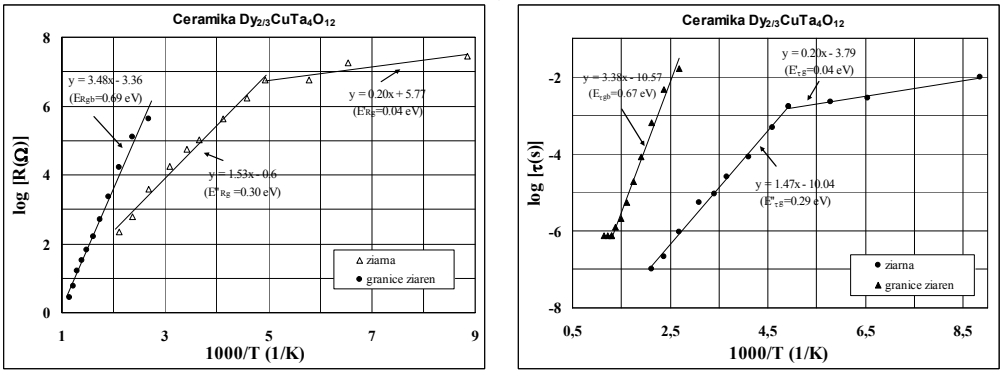
a) b)



Rys. 1. Zależność części urojonej od części rzeczywistej impedancji dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$

Na rys. 2a dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ spiekanej w 1220°C wykreślono w funkcji odwrotności temperatury rezystancje granic międzyziarnowych R_{gz} i ziaren R_z, wyznaczone na podstawie przecięcia łuków z osią *Z*'. Rezystancje dla granic ziaren są 1,5 ÷ 2 rzędów wyższe niż dla ziaren (w zakresie temperatur 100 ÷ 250°C). Niższe rezystancje ziaren najprawdopodobniej wynikają z niewielkiej utraty tlenu i częściowej redukcji Cu^{2+} do Cu^{+} podczas spiekania. Wyższa rezystancja granic ziaren może wynikać z ponownego utlenienia jonów miedzi w tym obszarze podczas chłodzenia, jak również z wytrącania się tlenków tantalu.

a) b)



Rys. 2. Zależność Arrheniusa (a) rezystancji ziaren i granic ziaren (b) czasów relaksacji dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ spiekanej w 1220°C

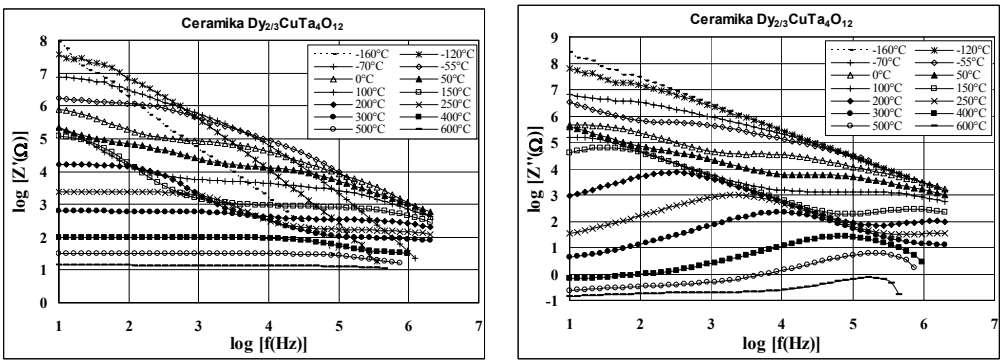
W wybranych zakresach temperatur obie rezystancje spełniają prawo Arrheniusa. Energia aktywacji dla granic ziaren określona z nachylenia wykresu

wynosi 0,69 eV (w zakresie temperatur 50 ÷ 600°C). Dla ziaren wartości E_{Rz} wynoszą 0,04 eV w zakresie niższych temperatur od –160 do –70°C oraz 0,30 eV w zakresie temperatur od –70 do 200°C.

Na rys. 2b czasy relaksacji dla ziaren τ_z i granic ziaren τ_{gz} wyznaczone z zależności $2\pi f_{max}\tau = 1$ (f_{max} – częstotliwość odpowiadająca maksimum na wykresach zespolonej impedancji) są przedstawione w funkcji odwrotności temperatury. Energie aktywacji dielektrycznej relaksacji, obliczone z nachylenia zależności Arrheniusa, wynoszą dla ziaren 0,04 eV dla najniższych temperatur od –160 do –70°C oraz 0,29 eV dla zakresu temperatur od –70 do 200°C, natomiast dla granic ziaren wynoszą 0,67 eV dla zakresu temperatur 100 ÷ 500°C. Istnieje dobra zgodność między energiami aktywacji rezystancji i relaksacji dielektrycznej, która sugeruje, że zarówno przewodnictwo elektryczne, jak i relaksacja dielektryczna są związane z podobnym mechanizmem transportu nośników ładunku.

Na rys. 3 przedstawiono zależności od częstotliwości części rzeczywistej i urojonej impedancji w zakresie temperatur od –160 do 600°C dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ spiekanej w 1220°C. W badanym zakresie temperatur widoczne są dwa szerokie maksima *Z*” odpowiadające *plateau* na wykresach *Z*’ w funkcji częstotliwości. Piki zmniejszają się i przesuwają w stronę wyższych częstotliwości ze wzrostem temperatury. Maksima obserwowane w niższych temperaturach (poniżej 300°C) po wysokoczęstotliwościowej stronie przypisywane są odpowiedzi ziaren, podczas gdy niskoczęstotliwościowe i wysokotemperaturowe piki odpowiedają granicom ziaren.

a) b)

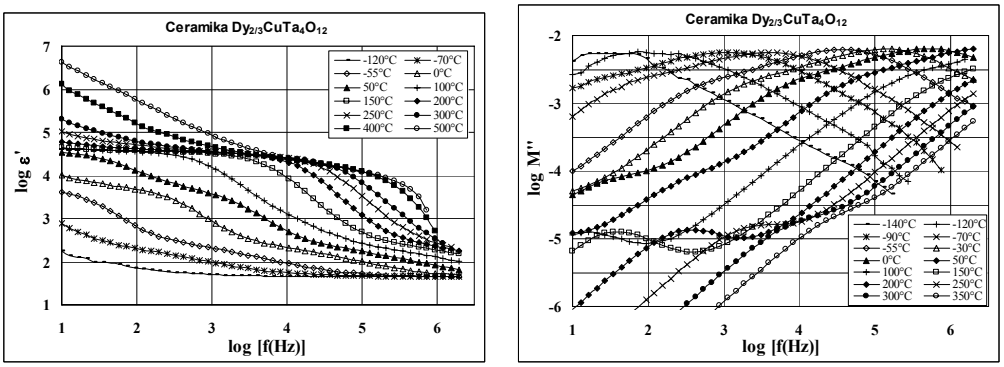


Rys. 3. Zależność części rzeczywistej (a) i części urojonej impedancji (b) od częstotliwości dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ w zakresie temperatur od –160 do 600°C

Na rys. 4a przedstawiono zależność od częstotliwości rzeczywistej części przenikalności elektrycznej względnej dla próbki spiekanej w 1220°C. Na wykresie można wyróżnić dwa *plateau* zbiegające się na tym samym poziomie dla wszystkich temperatur i przesuwające się w stronę wyższych częstotliwości ze wzrostem temperatury. Niskoczęstotliwościowy i/lub wysokotemperaturowy „stopień” jest położony na wysokim poziomie $4\cdot10^4$, podczas gdy wysokoczęstotliwościowe i/lub

niskotemperaturowe *plateau*, wynikające z samoistnych właściwości ceramiki, jest znacznie niższe i osiąga wartość ok. 50. Dwa *plateau* są przedzielone obszarem silnej dyspersji przenikalności. W zakresie najniższych badanych temperatur przenikalność jest praktycznie niezależna od częstotliwości.

a) b)

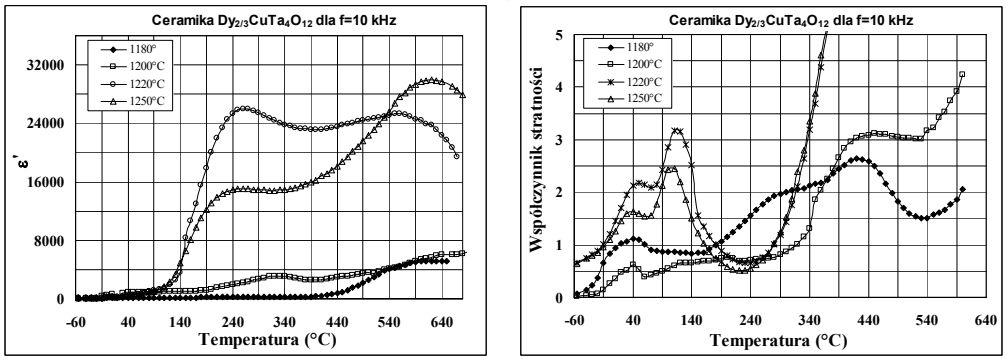


Rys. 4. a) Część rzeczywista przenikalności elektrycznej ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ w funkcji częstotliwości w zakresie temperatur od –120° do 500°C, b) część urojona modułu elektrycznego *M*" w funkcji częstotliwości w zakresie temperatur od –140 do 350°C

Na rys. 4b wykreślono część urojoną modułu elektrycznego *M*" w funkcji częstotliwości dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$. W niższych temperaturach od –140 do 50°C występują wyższe wyraźne piki typu Debye'a, które należy przypisać ziarnom. Powyżej 100°C obserwuje się maksima związane z granicami ziaren. Są bardziej płaskie i poszerzone po niskoczęstotliwościowej stronie. Intensywności pików, które są proporcjonalne do odwrotności pojemności ziaren i granic ziaren, są w każdej grupie praktycznie te same dla wszystkich temperatur. Wartości *M*" dla dwóch zestawów pików różnią się w przybliżeniu 400 razy. Świadczy to o tym, że pojemności ziaren C_z są ponad dwa rzędy niższe niż pojemności granic ziaren C_{gz} oraz że obie pojemności są niezależne od temperatury.

Wpływ temperatury spiekania na przenikalność elektryczną przedstawia rys. 5a, na którym porównano wykresy ε' = *f*(*T*) dla próbek wypalanych w różnych temperaturach (1180, 1200, 1220 i 1250°C) dla częstotliwości 10 kHz. Stwierdzono, że wartości ε' rosną ze wzrostem temperatury spiekania. Rozrost ziaren i zwiększona tendencja do redukcji jonów Cu^{2+} do Cu^{+} we wnętrzach ziaren są przypuszczalną przyczyną zwiększonej przenikalności obserwowanej dla wyższych temperatur spiekania. Na rys. 5b przedstawiono współczynnik stratności próbek spiekanych w różnych temperaturach w funkcji temperatury dla częstotliwości 10 kHz. Najniższe wartości tanδ zaobserwowano w niższych zakresach temperatur i w zakresie wyższych częstotliwości. Zarówno współczynniki stratności, jak i przewodności elektryczne próbek spiekanych w niższych temperaturach (1180 i 1200°C) są na ogół w szerokim zakresie temperatur niższe niż ceramiki spiekanej w wyższych temperaturach (1220 i 1250°C).

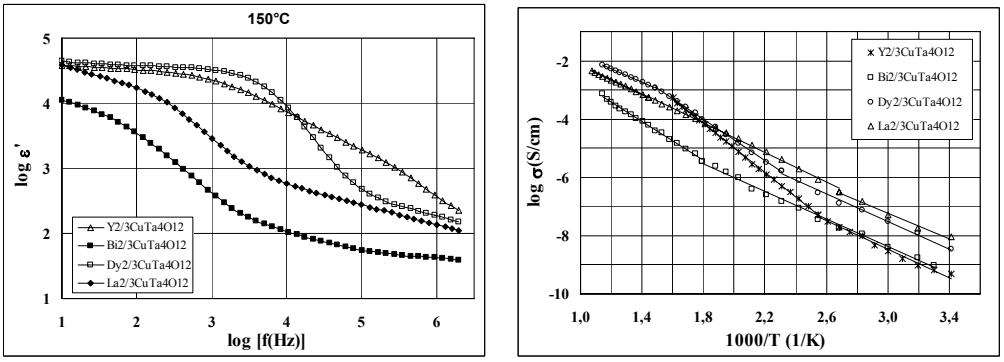
a) b)



Rys. 5. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej (a) i stratności (b) dla ceramiki $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ spiekanej w różnych temperaturach

Na rys. 6a dla czterech badanych rodzajów ceramiki porównano zależności przenikalności elektrycznej względnej od częstotliwości. Przebieg zależności był podobny. Najwyższe wartości ε' wykazywała ceramika $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$. Na rys. 6b w układzie Arrheniusa porównano przewodnictwo *dc* dla wytworzonej ceramiki. Wyznaczone energie aktywacji mieściły się w zakresie 0,4 ÷ 0,8 eV. Rezystywności były najwyższe dla ceramiki $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$, a najniższe dla ceramiki $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$. Stwierdzono, że energie aktywacji dla średniotemperaturowych zakresów wykazują dobrą zgodność z wartościami energii aktywacji wyznaczonymi dla granic ziaren na podstawie pomiarów impedancyjnych.

a) b)



Rys. 6. Porównanie temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej (a) i przewodnictwa elektrycznego (b) *dc* dla ceramiki $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ i $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$

Wnioski

Badana ceramika $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ i $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$ charakteryzuje się wysoką przenikalnością elektryczną względną przy niskich częstotliwościach i podwyższonych temperaturach. Na wykresach ε' występuje niskoczęstotliwościowe *plateau* na poziomie $10^4 \div 10^5$ przesuwające się w stronę wyższych częstotliwości ze wzrostem temperatury. W niskich temperaturach poniżej 0°C uwidacz-

nia się również wysokoczęstotliwościowe *plateau* odpowiadające ε' ok. 40 ÷ 50, związane z samoistnymi właściwościami ziaren. Analiza mikrostruktury i wyników badań impedancyjnych wskazuje, że ceramika $Y_{2/3}CuTa_4O_{12}$, $Dy_{2/3}CuTa_4O_{12}$ oraz $Bi_{2/3}CuTa_4O_{12}$ jest zbudowana z półprzewodnikowych ziaren i granic ziaren o wyższej rezystancji i pojemności przewyższającej 1,5 ÷ 2 rzędów pojemność ziaren. Wysoką przenikalność tych materiałów można przypisać samorzutnemu tworzeniu się kondensatorów z zaporową warstwą wewnętrzną na granicach ziaren. Mechanizm ten nie opisuje natomiast dobrze właściwości dielektrycznych ceramiki $La_{2/3}CuTa_4O_{12}$, dla której różnice w rezystancjach oraz pojemnościach ziaren i granic ziaren nie są tak wyraźne jak w przypadku pozostałych trzech rodzajów materiałów. Opracowana ceramika stanowi interesującą alternatywę dla dominujących kondensatorów IBLC opartych na $BaTiO_3$ i $SrTiO_3$ ze względu na znacznie prostszą procedurę wytwarzania polegającą na jednoetapowym procesie wypalania w powietrzu.

