

REFERENCES

- [1] Lurie D.J.: Techniques and applications of EPR imaging, *Electron Paramagnetic Resonance*, 18, RSC, ed. The Royal Society of Chemistry, 2002
- [2] Vizmuller P.: RF design guide: systems, circuits, and equations, ARTECH HOUSE Inc., 1995, 218-219
- [3] Hyde J.S., Froncisz W.: Advanced EPR: Applications in biology and biochemistry, ed. by A. J. Hoff, Amsterdam, ELSEVIER, 1989, 277-306
- [4] Sadiku M.N.O.: Elements of electromagnetics, *Oxford University Press* 2001, 428
- [5] Galwas B.: Wielowrotniki i rezonatory mikrofalowe, Wydawn.Politechniki Warszawskiej, 1985
- [6] Wadell B.C.: *Transmission line design book*; Artech House Inc. 1991

REZONATOR HELIKALNY SPRZĘŻONY MAGNETYCZNIE Z LINIĄ MIKROPASKOWĄ DO ZASTOSOWAŃ W SPEKTROSKO- PII EPR

Opisany rezonator zbudowany został ze srebrnego drutu o średnicy 0.2 mm uformo-

wanego w dwuzwojową cewkę o wewnętrznej średnicy 0.8 mm. W porównaniu do rezonatorów wnekowych pracujących w tym samym zakresie częstotliwości, przedstawiony rezonator helikalny stanowi niewielki ich ułamek objętości. Cewka jest zawieszona nad linią mikropaskową podłączoną do mostka mikrofalowego spektrometru EPR. Rezonator zbudowany został z przeznaczeniem do badań uwodnionych próbek biologicznych w paśmie X. Głównym zamierzeniem autorów było udoskonalenie sprzężenia rezonatora z mikropaskową linią zasilającą. Przeprowadzone symulacje i rzeczywiste pomiary rozkładu pola elektromagnetycznego ujawniły dużą symetrię i olbrzymią koncentrację pola magnetycznego wzdłuż głównej osi rezonatora, w miejscu gdzie znajduje się badana próbka. Współczynnik A dla opisanego rezonatora przewyższa wartość $20 \text{ GS}/\sqrt{W}$, natomiast pasmo rezonansowe jest bardzo szerokie – mała dobroć układu ~ 300 . Powyższe cechy rezonatora są pożądane w impulsowej spektroskopii EPR.

Słowa kluczowe: rezonator EPR