2.2. Opracowanie podstaw technologii wytwarzania wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych z zastosowaniem technologii wylewania na taśmę i LTCC

Znaczącą część rynku nowoczesnych elementów biernych stanowią wielowarstwowe kondensatory ceramiczne MLCC (Multilayer Ceramic Capacitors), w których cienkie warstwy ceramiczne (o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów) otrzymane metodą odlewania folii są współspiekane z elektrodami. Warstwy dielektryczne w kondensatorach MLCC oparte są głównie na ferroelektrykach, takich jak $BaTiO_3$, i relaksorach ($Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN), $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW), $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ i $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$).

W ramach zadania w 2009 r. zrealizowano poszczególne etapy wytwarzania w technologii LTCC wielowarstwowych kondensatorów typu MLCC: otrzymywanie folii dielektrycznych metodą odlewania, projektowanie wielowarstwowych kondensatorów, nanoszenie sitodrukiem elektrod, wycinanie, laminowanie i obróbka termiczna wielowarstwowych elementów oraz pomiary parametrów elektrycznych otrzymanych kondensatorów.

Materiały na dielektryk kondensatorów były oparte na dwóch grupach związków. Były to:

- nowe bezołowiowe materiały stanowiące samorzutnie tworzące się kondensatory z zaporową warstwą wewnętrzną,
- roztwory stałe relaksorowe i konwencjonalne ferroelektryków.

Rozwój materiałów bezołowiowych, należących do pierwszej z wymienionych grup tworzyw dielektrycznych na kondensatory, jest zgodny z intensywnym poszukiwaniem nowych materiałów, które nie zawierają lub zawierają drastycznie ograniczone ilości ołowiu, baru i strontu i mogłyby częściowo zastąpić bardzo

ważne w elektronice związki z udziałem tych pierwiastków. W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudzają nieferroelektryczne związki wykazujące tzw. olbrzymią przenikalność elektryczną. Jej źródłem jest polaryzacja Maxwella--Wagnera związana z samorzutnym tworzeniem się kondensatorów z zaporową warstwą wewnętrzną. Ferroelektryki relaksorowe, charakteryzujące się szerokim maksimum zależności przenikalności elektrycznej od temperatury, stanowią bardzo ważny składnik kompozycji dielektrycznych w kondensatorach MLCC. Dodatek konwencjonalnych ferroelektryków sprzyja stabilizacji struktury perowskitu w relaksorach i może wpływać na podniesienie temperatury przemiany ferroelektrycznej roztworów stałych zawierających relaksory wykazujące niską temperaturę Curie.

Metodyka i wyniki badań

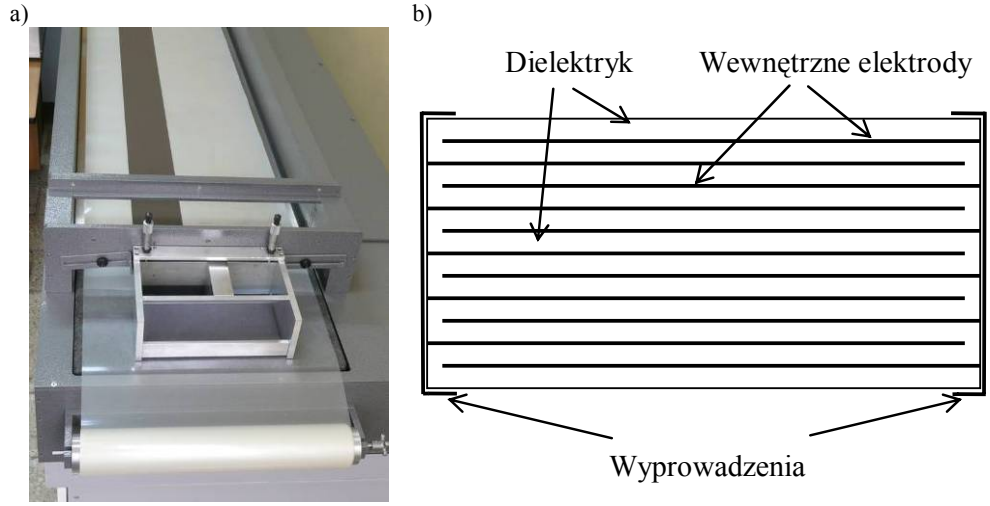
Przeprowadzono dobór składów i proporcji dodatków organicznych do mas lejnych oraz parametrów procesu odlewania dielektrycznych folii do kondensatorów MLCC. W celu uzyskania folii ceramicznej o planowanych właściwościach konieczny był dobór odpowiednich składów i proporcji zarówno składników nieorganicznych, jak i dodatków organicznych (rozpuszczalnik, lepiszcze, plastyfikator, zwilżacz) do mas lejnych przeznaczonych do odlewania. Składnikiem nieorganicznym były drobnoziarniste proszki ceramiczne o wysokiej przenikalności elektrycznej, oparte na nowych bezołowiowych materiałach z wewnętrzną warstwą zaporową oraz na relaksorowych ferroelektrykach. Jako bezołowiowe dielektryki zastosowano trzy związki: $Bi_3Cu_3Ti_4O_{12}$ (BCT), $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (BCFN) i $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (BCFT). Skład zastosowanej wieloskładnikowej kompozycji opartej na mieszaninie kilku ferroelektryków o różnych temperaturach Curie, głównie relaksorów, był następujący: 26% mol. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), 26% mol. $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN), 26% mol. $Pb(Fe_{2/3}W_{2/3})O_3$ (PFW), 14%mol. $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN), 8% mol. $BaTiO_3$ (BT).

Przeprowadzono dobór warunków mielenia opracowanych gęstw i procesu odlewania folii. Rysunek 7a ilustruje początkowy etap wytwarzania wielowarstwowego kondensatora – proces odlewania elastycznej taśmy ceramicznej na przykładzie folii $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. Wytworzone folie kondensatorowe charakteryzowały się bardzo dobrą zwartością, gładkością, elastycznością, wysoką wytrzymałością i jednolitą grubością w zakresie od 20 do 100 μm. Folie suszono w temperaturze pokojowej, a następnie w temperaturze 50°C przez 4 h.

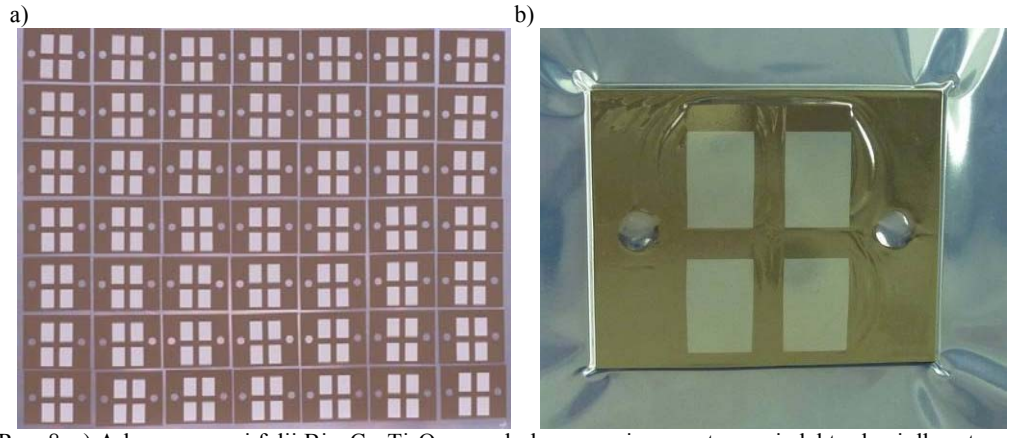
Zaprojektowano topologię wielowarstwowego kondensatora. Na rys. 7b przedstawiono schematyczny przekrój kondensatora MLCC. Na wyciętych laserem Oxford Laser E-355-3-G-OA arkuszach surowej folii nanoszono sitodrukiem wewnętrzne elektrody z pasty Du Pont Ag 6142D.

Na rys. 8a pokazano wygląd arkuszy pojedynczej folii $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ z nadrukowanymi wewnętrznymi elektrodami. 13 – 45 warstw folii dielektrycznej z nadrukowanymi elektrodami układano w stos i laminowano wstępnie pod ciśnieniem

10 ÷ 20 MPa w temperaturze 50 ÷ 70°C. Następnie dla części kondensatorów stosy zamykano w zgrzewanych próżniowo woreczkach (rys. 8b) i laminowano przy użyciu prasy izostatycznej IL 4008PC firmy Pacific Trinetics Corporation. Kolejną operacją było wycinanie pojedynczych kondensatorów ręcznie lub przy zastosowaniu obcinarki pakietów LTCC model CC-7306 firmy Pacific Trinetics Corporation.



Rys. 7. a) Proces odlewania folii kondensatorowej $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, b) schematyczny przekrój wielowarstwowego kondensatora MLCC

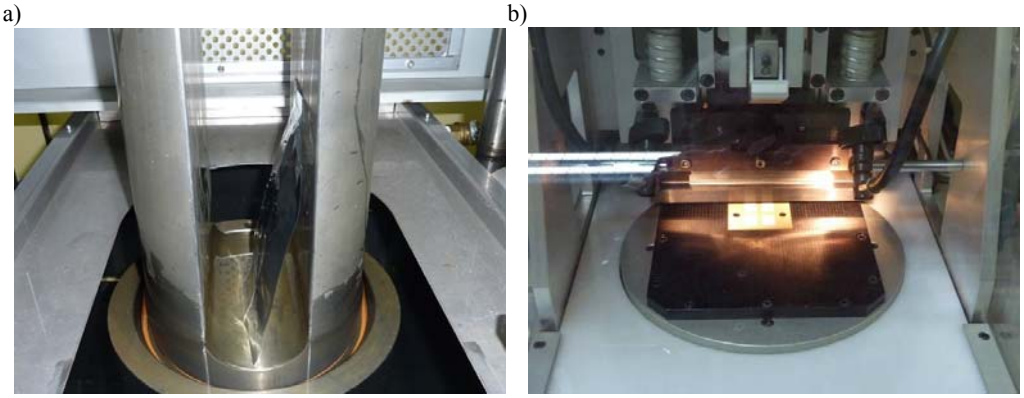


Rys. 8. a) Arkusz surowej folii $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ z nadrukowanymi wewnętrznymi elektrodami dla czterech kondensatorów, b) zamknięty próżniowo pakiet kondensatora MLCC po wstępnej laminacji

Na rys. 9a, b pokazano izostatyczne prasowanie pakietów MLCC oraz cięcie po procesie prasowania na pojedyncze kondensatory. Na bokach poszczególnych surowych kondensatorów nanoszono połączenia wewnętrznych elektrod. Następnie przeprowadzano obróbkę termiczną wielowarstwowych kondensatorów w piecu komorowym firmy Czylok o odpowiednio zaprogramowanym profilu wypalania. Najpierw powoli wypalano składniki organiczne (do temperatury 480°C), a następ-

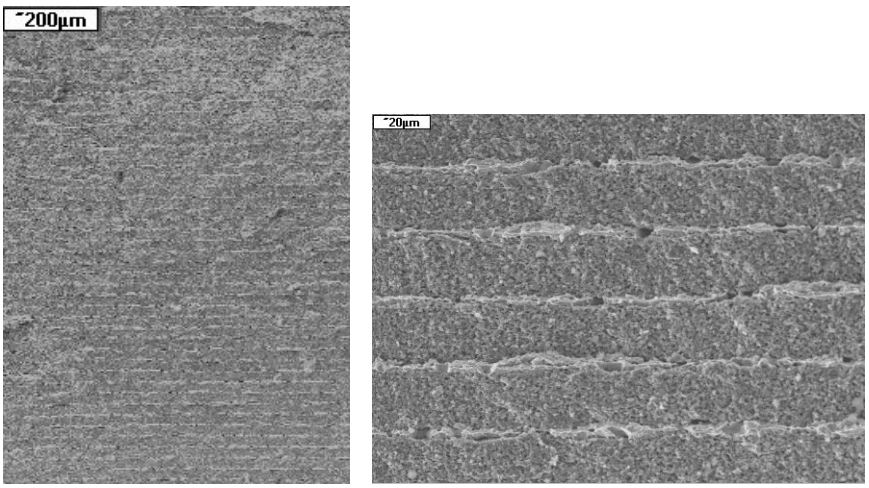
nie współspiekano warstwy dielektryczne z elektrodami srebrowymi w temperaturze 830 ÷ 880°C przez 0,51 ÷ h.

a) b)



Rys. 9. a) Izostatyczne prasowanie pakietów MLCC, b) cięcie po procesie prasowaniu na pojedyncze kondensatory przy użyciu urządzeń firmy Pacific Trinetics Corporation

Na rys. 10 przedstawiono obraz z mikroskopu skaningowego przełamu wielowarstwowego kondensatora z 45 warstwami dielektryka $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ o grubości 20 μm i wewnętrznymi elektrodami srebrowymi po procesie współspiekania. Widać, że wszystkie warstwy ceramiczne odznaczają się zwartością, drobnoziarnistością i dobrze współpracują z warstwami przewodzącymi z komercyjnej pasty Du Pont Ag 6142D. Nie zaobserwowano pęknięć, delaminacji, pęcherzy lub wytrąceń innych faz na granicach warstwa dielektryczna-wewnętrzna elektroda. Skurczliwość folii wynosiła 19% w osi *x*, *y* i 25% w osi *z*.

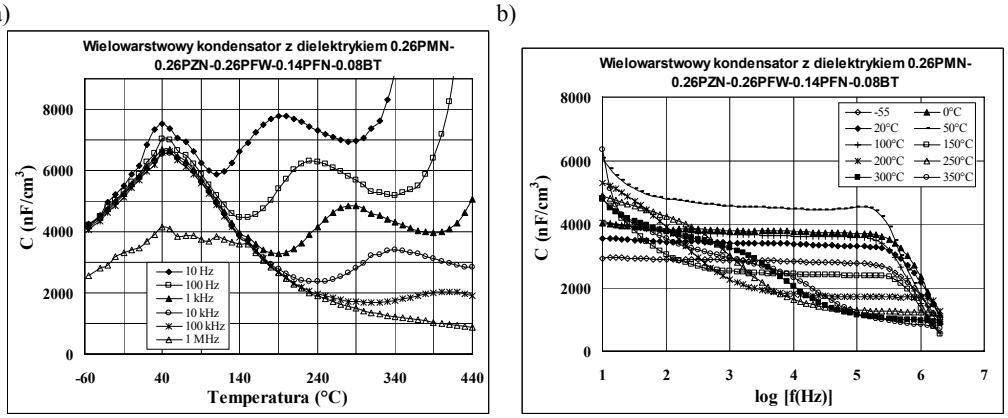


Rys. 10. Obraz z mikroskopu skaningowego przełamu wielowarstwowego kondensatora z 45 warstwami dielektryka $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ o grubości 20 μm

Na rys. 11 i 12 zilustrowano parametry elektryczne wielowarstwowych kondensatorów na przykładzie kondensatora z dielektrykiem opartym na wieloskładnikowej kompozycji relaksorowych ferroelektryków. Rysunek 11 przedstawia pojemność właś-

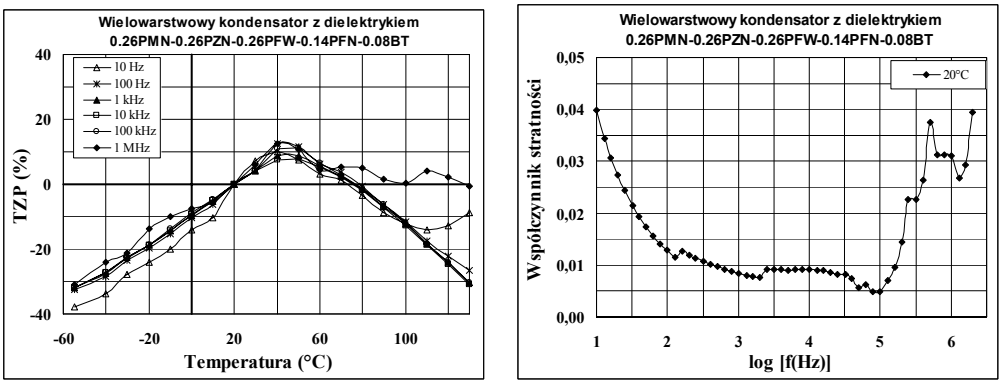
ciwą kondensatora z 30 warstwami dielektryka opartego na kompozycji $0{,}26Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0{,}26Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0{,}26Pb(Fe_{2/3}W_{2/3})O_3$-$0{,}14Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0{,}08BaTiO_3$ w funkcji temperatury (a) i częstotliwości (b). Na rys. 12 przedstawiono temperaturową zmianę pojemności w zakresie temperatur od –55 do 130°C (a) oraz współczynnik stratności w temperaturze 20°C w funkcji częstotliwości (b). Kondensatory te wykazują wysoką pojemność. Na krzywych zależności pojemności od temperatury występują dwa maksima – jedno związane z przemianą ferroelektryczną w temperaturze ok. 40°C i drugie związane z relaksacją dielektryczną, przesuwające się ze wzrostem częstotliwości w zakresie 10 Hz ÷ 1 MHz od 190 do 440°C. W zakresie częstotliwości 10^2 ÷ 10^5 Hz współczynnik stratności kondensatora w temperaturze 20°C jest niski (poniżej 0,01). W tym zakresie częstotliwości i dla zakresu temperatur od –20 do 110°C temperaturowa zmiana pojemności jest stosunkowo niewielka, mieszcząca się w przedziale od –20% do +10%.

a) b)



Rys. 11. Pojemność właściwa wielowarstwowego kondensatora z dielektrykiem 0,26PMN-0,26PZN-0,26PFW-0,14PFN-0,08BT w funkcji: a) temperatury, b) częstotliwości

a) b)



Rys. 12. a) Temperaturowy współczynnik pojemności w zakresie temperatur od –55 do 130°C dla częstotliwości 10 Hz ÷ 1 MHz, b) współczynnik stratności w temperaturze 20°C w funkcji częstotliwości dla wielowarstwowego kondensatora z dielektrykiem 0,26PMN-0,26PZN-0,26PFW-0,14PFN-0,08BT

Wnioski

Wytworzono w technologii LTCC testowe kondensatory wielowarstwowe złożone z 13 – 45 warstw dielektrycznych współspiekanych z elektrodami srebrowymi. Jako dielektryk zastosowano opracowane i wykonane w ITE cztery rodzaje folii ceramicznych opartych na bezołowiowych nieferroelektrycznych materiałach ($Bi_3Cu_3Ti_4O_{12}$, $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ i $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$) oraz na wieloskładnikowej kompozycji ferroelektryków relaksorowych $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)-$Pb(Fe_{2/3}W_{2/3})O_3$-$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$BaTiO_3$. Wszystkie wytworzone kondensatory wykazywały wysoką pojemność i dobrą współpracę z warstwami przewodzącymi z komercyjnej pasty Du Pont Ag 6142D. Najlepszymi parametrami odznaczały się kondensatory z dielektrykiem relaksorowym, które obok wysokiej pojemności charakteryzowały się niską temperaturową zmianą pojemności i niskim współczynnikiem stratności.

2.3. Elementy indukcyjne oraz struktury mikrofluidyczne w technologii LTCC

Główne zadania zrealizowane w zakresie praktycznego zastosowania technologii LTCC objęły:

- wytwarzanie i charakteryzację elementów indukcyjnych wielowarstwowych oraz jednowarstwowych,
- zastosowanie inspekcji rentgenowskiej do wykrywania defektów w wielowarstwowych strukturach LTCC,
- wytworzenie struktur mikrofluidycznych

Zintegrowane elementy indukcyjne wykonane w technologii LTCC

Projektowanie struktury testowej

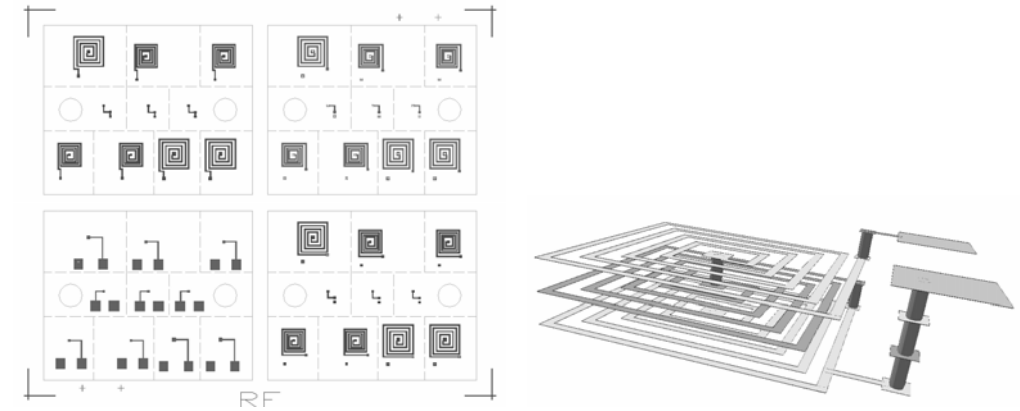
Opracowana struktura testowa zawierała dziewięć elementów indukcyjnych: trzy elementy o topologii helikalnej oraz sześć o topologii spiralnej (o różnych różnych geometriach) na czterech warstwach folii podłożowej. Struktury wykonano poprzez laserowe nawiercenie otworów oraz linii podziału struktur, naniesienie ścieżek przewodzących w technice sitodruku, laminowanie i wypał. Z powodów ekonomicznych (redukcja potrzebnej liczby sit) wszystkie warstwy były wykonywane na jednym arkuszu folii podłożowej, a następnie wycinano z niego struktury i składano w odpowiedniej kolejności przed laminacją. Jednocześnie sprawdzono wpływ średnicy przepustów międzywarstwowych (via) na parametry elektryczne układu. Testowano następujące rodzaje folii podłożowych:

- DuPont 951, grubość 130 μm, via Ø50 μm;
- Heraeus CT700, grubość 200 μm, via Ø150 μm;
- Heraeus CT700, grubość 200 μm, via Ø300 μm.

Widok maski ścieżek struktury przedstawiono na rys. 13a (kolejność składania warstw zgodnie z ruchem wskazówek zegara, poczynając od lewej górnej). Cewki

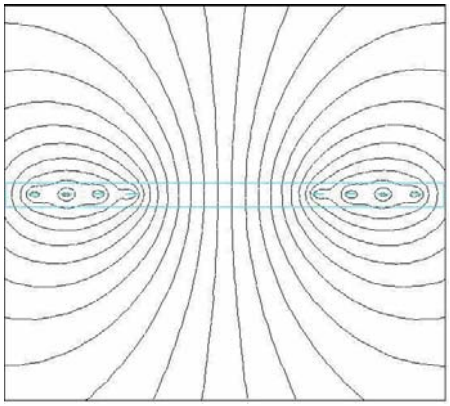
jednowarstwowe wykonywano z pojedynczego arkusza warstwy 1. Na rys. 13b przedstawiono poglądowo (nie w skali) widok struktury cewki wielowarstwowej.

a) b)



Rys. 13. a) Maski ścieżek struktury cewki, b) struktura ścieżek cewki

Symulacje komputerowe działania struktur



Rys. 14. Rozkład linii pola magnetycznego wokół cewki jednowarstwowej

W celu weryfikacji poprawności pomiarów przeprowadzono symulacje komputerowe cewek jednowarstwowych. Wykorzystano metodę elementów skończonych w programie ANSYS Multiphysics. Obliczenia wykonano na superkomputerze SGI Altix 3700 w ACK Cyfronet AGH w Krakowie. Obliczono teoretyczne rozkłady pola magnetycznego wewnątrz struktur oraz indukcyjność. Przykładowy rozkład linii pola magnetycznego wokół cewki jednowarstwowej przedstawiono na rys. 14.

Wykonanie struktur testowych

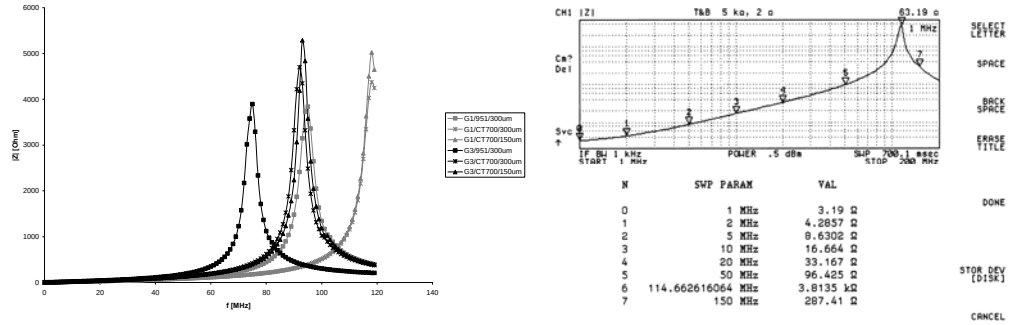
Struktury zostały wykonane w całości na linii LTCC w ITE Oddział Kraków.

Opracowanie metodyki charakteryzacji struktur i wykonanie pomiarów

Na rys. 15a przedstawiono charakterystyki impedancyjne wyprodukowanych spiralnych cewek czterowarstwowych dla różnych geometrii wzoru spiralnego (G1 i G3), różnych materiałów podłożowych (951 i CT700) oraz średnicy viasów. Z uwagi na obecność w strukturze znacznej pojemności pasożytniczej (wytworzonej między ścieżkami znajdującymi się bezpośrednio nad sobą) o wielkości kilkudziesięciu pF i dołączonej równolegle do elementu indukcyjnego w rze-

czywistości mamy do czynienia z układem stratnego filtra LC. Jak widać z wykresu, nie ma istotnej zależności pomiędzy średnicą viasów a parametrami uzyskanej cewki. Związek występuje jednak między użytym materiałem a częstotliwością rezonansową, co jest zależne od różnej grubości użytych folii.

a) b)

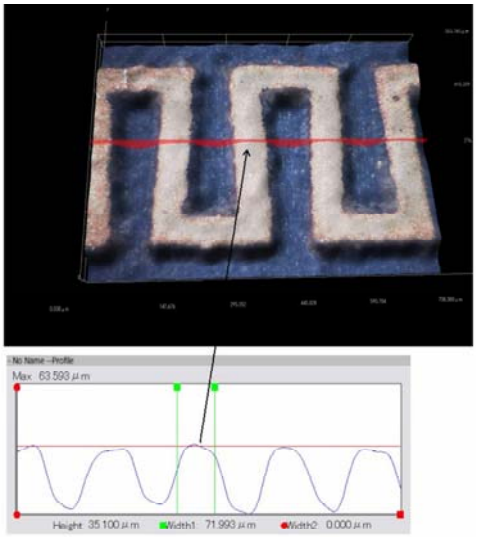


Rys. 15. Charakterystyki impedancyjne cewek czterowarstwowych: a) pomiar w ITE, b) pomiar w UPB--CETTI)

W celu weryfikacji poprawności stosowanej metodyki niezależne pomiary struktur przeprowadził prof. Paul Svasta z UPB-CETTI w Bukareszcie. Otrzymane wyniki przestawiono na rys. 15b dla cewki typu G1/CT700/300 µm. Porównanie z rys. 15a wskazuje, że otrzymane wyniki są zgodne z otrzymanymi w ITE, a stąd wniosek, że pomiary w ITE były wykonane prawidłowo.

Struktury cewek wykonane techniką wybierania laserowego

Przeprowadzono badania w kierunku wykorzystania urządzenia laserowego do wycinania folii ceramicznych do wytwarzania struktur indukcyjnych. Stosowana technologia polega na wydrukowaniu na warstwie ceramicznej pola pastą przewodzącą, a następnie precyzyjnym usunięciu (wyfrezowaniu) laserem warstwy przewodzącej z pozostawieniem jedynie zadanego wzoru. Metoda taka pozwala na osiągnięcie większej precyzji niż w przypadku sitodruku. Zbędne jest również wytwarzanie sit. Główną wadą opisywanej techniki jest długi czas wytwarzania wzoru (ok. godziny dla pola 10×15 mm). Wybieranie laserowe może być wykonywane zarówno na warstwach surowych, jak i na wypalonych, w zależności od potrzeb.



Rys. 16. Struktura indukcyjna i jej profilogram

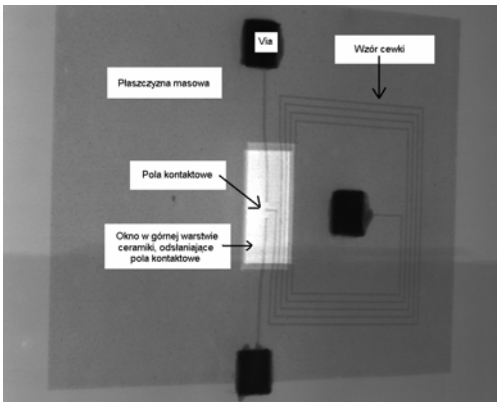
W ramach zadania opracowano oprogramowanie automatycznie generujące polecenia sterujące dla lasera na pod-

stawie rysunku w formacie AutoCAD DXF, zaprojektowano struktury testowe, przebadano szereg kombinacji parametrów obróbki materiału, wytworzono struktury jedno- oraz wielowarstwowe i przeprowadzono ich badania.

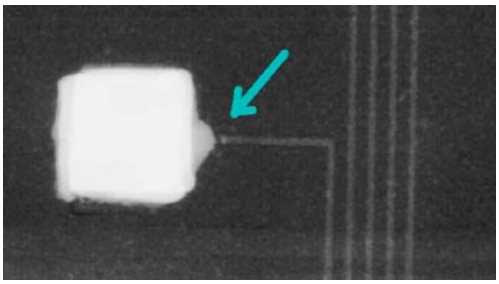
Na rys. 16 przedstawiono zdjęcie struktury wytworzonej opisywaną techniką, wykonane przy użyciu profilografu optycznego.

Zastosowanie inspekcji rentgenowskiej do wykrywania defektów w strukturach LTCC

W realizacji wielowarstwowych struktur LTCC istotne zagadnienie ma kwestia inspekcji poprawnego wykonania struktury. Ponieważ większość elementów struktury znajduje się pomiędzy warstwami ceramiki (tzw. elementy zagrzebane), więc nie jest możliwe zastosowanie w odniesieniu do zrealizowanej struktury technik inspekcji optycznej. Przeprowadzono zatem próby zastosowania technik obrazowania rentgenowskiego do wykrywania defektów w wielowarstwowych strukturach LTCC.



Rys. 17. Rentgenogram pięciowarstwowej struktury LTCC



Rys. 18. Obraz obszaru defekt

Rysunek 17. przedstawia zdjęcie rentgenowskie struktury LTCC zawierającej między pięcioma warstwami ceramicznymi dwie warstwy przewodzące. Warstwa dolna stanowi płaszczyznę masową. Na warstwie górnej wytworzono metodą wybierania laserowego wzór cewki (szerokość ścieżki ok. 50 μm). Jak pokazuje zdjęcie, obrazowanie rentgenowskie pozwala na obejrzenie wszystkich istotnych cech struktury.

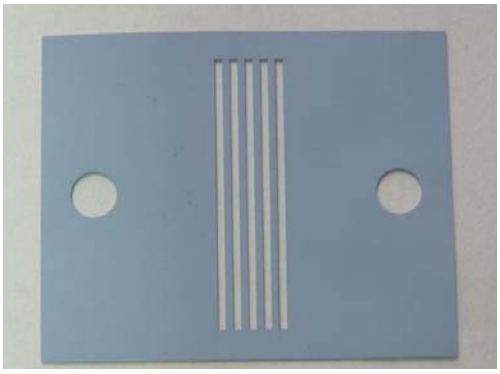
Na rys. 18 przedstawiono powiększenie środkowej części struktury (negatyw w celu zwiększenia czytelności). Widoczny jest (oznaczony strzałką) defekt polegający na przerwaniu ciągłości ścieżki w miejscu połączenia jej z wypełnieniem via (biały obszar). Dodatkowo widoczna jest intruzja pasty srebrowej wypełniającej via poza jego obręb, między warstwy folii ceramicznej (szary obszar). Wnioskuje się zatem, że w trakcie prasowania struktury nastąpiło wpłynięcie pasty wypełniającej otwór poza jego obręb i pomiędzy warstwy folii.

Przeprowadzone próby dowodzą, że inspekcja rentgenowska jest odpowiednim narzędziem do inspekcji wielowarstwowych struktur LTCC pod kątem defektów.

Zdjęcia rentgenowskie struktur wykonała firma Nikon Metris (Leuven, Belgia).

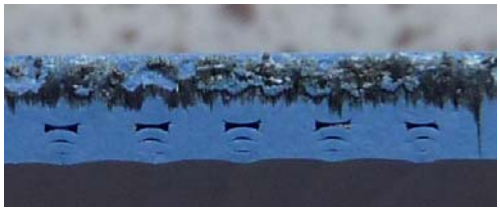
Struktury mikrofluidyczne wykonane w ceramice LTCC

Na potrzeby konstruowania urządzeń mikrofluidycznych opracowywana jest technologia wykonywania kanałów w ceramice LTCC. Zaprojektowano strukturę składającą się z pięciu równoległych kanałów o szerokości 1 mm i wysokości 0,5 mm (trzy warstwy folii). Na rys. 19 pokazano pojedynczą folię z wyciętymi kanałami.



Rys. 19. Folia z wyciętymi kanałami

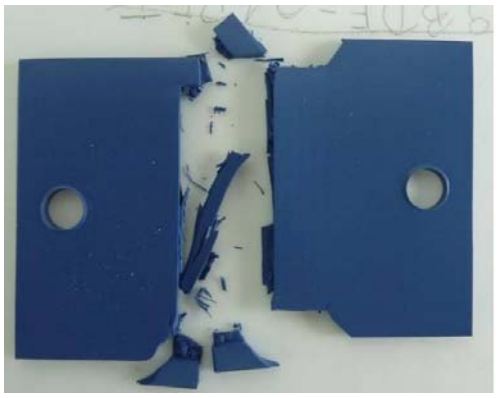
Zaprojektowana struktura ma służyć do chłodzenia rezystorów zagrzebanych i powierzchniowych oraz elementów aktywnych montowanych powierzchniowo. Podczas pierwszych prób wykonania struktury ujawniły się problemy: Delaminacja foli pod kanałami i zapadanie się kana- łów. Mimo to kanały były drożne. Na rys. 20. pokazano przekrój przez wypaloną strukturę.



Rys. 20. Przekrój przez wypaloną strukturę

Przyjęto następujące rozwiązania problemów: wieloetapowy proces laminacji oraz wypełnianie kanałów związkami, które ulegną spaleniu podczas wypalania struktury. Jako materiały do wypełnienia kanałów zastosowano żywicę epoksydową, pastę węglową, silikon i grafit. Następnie została wykonana próba spalenia tych materiałów w odpowiednim profilu. Pasta węglowa po wypaleniu pozostawiła dużo resztek, które mogłyby doprowadzić do zatkania kanałów. Wypalony silikon również zostawiał wiele resztek, dodatkowo były one spieczone i sztywne. Żywica epoksydowa i grafit zostawiały niewiele resztek.

Kolejnym krokiem było wykonanie struktur z kanałami wypełnionymi żywicą i grafitem. Struktura z kanałami wypełnionymi żywicą uległa zniszczeniu podczas wypalania (rys. 21). Prawdopodobną przyczyną zniszczenia struktury były problemy z dokładną aplikacją żywicy, tak aby wypełniała tylko kanały.



Rys. 21. Zniszczona struktura

Kanały w drugiej strukturze były wypełnione grafitem w postaci wkładów ołówkowych o średnicy 0,5 mm. W tym przypadku struktura wypaliła się prawidłowo, a kanały były drożne.

Inna zaproponowana struktura składa się z kanałów wykonanych w LTCC oraz płytki z ceramiki AlN, która charak-

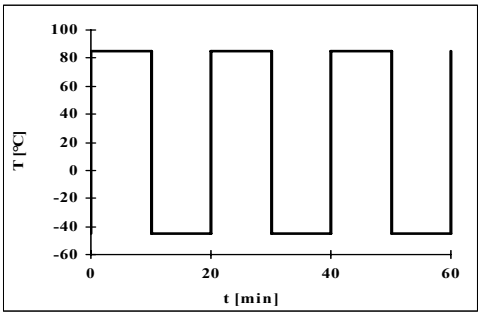
teryzuje się dużą przewodnością cieplną. W dalszych planach przewidziane jest wykorzystanie alkoholu etylowego do wypełniania kanałów oraz opracowanie systemu do aplikowania materiałów.

2.4. Badania procesów degradacji połączeń lutowanych stopami bezołowiowymi

Prowadzono badania nad rozwojem formacji wiskersów występujących na próbkach pokrytych różnego rodzaju stopami lutowniczymi o dużej zawartości cyny: Sn_{100}, $Sn_{99}Cu_1$, $Sn_{97}Cu_3$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ oraz $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$. Stopy były poddane działaniu szoków termicznych i długotrwałej wilgoci o stopniach obostrzenia zgodnych z wymaganiami normy Jedec JESD22A121.01. Wykonano także badania zjawiska zarazy cynowej.

Badania występowania zjawiska wiskersów.
Przygotowanie próbek do badań

W celu oszacowania ryzyka wystąpienia wiskersów w zależności od składu stopu lutowniczego przygotowano próbki w klasycznej technologii wykonywania płytek drukowanych z wykorzystaniem warstwy miedzi o grubości 32 μm na podłożu szklano-epoksydowym o grubości 1,5 mm. Część próbek pokryto metodą chemiczną warstwą Au na podwarstwie Ni w obecności aktywatora Pd. W celu uzyskania warstwy Ni o grubości mieszczącej się w zakresie od 4 do 6 μm użyto metody bezprądowej polegającej na zanurzeniu próbek w roztworze Ni o średniej zawartości fosforu. Następnie próbki były płukane w dejonizowanej wodzie i zanurzone w kąpieli Au. Uzyskana w ten sposób warstwa Au miała grubość ok. 0,05 μm. W końcu tak przygotowane próbki zostały pokryte przy użyciu lutownicy następującymi stopami o wysokiej zawartości cyny: Sn_{100}, $Sn_{99}Cu_1$, $Sn_{97}Cu_3$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ oraz $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$. Dodatkowo część próbek z wykorzystaniem stopów $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ oraz $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$ wykonano z pominięciem powłoki Ni/Au.



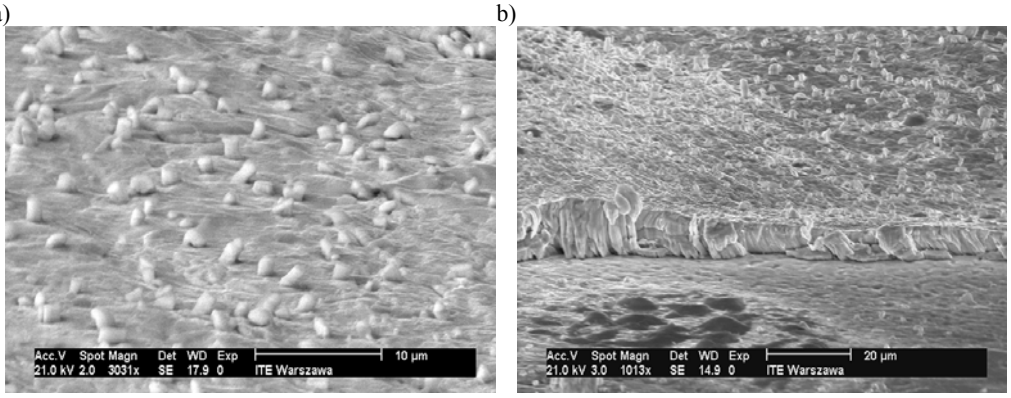
Rys. 22. Profil temperaturowy komory szoków termicznych

Grubości warstw wykonanych stopami lutowniczymi zawierały się w zakresie od 10 μm do 20 μm. Część próbek poddano narażeniu (komora VÖTSCH) na 1500 szoków termicznych w zakresie –45°C ÷ ÷ +85°C przy czasie trwania szoku wynoszącym 20 min. (rys. 22). Czas przejścia windy między komorą zimna a komorą ciepła wynosił tylko 5 s. Zdjęcia SEM wykonano przy wykorzystaniu mikroskopu elektronowego Philips XL30.

Wyniki badań próbek poddanych działaniu szoków termicznych

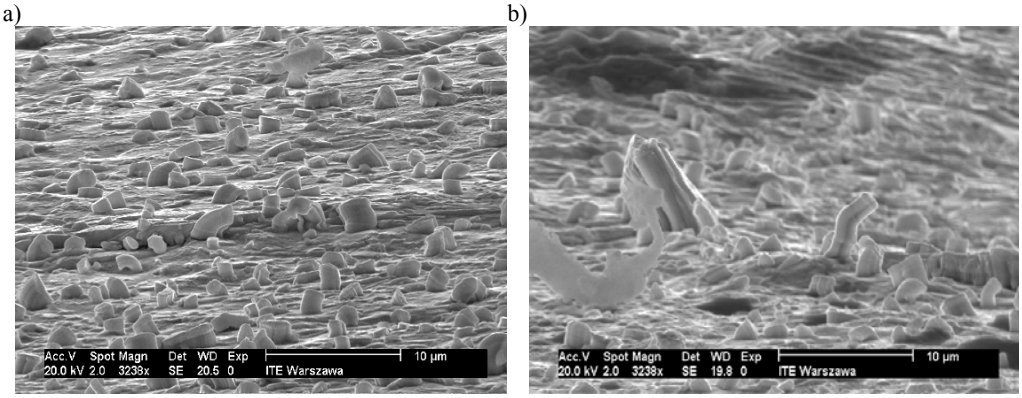
Na wszystkich próbkach ze stopami lutowniczymi naniesionymi na powłokach typu Ni/Au, które były poddane działaniu 1500 szoków termicznych zaobserwowano występowanie wiskersów lub form wiskersopodobnych (rys. 23–25, tab. 1).

a) b)



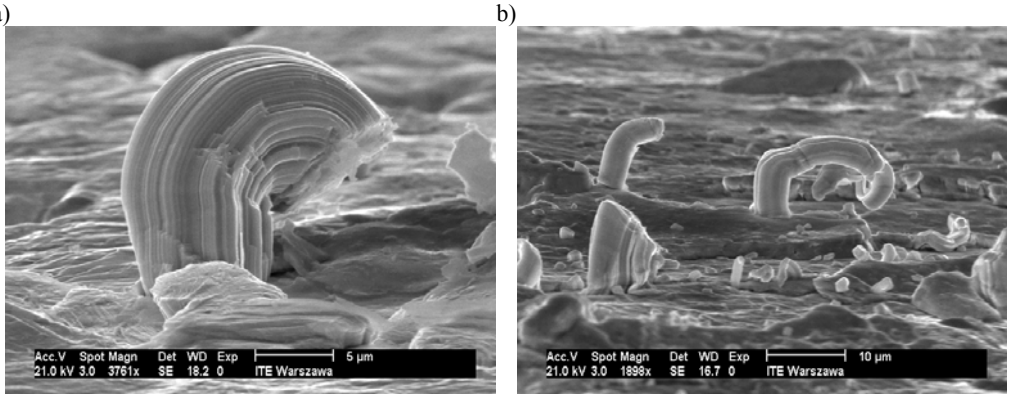
Rys. 23. Zdjęcia SEM powierzchni próbki $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ (a) i $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ (b) na podwarstwie Ni/Au obrazujące gęstość wiskersów po 1500 szoków termicznych w zakresie– 45°C ÷ +85°C

a) b)



Rys. 24.: Zdjęcia SEM różnych obszarów (a) i (b) powierzchni próbki $Sn_{99}Cu_1$ na podwarstwie Ni/Au po 1500 szoków termicznych w zakresie – 45°C ÷ +85 °C

a) b)



Rys. 25. Zdjęcia SEM powierzchni próbek $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonych na warstwę Cu (a) oraz Ni/Au (b) po 1500 szoków termicznych w zakresie – 45°C ÷ +85 °C

Tabela 1. Wyniki badań powierzchni stopów z podwarstwą Ni/Au			
Rodzaj stopu	Maksymalna długość wiskersów [μm]	Średnia długość wiskersów [μm]	Przeciętna średnica wiskersów [μm]
Sn_{100}	3,0	1,9	3,30
$Sn_{99}Cu_1$	3,4	1,8	1,7
$Sn_{97}Cu_3$	24,0	12,0	9,8
$Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$*	15,0	NA**	5,0
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$	2,1	1,7	10,0
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$	9,0	1,7	10,5
*Wykryto tylko pojedyncze wiskersy, ** NA – niedostępna			

Średnia długość wiskersów wynosiła ok. 2 μm, a ich średnice mieściły się przeciętnie w przedziale od 3 do 10 μm. Najdłuższy wiskers, który zaobserwowano na powierzchni pokrytej stopem $Sn_{97}Cu_3$, miał długość ok. 24 μm.

Wszystkie zaobserwowane wiskersy charakteryzowały się kształtem bryłkowym, nie stwierdzono obecności wiskersów igłowych i pagórkowatych. Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Kao i innych wiskersy były wyciskane z objętości kilku ziaren, nie zaś z ich granic. Największą gęstość wiskersów zaobserwowano na powierzchniach próbek pokrytych stopami $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ oraz $Sn_{99}Cu_1$ (rys. 24). W przypadku stopu $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$ znaleziono wyłącznie pojedyncze ich egzemplarze. Wiskersy o największych średnicach występowały na powierzchni stopów $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ i $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$ (te same próbki jak w przypadku gęstości) oraz $Sn_{97}Cu_3$. Powiększenie procentowej zawartości miedzi w stopie, jak to miało miejsce dla $Sn_{97}Cu_3$, spowodowało radykalny wzrost długości (tab. 1), powodując wzrost ryzyka uszkodzenia układu elektronicznego wskutek zwarć mię- dzy spoinami lutowniczymi.

W przypadku próbek, w których stopy lutownicze były nakładane wprost na miedź (bez pokrycia Ni/Au), średnia długość wiskersów bryłkowych zawierała się w zakresie od 12 do 15 μm, przy czym najdłuższy z nich osiągnął 19 μm (tab. 2). Średnice wiskersów zawierały się przeciętnie w zakresie 11 ÷ 12 μm.

Ogólnie biorąc, wiskersy rosły pionowo i znaleziono tylko niewielką ilość form pełzających. Część wiskersów na powierzchni $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ (dla obydwu wersji próbek, tj. z podwarstwą Ni/Au i bez niej) charakteryzowały się kształtami zakrzywionymi (rys. 24 i 25). Formacje zaobserwowane na powierzchni stopu $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$ (dla obydwu wersji próbek, tj. z podwarstwą Ni/Au i bez niej) wznosiły się prosto w kierunku pionowym, niemniej jednak część z nich miała formę ślimakową z tendencją do pełzania.

Tabela 2. Wyniki badań powierzchni stopów z podwarstwą Cu			
Rodzaj stopu	Maksymalna długość wiskersów [μm]	Średnia długość wiskersów [μm]	Przeciętna średnica wiskersów [μm]
$Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$	19,0	15,3	12,9
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$*	17,0	NA**	NA**
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$	19,0	12,3***	11,4
*Wykryto tylko pojedyncze wiskersy, **NA – niedostępne, *** Z względu na skręcony kształt wielu wiskersów została zmierzona ich długość osiowa.			

Uzyskane wyniki wskazują, że nie znaleziono dowodu na istotny wpływ dodatku Ni do stopu lutowniczego na długość wiskersów. Z drugiej jednak strony obecność podwarstwy Ni/Au w sposób ewidentny ograniczyła długość wiskersów, chociaż ich gęstość była stosunkowo duża (rys. 24). Zaobserwowany mniejszy zakres wzrostu długości wiskersów na powierzchni stopów lutowniczych z podwarstwą Ni/Ag (tab. 1) może być wyjaśniony redukcją naprężeń ściskających w warstwie Sn. W próbkach, w których użyto stopu o dużej zawartości cyny z dodatkami Ag i Cu, nałożone na podwarstwę Ni/Au, Sn dyfundowało do warstwy Ni (w przeciwieństwie do stopów nałożonych wprost na miedź, gdzie atomy Cu dyfundowały do warstwy Sn). Sn dyfunduje do Ni w dużo większym stopniu niż Ni do Sn. Efekt ten skutkuje powstaniem naprężeń rozciągających w dolnej części warstwy Sn. Równocześnie stres temperaturowy powoduje intensyfikację wzrostu faz międzymetalicznych (IMCs) Cu-Ni-Sn. Fazy międzymetaliczne Cu-Ni-Sn tworzą się wewnątrz warstwy Ni, a nie – jak to ma miejsce w przypadku par Cu/Sn – wewnątrz warstwy Sn. Dodatek Ag nie bierze udziału w powstawaniu reakcji Cu-Ni-Sn. W przeciwieństwie do tego dodatek Ni znacząco zmienia fazy międzymetaliczne. W przypadku stopu SnAgCu fazą międzymetaliczną jest $(Cu,Ni)_6Sn_5$, podczas gdy prawie wszystkie fazy są to fazy typu $(Ni,Cu)_3Sn_4$, a tylko niewielka ich ilość jest typu $(Cu,Ni)_6Sn_5$. Każda z tych faz charakteryzuje się inną średnicą. Średnice $(Cu,Ni)_6Sn_5$ oraz $(Ni,Cu)_3Sn_4$ wynoszą odpowiednio 0,512 i 0,475 μm. To oznacza, że dodatek Ni zmienia strukturę faz międzymetalicznych i redukuje rozmiar ich ziaren. Mniejszy rozmiar przeciętnych ziaren może skutkować zmniejszeniem poziomu naprężeń ściskających i w efekcie mniejszą podatnością na formowanie wiskersów. Efekt ten wyjaśnia powód zaobserwowania w czasie eksperymentu zmniejszenia poziomu wzrostu wiskersów na powierzchni stopów nałożonych na podwarstwę Ni/Au w stosunku do analogicznych nałożonych na warstwę Cu. Strefa luk Kirkendalla, która jest przedstawiana jako efekt nierównych szybkości dyfuzji atomów poprzez granicę pary materiałów, występuje wewnątrz warstwy Sn. Zjawisko to zapobiega wzrostowi naprężeń ściskających w warstwie Sn. Duża koncentracja luk była obserwowana w zewnętrznym obszarze występowania fazy $(Cu,Ni)_6Sn_5$. Obecność luk w warstwie Sn daje możliwość relaksacji naprężeń i w efekcie ograniczenia wzrostu wiskersów. Znany jest również fakt, że fazy mię-

dzymetaliczne Ni/Sn rosną wolniej niż fazy Cu/Sn, co tłumaczy zjawisko mniejszego zakresu wzrostu wiskersów na powierzchniach stopów jednocześnie mających w swym składzie dodatek Ni oraz umiejscowionych na podwarstwie Ni/Au. Jednakże jak wynika z przedstawionych rezultatów badań, rozwój formacji wiskersów na powierzchniach stopów o wysokiej zawartości cyny z podwarstwą Ni/Au został ograniczony, ale nie całkowicie powstrzymany. Z faktu tego można również wysnuć wniosek, że istotnym czynnikiem Generującym powstawanie wiskersów pod wpływem szoków termicznych jest np. różnica współczynników rozszerzalności temperaturowej pomiędzy warstwami próbek, a nie wyłącznie wpływ obecności Ni na formowanie faz międzymetalicznych.

Długości wiskersów powstałych w wyniku narażania próbek szokami termicznymi, zaobserwowanych na powierzchniach stopów o dużej zawartości cyny naniesionych na podwarstwie Ni/Au, w przeważającej większości nie przekraczały kilku mikronów. Pewnym wyjątkiem był tutaj stop $Sn_{97}Cu_3$, na powierzchni którego wykryto wiskersy o długości ok. 25μm.

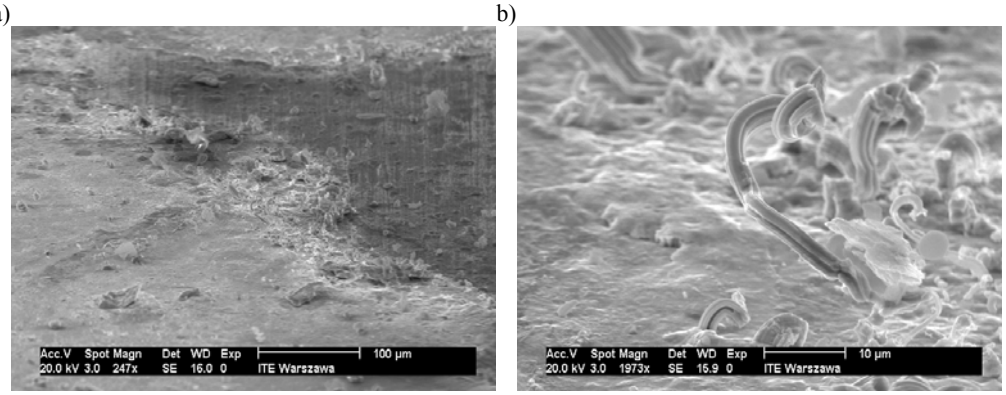
Trzeba jednak powiedzieć, że i tak wszystkie badane próbki wypełniły z zapasem wymagania normy JESD201 w zakresie dopuszczalnej maksymalnej długości wiskersów dla klasy drugiej ocenianego sprzętu elektronicznego, tj. aplikacji przemysłowych o charakterze krytycznym, jak np. sprzęt telekomunikacyjny, serwery, przemysł samochodowy itp. W tej klasie, praktyczne najwyższej, w której dopuszczalne jest jeszcze stosowanie lutów bezołowiowych, maksymalna długość wiskersów nie może przekraczać 45 μm po próbie szoków termicznych oraz 40 μm po innych narażeniach.

Dodatkowo z przeprowadzonych badań można wyciągnąć wniosek, że zjawisko wzrostu wiskersów zachodzi również mimo obecności w stopach zarówno dodatku Ni, jak i obecności podwarstwy Ni/Au. Wiskersy o względnie dużej długości rzędu 20 μm (tab. 2) zostały zaobserwowane na powierzchniach stopów $Sn_{99,3}Cu_{0,7}AgNiGe$, $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ oraz $Sn_{99}Ag_{0,3}Cu_{0,7}NiGe$ nałożonych bezpośrednio na warstwę Cu, co pokazuje, że stosowanie samego dodatku stopowego Ni bez podwarstwy Ni/Au jest mniej efektywne w zakresie zapobiegania wzrostowi wiskersów. Jest zatem widoczne, że najkorzystniejsza, ze względu na ograniczanie rozwoju wiskersów, obecność cząsteczek Ni w stopie lutowniczym jest wtedy, gdy pochodzą one z dwóch źródeł: dodatku stopowego oraz podwarstwy.

Wyniki badań próbek poddanych długotrwałemu działaniu wilgoci

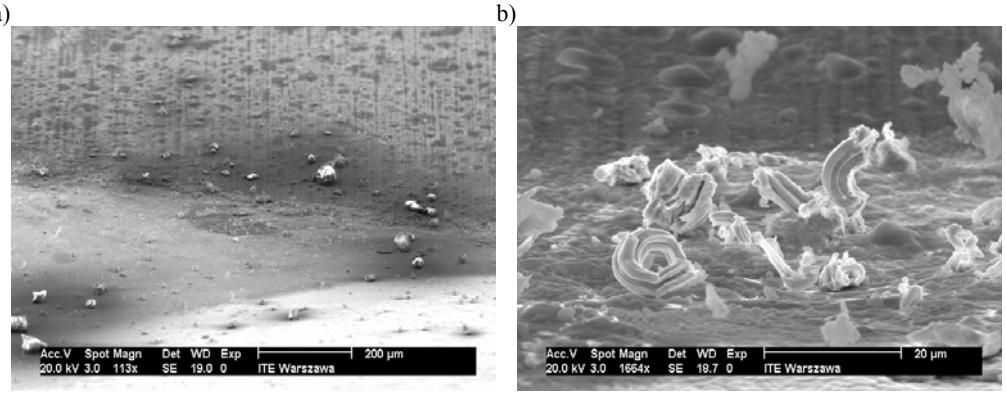
Część próbek o składach stopów lutowniczych zgodnych z tab. 1 została poddana długotrwałemu działaniu wilgotnego gorąca stałego o stopniu obostrzenia zgodnym z wymaganiami normy Jedec JESD22A121.01, tj. w temperaturze otoczenia 60±5°C, wilgotności względnej RH 87 +3/–2% oraz czasie narażania 4000 h. Wyniki badań SEM próbki stopu o składzie $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonego na podwarstwie Ni/Au pokazano na rys. 26–28.

a) b)



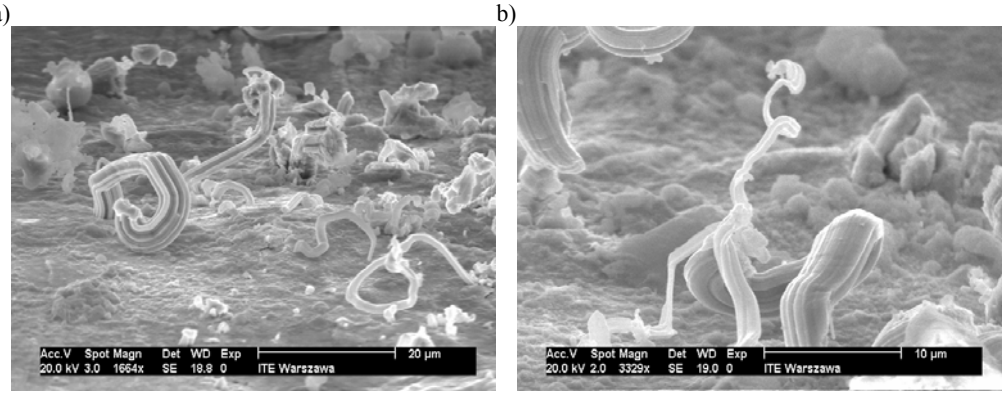
Rys. 26. Zdjęcia SEM powierzchni próbek $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonych na Ni/Au po działaniu długotrwałej wilgoci (60°C/87%RH, 4000 h): a) widok ogólny, w środku widoczne wgłębienie w powierzchni stopu, b) zbliżenie wgłębienia, widoczne wiskersy

a) b)



Rys. 27: Zdjęcia SEM powierzchni próbek $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonych na Ni/Au po działaniu długotrwałej wilgoci (60°C/87%RH, 4000 h): a) widok ogólny: granica lutu Ni/Au (góra) – stop lutowniczy (dół), b) zbliżenie granicy, widoczne liczne wiskersy i zanieczyszczenia

a) b)



Rys. 28. Zdjęcia SEM powierzchni próbek $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonych na Ni/Au po działaniu długotrwałej wilgoci (60°C/87%RH, 4000 h): a), b) zbliżenia wzdłuż granicy Ni/Au – stop lutowniczy, widoczne liczne wiskersy i zanieczyszczenia.

Na rys. 26a widoczne jest zagłębienie w powierzchni lutu, w którym została znaleziona większa formacja wiskersów (jej fragment pokazano na rys. 26b).

Innym znalezionym obszarem o dużej gęstości wiskersów była granica stopu lutowniczego i podwarstwy Ni/Au (rys. 27b). Na rys. 27b oraz 28a i b pokazano formacje wiskersów występujące wzdłuż tej granicy. Ogólnie biorąc, na zdjęciach widać bardzo liczne wiskersy o bardzo zróżnicowanych formach. Przeważają wiskersy zakrzywione i ślimakowe z tendencją do pełzania o stosunkowo niewielkich średnicach w granicach 1 ÷ 5 μm. Skutkiem tego jest duża różnica między długością osiową wiskersów a ich całkowitą długością, która w pewnych przypadkach osiąga wielkość nawet 30 ÷ 40 μm. Według normy JESD22A121.01 całkowita długość wiskersa jest sumą wszystkich długości odcinków składowych począwszy od powierzchni powłoki do jego końca, natomiast długość osiowa wiskersa jest definiowana jako promień okręgu opisanego z punktu jego „wyrastania" do najbardziej oddalonego miejsca jego występowania. W tab. 3 zestawiono podstawowe parametry zaobserwowanych wiskersów.

Tabela 3. Wyniki badań powierzchni stopu po narażeniu na wilgotne gorąco stałe

Rodzaj stopu	Maksymalna długość wiskersów [μm]	Średnia długość wiskersów [μm]	Przeciętna średnica wiskersów [μm]
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$	25,0	15,0	3,0

Badania dotyczące występowania zjawiska zarazy cynowej

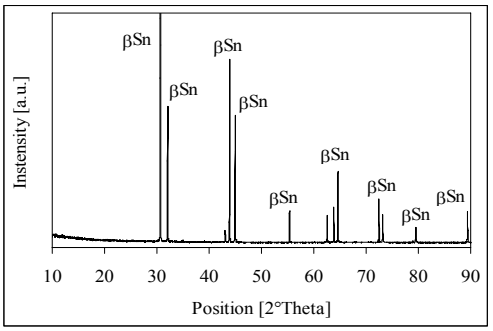
Źródła literaturowe wskazują na występowanie różnych czynników wpływających na rozwój zarazy cynowej w bezołowiowych stopach lutowniczych. Według niektórych z nich dodatek miedzi jest czynnikiem przyspieszającym, a dodatek srebra hamującym rozwój tego zjawiska. Większość źródeł podkreśla rolę nukleacji (zarodkowania) w procesie powstawania przemiany fazowej. Część autorów podkreśla rolę obróbki mechanicznej próbek wywołującej wzrost wewnętrznych naprężeń ściskających, co z kolei jest przyczyną przemiany. Inni z kolei uważają, że na rozwój zarazy cynowej działa hamująco każdy czynnik powodujący umocnienie metalu przez np. mechaniczną obróbkę na zimno, będące wynikiem malejącej wraz z odkształceniem zdolności przemieszczania się dyslokacji na skutek hamowania ich i blokowania przez inne dyslokacje,.

Z uwagi na fakt, że czas inkubacji zarazy może być bardzo długi, rzeczą niezwykle ważną jest oszacowanie ryzyka wystąpienia tego zjawiska, biorąc pod uwagę potencjalnie długi czas życia projektowanego sprzętu elektronicznego od 15 do 25 lat. Prowadzone poprzednio przez autorów badania wykazały obecność pęcherzy na próbkach wykonanych z czystej cyny przetrzymywanych przez okres 1000 h. Parametry pęcherzy mogły świadczyć o obecności zarazy.

W celu oceny możliwości występowania zjawiska zarazy cynowej zostały przygotowane próbki następujących stopów: SAC, $Sn_{99}Cu_1$ i $Sn_{98}Cu_2$. Część próbek została wykonana w formie metalowych wlewków, a pozostałe z wykorzystaniem tradycyjnej technologii płytek drukowanych, gdzie różne stopy były nakładane na

wytrawione w folii miedzianej pola lutownicze na podłożu szklano-epoksydowym. W celu ewentualnego przyspieszenia procesu powstawania zarazy cynowej część próbek wykonanych w formie wlewków zostało poddanych obróbce mechanicznej polegającej na ich prasowaniu i walcowaniu na zimno. W obu przypadkach zgniot wynosił ok. 70%. Wlewki były cięte na małe, kwadratowe próbki o powierzchni ok. 1 cm^2, a następnie poddane zgniataniu pod ciśnieniem 300 MPa. W przypadku próbek walcowanych na zimno wlewki były walcowane do grubości ok. 1 mm, a następnie cięte na kwadraty. Obróbka mechaniczna była przeprowadzana w temperaturze otoczenia. Wszystkie przygotowane próbki zostały poddane długotrwałym narażeniom na zimno w temperaturze –18°C. Po upływie odpowiednio siedmiu i siedemnastu miesięcy narażania dokonano kontroli wizualnej próbek i ich analizy rentgenowskiej XRD.

Po siedmiu miesiącach przetrzymywania próbek w ujemnej temperaturze w żadnej z nich nie zaobserwowano jednoznacznych objawów zarazy cynowej. Analiza rentgenowska wykonana w Katedrze Technologii Szkła i Powłok Amorficznych, AGH nie wykazała pików charakterystycznych dla fazy cyny α. Przykładowy dyfraktogram jest przedstawiony na rys. 29.



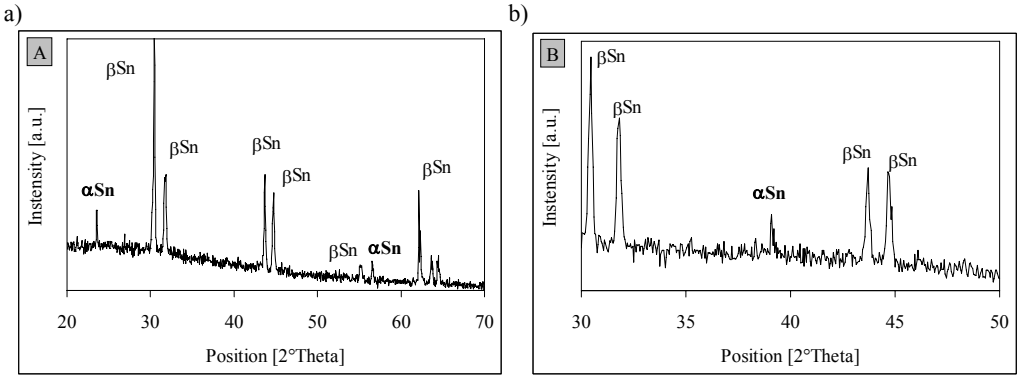
Rys. 29. Widmo rentgenowskie XRD próbki stopu $Sn_{99}Cu_1$ prasowanego na zimno po siedmiu miesiącach przetrzymywania w temperaturze –18°C

Dalsze narażanie prowadzone na tych samych próbkach w komorze zimna doprowadziło w efekcie do wykrycia po siedemnastu miesiącach śladów cyny α na powierzchni prasowanych na zimno i walcowanych na zimno wlewkach $Sn_{99}Cu_1$ oraz walcowanych na zimno wlewkach $Sn_{98}Cu_2$. Analiza rentgenowska tych próbek potwierdziła występowanie w nich fazy cyny α poprzez identyfikację pików przy 23° oraz 39° (rys. 30). Z uwagi na niewielką ilość tej fazy wykonano dodatkowy wolny skan ukazujący drugi z głównych pików pochodzących od cyny α – pik 39°.

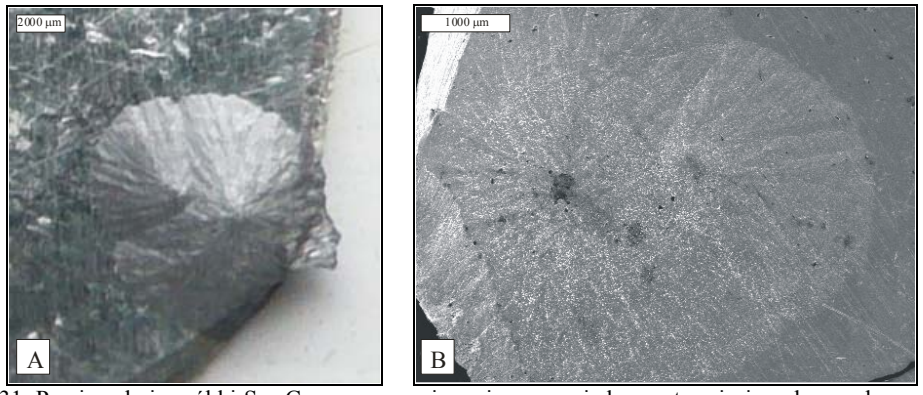
W tab. 4. zestawiono uzyskane wyniki badań nad występowaniem zarazy cynowej w różnego rodzaju stopach przy różnych czasach przetrzymywania w niskiej temperaturze.

Ogólnie można powiedzieć, że nie stwierdzono obecności śladów zarazy na próbkach wykonanych w klasycznej technologii PCB oraz na wlewkach wykonanych ze stopu SAC. W przypadku próbek prasowanych na zimno stwierdzono obecność cyny α na ich krawędziach. W próbce $Sn_{99}Cu_1$ powierzchnia, na której stwierdzono obecność cyny α, stanowiła ok. 6% powierzchni całej próbki. Jak pokazano na rys. 31, faza cyny α przybrała kształt pagórka "wyrastającego" z metalu podstawowego i była obecna wyłącznie na jednej jego stronie. Oznacza to, że

transformacja cyny α/β odbywała się poprzez nukleację (zarodkowanie). Podobne wyniki dotyczące transformacji α/β były opisane przez W. J. Plumbridge'a.



Rys. 30. Widmo rentgenowskie XRD próbki stopu $Sn_{99}Cu1$ prasowanego na zimno po siedemnastu miesiącach przetrzymywania w temperaturze –18°C: a) skanowanie szybkie, b) skanowanie wolne

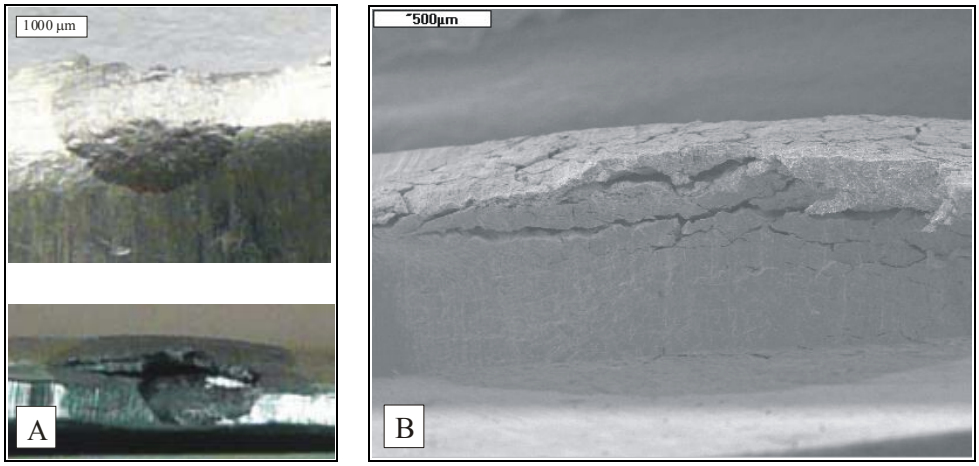


Rys. 31. Powierzchnia próbki $Sn_{99}Cu_1$ prasowanej na zimno po siedemnastu miesiącach przechowywania w temperaturze –18°C: a) fotografia, b) SEM

Tabela 4. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników badań				
Rodzaj próbki/temperatura kondycjonowania	Technologia PCB	Wlewki	Wlewki prasowane na zimno	Wlewki walcowane na zimno
SAC/–18°C	Brak śladów zarazy		Brak śladów zarazy	
$Sn_{99}Cu_1$/–18°C			Ślady zarazy (17 miesięcy)*	
$Sn_{98}Cu_2$/–18°C			Brak śladów zarazy	Ślady zarazy (17 miesięcy)*
*czas kondycjonowania po którym zauważono pierwsze ślady zarazy cynowej				

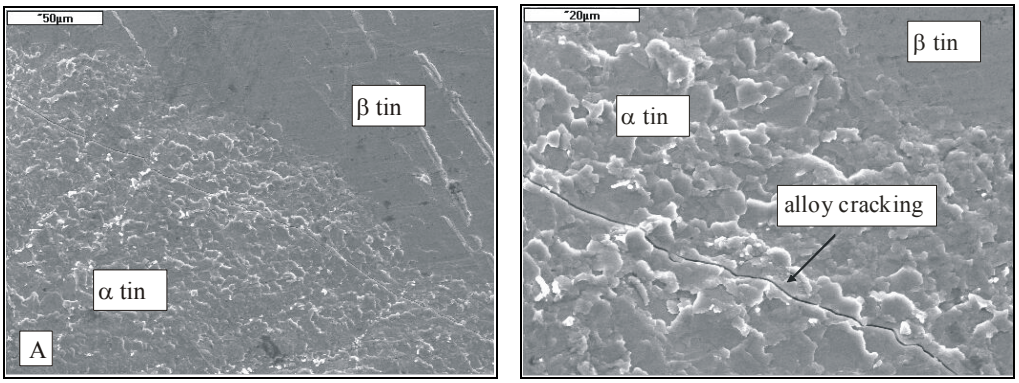
W przypadku próbek walcowanych na zimno cyna α została wykryta również na krawędziach próbek, ale obszar występowania nowej fazy obejmował cały przekrój poprzeczny próbki (rys. 32). Powierzchnie występowania fazy α wynosiły odpo-

wiednio 1,5% i 2% całkowitych powierzchni próbek $Sn_{99}Cu_1$ i $Sn_{98}Cu_2$. Joo i Takemoto opisują wzrost przemiany α/β wraz ze wzrostem stopnia zwalcowanie próbek $S_{n0,8}Cu$. Uważają oni, że energia wewnętrznych naprężeń wywołana mechanicznym naciskiem na próbki jest czynnikiem odpowiedzialnym za przemianę. Jest rzeczą znaną, że naprężenia w ściskanych próbkach są największe na ich krawędziach, co jest powodem rozwoju przemiany właśnie w tych obszarach.



Rys. 32. Przekrój poprzeczny próbki $Sn_{98}Cu_2$ walcowanej na zimno po siedemnastu miesiącach przechowywania w temperaturze −18°C: a) fotografia, b) SEM

Wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego obserwacje powierzchni próbki $Sn_{99}Cu_1$ pokazują odmienną morfologię ziaren cyny α w stosunku do cyny β (rys. 33a). Szczegółowe obserwacje wykazały obecność długich pęknięć wzdłuż obszaru występowania cyny α (rys. 33b). Stopień przemiany cyny α/β obserwowany w próbkach walcowanych na zimno był wyższy dla stopu $Sn_{98}Cu_2$. Wielokrotne pęknięcia w przekroju poprzecznym próbki $Sn_{98}Cu_2$ zostały pokazane na rys. 32b. W przypadku próbki $Sn_{99}Cu_1$ zaobserwowano tylko pojedyncze pęknięcie. Fakty te mogą świadczyć o przyspieszającym wpływie dodatku miedzi na proces przemiany cyny α/β.



Rys. 33. Obrazy SEM powierzchni próbki $Sn_{99}Cu_1$ prasowanej na zimno po siedemnastu miesiącach przechowywania w temperaturze −18°C: a) granica faz cyny α/β, b) pęknięcia wzdłuż cyny α

W tym stadium badań nie zaobserwowano występowania cyny α w formie szarego proszku, a więc nie stwierdzono całkowitej dezintegracji badanych stopów lutowniczych. Według klasyfikacji podanej przez W. J. Plumbridge'a osiągnięty stan przemiany należy zaklasyfikować do Kategorii 3 opisanej jako „Izolowane narośle". Dalsze narażanie próbek w niskiej temperaturze prawdopodobnie prowadzić będzie do uzyskania całkowitej przemiany α/β i całkowitej dezintegracji połączeń lutowniczych (Kategoria 6). Niemniej jednak obecność pojedynczych i wielokrotnych pęknięć w obszarach występowania fazy α ma istotny wpływ na osłabienie i obniżenie niezawodności połączenia lutowniczego wykonanego określonym stopem.

Wnioski

Uzyskane wyniki badań dotyczące występowania wiskersów na próbkach pokrytych różnego rodzaju stopami lutowniczymi poddanych działaniu 1500 szoków termicznych w zakresie – 45°C ÷ +85 °C w zestawieniu z danymi literaturowymi prowadzą do następujących wniosków szczegółowych.

- Wszystkie badane materiały były w mniejszym lub większym stopniu podatne na tworzenie się formacji wiskersów, ale ich długość w żadnym przypadku nie przekroczyła dopuszczalnych wartości określonych w normie JESD201.
- Wszystkie zaobserwowane wiskersy charakteryzowały się kształtami bryłkowymi, co oznacza, że wiskersy były wyciskane z całej objętości ziaren. Nie stwierdzono obecności form igłowych i pagórkowatych.
- Większość wiskersów wyrastała prosto w kierunku pionowym, niektóre z nich miały tendencję do zakrzywiania się i pełzania.
- Obecność Ni w stopach o wysokiej zawartości cyny zmniejsza zakres wzrostu wiskersów, przy czym korzystniejsze jest, by był on dostarczany z dwóch źródeł, tj. podwarstwy Ni oraz dodatku stopowego Ni bez obecności podwarstwy Ni/Au ograniczającej działanie dodatku stopowego Ni na wzrost Jednoczesne występowanie zarówno dodatku stopowego Ni, jak i podwarstwy Ni/Au nie zapobiegło w sposób całkowity rozwojowi formacji wiskersów, lecz w obecności podwarstwy Ni/Au były one wyraźnie mniejsze w porównaniu do stanu, gdy stopy lutownicze nakładane były bezpośrednio na warstwę Cu.

Uzyskane wyniki badań, dotyczące występowania wiskersów na próbkach pokrytych stopem lutowniczym $Sn_{99,3}Cu_{0,7}Ni$ nałożonych na podwarstwie Ni/Au i poddanych długotrwałemu działaniu wilgoci o następującym stopniu obostrzenia: temperaturze 60±5°C, wilgotność względna RH 87 +3/-2%, narażania 4000 h, prowadzą do następujących wniosków szczegółowych.

- Zaobserwowano bardzo liczne wiskersy o zróżnicowanych formach, przy czym przeważały formy zakrzywione i ślimakowe z tendencją do pełzania o stosunkowo niewielkich średnicach w granicach 1 ÷ 5 μm, skutkiem czego była duża różnica między długością wiskersów a ich całkowitą długością, która w pewnych przypadkach osiągała wielkość nawet 30 ÷ 40 μm.

- Długość wiskersów była porównywalna lub niekiedy nawet większa niż w przypadku analogicznie przygotowanych próbek poddanych narażaniu szokami termicznymi.
- Zaobserwowano skupiska wiskersów w obszarach występowania defektów powierzchni stopu (zagłębienia, krawędzie)

Uzyskane wyniki badań dotyczące występowania zjawiska zarazy cynowej w zestawieniu z danymi literaturowymi prowadzą do następujących wniosków szczegółowych.

- Zaobserwowano ogniska zarazy cynowej w próbkach stopów lutowniczych o składach $Sn_{99}Cu_1$ prasowanych i walcowanych na zimno po ich przetrzymywaniu w temperaturze –18°C przez okres siedemnastu miesięcy.
- Nie zaobserwowano śladów zarazy cynowej w próbkach wykonanych w tradycyjnej technologii wykonywania płytek drukowanych (PCB) oraz z czystej cyny i analogicznie narażanych, co może świadczyć o akcelerującej roli dodatku Cu w procesie inkubacji przemiany fazowej.
- Zaraza cynowa jest realnym zagrożeniem dla niezawodności spoin lutowniczych i w pewnych warunkach może prowadzić do ich całkowitej destrukcji.

2.5. Rozwiązania układowe i konstrukcja układów dla zastosowań w instalacjach fotowoltaicznych, elektronice medycznej, systemach zasilających, pomiarowych ostrzegawczych i informacyjnych

Podjęto opracowanie komercyjnej wersji regulatora ładowania akumulatora, wykorzystującego zasadę poszukiwania punktu mocy maksymalnej (MPPT), przeznaczonego dla autonomicznych systemów fotowoltaicznych. Projekt realizowano w trzech etapach.

W pierwszym etapie pt. ”Projekt rozwiązania układowego z implementacją dwóch algorytmów MPPT, wykonanie jego modelu oraz stanowiska badawczego” wykonano pięć modeli zaprojektowanych wcześniej regulatorów. Modelom nadano oznaczenia RSS15 i RSS16 wersje 1-5.

Wykonano również zaprojektowane wcześniej stanowisko badawcze wykorzystujące symulator modułów fotowoltaicznych typu E 4350A, oprogramowanie Solar Design Studio v.6.0 , pięć mierników cyfrowych oraz system przełączania.

W drugim etapie pt. ”Opracowanie oprogramowania dla regulatora” opracowano stosowne oprogramowanie napisane w języku C dla mikrokomputerów AVR. Krytyczne czasowo wstawki napisano w assemblerze. W mikrokomputerze zaimplementowano następujące algorytmy:

- algorytm wyszukiwania punktu mocy maksymalnej poprzez maksymalizację prądu wyjściowego albo algorytm wyszukiwania punktu mocy maksymalnej oparty na pomiarze napięcia nieobciążonego modułu fotowoltaicznego,
- trójfazowy algorytm ładowania akumulatora (kwasowego albo żelowego).

Regulator wyposażono w łącze szeregowe RS485 z separacją galwaniczną. Zastosowano w nim protokół MODBUS. Dzięki temu regulator może być połączony z komputerem PC albo z dowolnym innym komputerem sterującym. W ramach projektu napisano na komputer PC oprogramowanie umożliwiające:

- monitorowanie stanu regulatora oraz obserwację i ewentualną archiwizację wszystkich parametrów mierzonych przez regulator,
- wykonanie dowolnych eksperymentów poprzez ręczne sterowanie przetwornicą step-down/step-up,
- cechowanie pomiarów napięcia, prądu i temperatury wraz z zapisem parametrów cechowania w pamięci EEPROM mikrokomputera (dzięki temu można było wyeliminować zawodne elementy, jakimi są potencjometry, a jednocześnie uzyskać dokładność pomiarów poniżej 0,5%).

Dzięki protokołowi MODBUS regulator może być także zastosowany w skomplikowanych systemach zarządzania energią albo systemach "Inteligentnego Domu".

Rys. 34. Prototypy regulatorów typu RSS-15 i RSS-16

Stan regulatora zapamiętywany jest w pamięci EEPROM mikrokomputera, co sprawia, że może on pracować jako niezależne urządzenie fotowoltaiczne albo sterowana zewnętrznie przetwornica step-down/step-up.

W trzecim etapie pt. ”Wykonanie prototypów regulatora i przeprowadzenie badań eksploatacyjnych oraz symulacyjnych na specjalistycznym stanowisku badawczym” na bazie wcześniej opracowanych modeli wykonano dwie wersje prototypów różniące się rodzajem zastosowanej przetwornicy oraz zakresem napięć wejściowych. Opracowana została Konstrukcja mechaniczna regulatora. Pototypy regulatorów są pokazane na rys. 34.

Parametry techniczne regulatorów

Parametry urządzenia są ustawialne. Dzięki temu można dostosować urządzenie do dowolnego zestawu: moduł PV-akumulator. W nawiasach podano napięcia dla akumulatora 24 V.

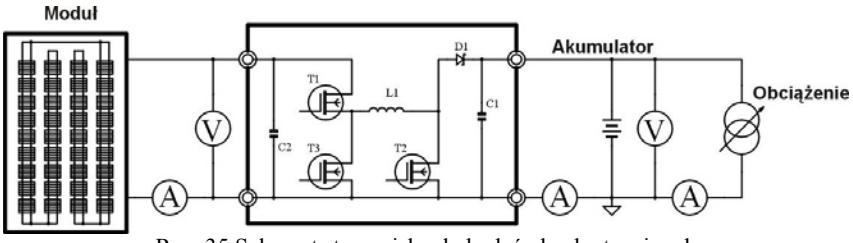
- maksymalny prąd obciążenia 10 A,
- maksymalny prąd ładowania 5 A,
- napięcie wejściowe RSS15 6 ÷ 35 V,
- napięcie wejściowe RSS16 20 ÷ 100 V (40 ÷ 100 V),
- napięcie rozpoznawania akumulatora 16 V,
- napięcie wyłączania obciążenia 11,2 V (22,4 V),
- napięcie "gazowania" 14,5 V (29 V),

- napięcie utrzymywane 13,7 ÷ 14,1 V (27,4V ÷ 28,2 V),
- współczynnik temperaturowy akumulatora 4 mV/deg,

Przeprowadzono badania symulacyjne na wykonanym wcześniej stanowisku badawczym:

- stałości utrzymania parametrów cechowania < 1%,
- sprawności znajdowania punktu mocy maksymalnej > 99%,
- sprawności przetwornicy step-up/step-down 73 ÷ 93% w zależności od różnicy napięć konwertowanych i prądu.

Przeprowadzono również badania eksploatacyjne, wykorzystując stanowisko badawcze, którego schemat pokazano na rys. 35.



Rys. 35.Schemat stanowiska do badań eksploatacyjnych

Badania eksploatacyjne prowadzono równocześnie dla regulatorów RSS15, RSS 16 w ciągu 500 h. Po każdych 100 h przeprowadzono badania symulacyjne mające na celu precyzyjną ocenę poprawności działania regulatorów i stałości ich parametrów w czasie. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono poprawność działania prototypów regulatorów.

2.6. Modele, prototypy i wdrożenia

Modele

- folia ceramiczna RK-1 przeznaczona do wytwarzania w technologii LTCC kondensatorów ceramicznych typu MLCC,
- kondensator wielowarstwowy typu MLC z folii RK-1,
- folia ceramiczna BK-1 przeznaczona do wytwarzania w technologii LTCC bezołowiowych kondensatorów ceramicznych typu MLC,
- folia ceramiczna BK-2 przeznaczona do wytwarzania w technologii LTCC bezołowiowych kondensatorów ceramicznych typu MLCC,
- folia ceramiczna BK-3 przeznaczona do wytwarzania w technologii LTCC bezołowiowych kondensatorów ceramicznych typu MLCC,
- regulatory MPPT typ RSS15 i RSS 16, pięć wersji układowych.

Prototypy

- regulator MPPT typ RSS15 ver.5,
- regulator MPPT z wejściem wysokonapięciowym typ RSS 16,

- zasilacz do diod LED 24 V 350 mA,
- zasilacz do diod LED 24 V 700 mA,
- zasilacz do diod LED 24 V 0 – 250 mA DIMM,
- zasilacz do diod LED 24 V 0 – 700 mA DIMM,
- zasilacz do diod LED 24 V 350 mA DIMM PWM,
- zasilacz do diod LED 24 V 700 mA DIMM PWM,
- matryca do doświetlania roślin WARM WHITE,
- matryca do doświetlania roślin BLUE & WHITEMatryca do doświetlania roślin RGB,
- komora do doświetlania roślin Bolarus & LED.

3. Współpraca międzynarodowa

Zakład uzyskał finansowanie NCBiR dla zadania: „Opracowanie nowych materiałów dielektrycznych o wysokiej przenikalności elektrycznej oraz multiferroicznych i ich zastosowanie w technologii LTCC" realizowanego w ramach Projektu Eureka pt. "New Generation of 3D Integrated Passive Components and Microsystems in LTCC Technology" („Nowa generacja trójwymiarowych zintegrowanych elementów biernych i mikrosystemów w technologii LTCC") E!4570-IPCTECH.

Podjęto współpracę z UPB-CETTI w Bukareszcie w zakresie badań elementów wytworzonych technologią LTCC.

Zakład aktywnie uczestniczy w działalności Stowarzyszenia Elektroniki Organicznej (OEA). Pracownicy Zakładu biorą udział w kwartalnych spotkaniach Stowarzyszenia oraz w pracach grup roboczych ds. normalizacji organicznych elementów półprzewodnikowych i opracowywania czujników organicznych.

4. Usługi naukowo-badawcze i produkcja małoseryjna

Za zrealizowane usługi badawcze, laboratoryjne badania wyrobów, produkcję małoseryjną z tytułu kontynuowania wdrożeń uzyskano łącznie przychód w wysokości 494 092 PLN.

Sprzedano produkcję małoseryjną (systemy zasilania awaryjnego MSZ, regulatory ładowania dla systemów fotowoltaicznych, inwertery DC/AC) za kwotę 241 020 PLN.

Za laboratoryjne usługi badawcze, obejmujące badania instalacji elektrycznych, badania podzespołów na zgodność z normami europejskimi, oraz za badania kompatybilności elektromagnetycznej uzyskano przychód w wysokości 17 331 PLN.

Opracowano modele i prototypy oraz zrealizowano usługi badawcze w zakresie inżynierii materiałowej i uzyskano przychody w wysokości 16 219 PLN.

Za produkcję małoseryjną, realizowaną jako kontynuację wdrożeń technologii montażu powierzchniowego, oraz wdrożenie technologii wytwarzania grzejników na podłożach elastycznych uzyskano przychód w wysokości 219 522 PLN.

5. Działalność edukacyjna

Dla studentów Wydziału Elektrotechniki, Automatyki , Informatyki i Elektroniki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prowadzone są zajęcia laboratoryjne w zakresie technologii warstw grubych, technologii montażu powierzchniowego, systemów fotowoltaicznych, technologii LTCC. Pracownicy naukowi zakładu prowadzą dla studentów Akademii Górniczo-Hutniczej, Politechniki Łódzkiej, Śląskiej, Krakowskiej i Warszawskiej praktyki wakacyjne, zajęcia laboratoryjne, Konsultują prace magisterskie. Dla uczniów szkół średnich prowadzone są praktyki oraz pokazy w dziedzinie technologii grubowarstwowej, techniki montażu powierzchniowego, fotowoltaiki i oświetlenia LED.

Publikacje'2009

[P1] BIEŃKOWSKI A., ZARASKA K., GUZDEK P., CIEŻ M., ZARASKA W.: FEM Simulation of LTCC Inductor. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 70–73.

[P2] CIEŻ M., PORADA Z., PTAK J.: Dielectric Characteristics of Thick Films Being Parts of Electroluminescent Structure. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 92–95.

[P3] GIL K., BUGAJSKI A., KURNIK M., ZARASKA W., THOR P.: Physiological and Morphological Effects of Long-Term Vagal Stimulation in Diet Induced Obesity in Rats. *J. Physiol. a. Pharmacol*. 2009 vol. 60 Supl. 2 s. 61–66.

[P4] GRZESIAK W., CIEŻ M., POCZĄTEK J., JAŚKIEWICZ M., PIETRUSIEWICZ P.: New Realization Method of Ultra Low Dropout Voltage Diodes. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 147–150.

[P5] GRZESIAK W., MAJ T., POCZĄTEK J.: Systemy prostownicze o podwyższonej sprawności energetycznej. *Prz. Elektrotechn*. 2009 vol. 85 nr 11 s. 142–144.

[P6] GRZESIAK W., MAJ T., POCZĄTEK J.: Systemy prostownicze o podwyższonej sprawności energetycznej. Mat. Konf. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009, CD, s. 442–447.

[P7] GRZESIAK W., NOWAK S., POCZĄTEK J., SKWAREK A., DUBERT F., SKOCZOWSKI A. M., CZYCZYŁO-MYSZA I., KURPASKA S.: Zastosowanie diod LED w systemach doświetlania roślin wyzwaniem na dzisiaj i na jutro. *Elektronika* 2009 vol. L nr 10 s. 73–77.

[P8] GRZESIAK W., NOWAK S., POCZĄTEK J., SKWAREK A., DUBERT F., SKOCZOWSKI A. M., CZYCZYŁO-MYSZA I., KURPASKA S.: Zastosowanie diod LED w systemach doświetlania roślin wyzwaniem na dzisiaj i na jutro. Mat. Konf. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009, CD, s. 503–508.

[P9] GRZESIAK W., POCZĄTEK J., MAJ T.: New Solutions for PV Charge Controllers of Enhanced Efficiency. Proc. of the 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib., Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009, s. 3831–3834.

[P10] GRZESIAK W., POCZĄTEK J., PISARKIEWICZ T., JAŚKIEWICZ M.: Selected Problems in Designing of a Charge Controller for 6V PV Installations. Proc. of the 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib., Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009, s. 3652–3655.

[P11] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: Nowa metoda regeneracji modułów fotowoltaicznych z amorficznego krzemu. *Prz. Elektrotechn.* 2009 vol. 85 nr 11 s. 129–131.

[P12] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: Nowa metoda regeneracji modułów fotowoltaicznych z amorficznego krzemu. Mat. Konf. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009, CD, s. 596–601.

[P13] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: MPPT Tracking Problems in PV Modules of Partly Shaded Solar Cells. Proc. of the 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib., Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009, s. 3827–3830.

[P14] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: Technika MPPT sposobem maksymalizacji wykorzystania energii elektrycznej generowanej przez moduły fotowoltaiczne. Mat. Konf. I Kraj. Konf. Fotowoltaiki, Krynica Zdrój, 9–11.10.2009, s. 1–11.

[P15] GUZDEK P., PSZCZOŁA J., STOCH P., STOCH A.: Mössbauer Effect, Magnetic and Electrical Properties Studies of $(Y_{1-x}Gd_x)(Fe_{0.7}Co_{0.3})_2$ Intermetallics. *J. Phys.: Conf. Series* (złoż. do red.).

[P16] GUZDEK P., ZARASKA K., BIEŃKOWSKI A., KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., CIEŻ M., GROEGER B.: A Novel LTCC NiZnCuFe Ferrite Applied for Microinductor. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 151–154.

[P17] KLIMIEC E., NOWAK S., ZARASKA W., STOBIERSKI L.: Investigation of Electric Properties of Monophase Polycrystalline SiC, B4C, TiC Sinters and Their Modification in SiC-TiC and SiC-B4C Composites for Application as Noninductive Volume Resistors. *J. Electron. Mater.* (złoż. do red.).

[P18] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Piezopolimerowy generator mikromocy – analiza napięć w różnych konstrukcjach urządzenia. *Prz. Elektrotechn*. 2009 nr 11 s. 171–174.

[P19] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Piezopolimerowy generator mikromocy – analiza napięć w różnych konstrukcjach urządzenia. Mat. Konf. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009, CD, s. 165–170.

[P20] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Micropower Generators – Parallel Connection of Polymer Piezofoil. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 190–193.

[P21] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: A Micropower Source Based on Piezoelectric Polymers. *Adv. in Appl. Ceram.* (złoż. do red.).

[P22] KULAWIK J., GUZDEK P., SZWAGIERCZAK D., STOCH A.: Dielectric and Magnetic Properties of Bulk and Layered Tape Cast $CoFe_2O_4$-$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ Composites. *Compos. Struct.* (złoż. do red.).

[P23] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GROEGER B.: Tape Cast Glass-Ceramics for LTCC Multilayer Substrates. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 210–213.

[P24] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GROEGER B.: Lead-Free $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Dielectric Tapes for MLCC Capacitors. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 206–209.

[P25] ŁUCZAK K., GRZESIAK W.: Annealing of Triple Junction Amorphous Silicon Solar Modules at the Working Site. Proc. of the 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib., Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009, s. 2665–2667.

[P26] ŁUKASIK A., PRUSZOWSKI Z.: Polymer Resistive Films with a Polyester-Imide Binder and a Carbon Filler with the Addition of a Pd-Containing Organometallic Compound. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 214–217.

[P27] ŁUKASIK A., PRUSZOWSKI Z.: Resistive Films with Polystyrene Binder and Containing Ni/P--Metallised NTC as Filler. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 218–221.

[P28] SKWAREK A., PŁUSKA M., RATAJCZAK J., CZERWIŃSKI A., WITEK K., SZWAGIERCZAK D.: Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys under Thermal Shock Stress. Proc. of the MicroTherm 2009, VIII Int. Conf. on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics. Łódź, 28.06–1.07.2009, s. 120–128.

[P29] SKWAREK A., PŁUSKA M., RATAJCZAK J., CZERWIŃSKI A., WITEK K., SZWAGIERCZAK D.: Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys with Ni Presence under Thermal Shock Stress. *Mater. Sci. a. Eng.* B (złoż. do red.).

[P30] SKWAREK A., ŚRODA M., WITEK K.: Occurence of Tin Pest in Tin-Rich Lead-Free Alloys under Low Temperature Stress. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 326–329.

[P31] STOCH A., ZACHARIASZ P., STOCH P., KULAWIK J., MAURIN J.: Hyperfine Interactions and Electrical Properties of $_{0.5}Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO_3$-$_{0.5}Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Multiferroic. *J. Phys.: Conf. Series* (złoż. do red.).

[P32] STOCH P., CIECIŃSKA M., STOCH A.: Wykorzystanie metody MD w projektowaniu procesu witryfikacji odpadów radioaktywnych. *Mater. Ceram.* (złoż. do red.).

[P33] STOCH P., CIECIŃSKA M., STOCH A.: Sintering of Radioactive Hospital Waste Incineration Ash. *Waste Manag.* (złoż. do red.).

[P34] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., SKWAREK A., GROEGER B., PRUSZOWSKI Z.: Tape Casting and Cofiring of SOFC Structures with Composite Ni/YSZ/Graphite Anode and Composite $Sr_{0.8}Ce_{0.1}La_{0.1}MnO_{3-d}$/YSZ Cathode. *Compos. Struct.* (złoż. do red.).

[P35] ZARASKA K., GROEGER B., BIEŃKOWSKI A., GUZDEK P., CIEŻ M., ZARASKA W.: Investigation of Machining Parameters for Laser Patterning of LTCC Conductive Layers. Proc. of 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009, s. 367–370.

[P36] ZIOMBER A., JUSZCZAK K., KASZUBA-ZWOIŃSKA J., MACHOWSKA A., ZARASKA K., GIL K., THOR P.: Magnetically Induced Vagus Nerve Stimulation and Feeding Behavior in Rats. *J. Physiol. a. Pharmacol.* 2009 vol. 60 nr 3 s. 71–77.

Konferencje'2009

[K1] BIEŃKOWSKI A., ZARASKA K., GUZDEK P., CIEŻ M., ZARASKA W.: FEM Simulation of LTCC Inductor. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K2] CIEŻ M., PORADA Z., PTAK J.: Dielectric Characteristics of Thick Films Being Parts of Electroluminescent Structure. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K3] GRZESIAK W., CIEŻ M., POCZĄTEK J., JAŚKIEWICZ M., PIETRUSIEWICZ P.: New Realization Method of Ultra Low Dropout Voltage Diodes. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K4] GRZESIAK W., ŁUCZAK K.: Annealing of Triple Junction Amorphous Silicon Solar Modules at the Working Site. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009 (plakat).

[K5] GRZESIAK W., MAJ T., POCZĄTEK J.: Systemy prostownicze o podwyższonej sprawności energetycznej. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009 (ref.).

[K6] GRZESIAK W., NOWAK S., POCZĄTEK J., SKWAREK A., DUBERT F., SKOCZOWSKI A. M., CZYCZYŁO-MYSZA I., KURPASKA S.: Zastosowanie diod LED w systemach doświetlania roślin wyzwaniem na dzisiaj i na jutro. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009 (plakat).

[K7] GRZESIAK W., POCZĄTEK J., MAJ T.: New Solutions for PV Charge Controllers of Enhanced Efficiency. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009 (plakat).

[K8] GRZESIAK W., POCZĄTEK J., PISARKIEWICZ T., JAŚKIEWICZ M.: Selected Problems in Designing of a Charge Controller for 6V PV Installations. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009 (plakat).

[K9] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: Nowa metoda regeneracji modułów fotowoltaicznych z amorficznego krzemu. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009 (kom.).

[K10] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: MPPT Tracking Problems in PV Modules of Partly Shaded Solar Cells. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. a. Exhib. Hamburg, Niemcy, 21–25.09.2009 (plakat).

[K11] GRZESIAK W., RADZIEMSKA E.: Technika MPPT sposobem maksymalizacji wykorzystania energii elektrycznej generowanej przez moduły fotowoltaiczne. I Kraj. Konf. Fotowoltaiki, Krynica Zdrój, 9–11.10.2009 (ref.).

[K12] GUZDEK P., PSZCZOŁA J., STOCH P., STOCH A.: Mössbauer Effect, Magnetic and Electrical Properties Studies of $(Y_{1-x}Gd_x)(Fe_{0.7}Co_{0.3})_2$ Intermetallics. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect. Wiedeń, Austria, 19–24.07.2009 (plakat).

[K13] GUZDEK P., ZARASKA K., BIEŃKOWSKI A., KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., CIEŻ M., GROEGER B.: A Novel LTCC NiZnCuFe Ferrite Applied for Microinductor. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K14] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: A Micropower Source Based on Piezoelectric Polymers. Piezo 2009 - Piezoceramics for End Users. Zakopane, 1–4.03.2009 (plakat).

[K15] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Micropower Generators – Parallel Connection of Polymer Piezofoil. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K16] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Piezopolimerowy generator mikromocy – analiza napięć w różnych konstrukcjach urządzenia. VIII Kraj. Konf. Elektroniki KKE'09. Darłówko Wschodnie, 7–10.06.2009 (plakat).

[K17] KULAWIK J., GUZDEK P., SZWAGIERCZAK D., STOCH A.: Dielectric and Magnetic Properties of Bulk and Layered Tape Cast $CoFe_2O_4$-$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ Composites. 15th Int. Conf. on Composite Structures. Porto, Portugalia, 15–17.06.2009 (ref.).

[K18] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GROEGER B.: Tape Cast Glass-Ceramics for LTCC Multilayer Substrates. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K19] KULAWIK J., SZWAGIERCZAK D., GROEGER B.: Lead-Free $Bi_{1/2}Cu_{1/2}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Dielectric Tapes for MLCC Capacitors. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K20] ŁUKASIK A., PRUSZOWSKI Z.: Resistive Films with Polystyrene Binder and Containing Ni/P-Metallised NTC as Filler. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K21] ŁUKASIK A., PRUSZOWSKI Z.: Polymer Resistive Films with a Polyester-Imide Binder and a Carbon Filler with the Addition of a Pd-Containing Organometallic Compound. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K22] PTAK J., CIEŻ M., ZARASKA K., SŁOMA M., JAKUBOWSKA J.: A Comparison of Electrooptical Characteristics of Electroluminescent Lamps with Transparent Electrodes Based on ITO and CNT. LOPE-C 2009. Frankfurt, Niemcy, 23–25.05.2009 (plakat).

[K23] SKWAREK A., PŁUSKA M., RATAJCZAK J., CZERWIŃSKI A., WITEK K., SZWAGIERCZAK D.: Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys under Thermal Shock Stress. MicroTherm 2009, VIII Int. Conf. on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics. Łódź, 28.06–1.07.2009 (ref.).

[K24] SKWAREK A., CZYCZYŁO-MYSZA I., SKOCZOWSKI A. M., PILARSKI J., GRZESIAK W., NOWAK S.: Influence of Ozone Stress and Light Spectrum on Optical Properties of Broccoli Leaves. 8th Int. Conf. "Eco-Physiological Aspects of Plant Response to Stress Factors". Kraków, 16–19.09.2009 (plakat).

[K25] SKWAREK A., ŚRODA M., WITEK K.: Occurence of Tin Pest in Tin-Rich Lead-Free Alloys under Low Temperature Stress. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

[K26] STOCH A., KULAWIK J., STOCH P., ZACHARIASZ P., MAURIN J.: Struktura krystaliczna, oddziaływania nadsubtelne oraz właściwości elektryczne związku multiferroicznego $_{0.78}Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO_{3-0.3}Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. VI Ogólnopol. Konf. "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych". Chlewiska, 14–18.06.2009 (ref.).

[K27] STOCH A., KULAWIK J., STOCH P., ZACHARIASZ P., MAURIN J.: Hyperfine Interactions and Electrical Properties of $_{0.5}Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO_{3-0.5}Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Multiferroic. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect. Wiedeń, Austria, 19–24.07.2009 (plakat).

[K28] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., SKWAREK A., GROEGER B., PRUSZOWSKI Z.: Tape Casting and Cofiring of SOFC Structures with Composite Ni/YSZ/Graphite Anode and Composite $Sr_{0.8}Ce_{0.1}La_{0.1}MnO_{3-\delta}$/YSZ Cathode. 15th Int. Conf. on Composite Structures. Porto, Portugalia, 15–17.06.2009 (ref.).

[K29] WĘGRZECKI M., BAR J., BUDZYŃSKI T., CIEŻ M., GÓRSKA M., GRABIEC P., GRODECKI R., GROEGER B., KULAWIK J., KRZEMIŃSKI S., PANAS A., SŁYSZ W., WĘGRZECKA I., ZABOROWSKI M., YAKUSHEV A., TURLER A., GORSHKOV V., DRESSLER R., SARNECKI J., LIPIŃSKI D.: Detektory cząstek alfa do matryc chromatograficznych w systemach COMPACT i COLD. III Kraj. Konf. Nanotechnologii NANO 2009. Warszawa, 22–26.06.2009 (ref.).

[K30] WĘGRZECKI M., BAR J., BUDZYŃSKI T., DOBROWOLSKI R., GRABIEC P., GRODECKI R., KULAWIK J., SAWICZ M., SIERAKOWSKI A., PANAS A., SŁYSZ W., WĘGRZECKA I., ZABOROWSKI M., YAKUSHEV A., TURLER A., GORSHKOV A.: Nowe detektory paskowe opracowane w ITE dla systemu TASCA. III Kraj. Konf. Nanotechnologii NANO 2009. Warszawa, 22–26.06.2009 (plakat).

[K31] ZARASKA K., GROEGER B., BIEŃKOWSKI A., GUZDEK P., CIEŻ M., ZARASKA W.: Investigation of Machining Parameters for Laser Patterning of LTCC Conductive Layers. 33th Int. Conf. a. Exhib. IMAPS - Poland 2009. Gliwice-Pszczyna, 21–24.09.2009 (plakat).

Patenty'2009

[PA1] ŁUKASIK A., KULAWIK J. : Sposób wykonania warstwowego obwodu hybrydowego. Pat. RP nr 204203.

[PA2] ŁUKASIK A.: Rezystywna warstwa aktywna. Pat. RP nr 204204.

[PA3] SZWAGIERCZAK D., KULAWIK J., ŚNIEŻYŃSKA I., MAREK A., BANDURSKA J.: Ceramika ferroelektryczna. Pat RP nr 203899.

[PA4] KLIMIEC E., ZARASKA K., ZARASKA W.: Sposób wytwarzania elektrostrykcyjnego konwertera przemiennych naprężeń mechanicznych na energię elektryczną. Zgł. pat. nr P.387370 z dn. 2.03.2009.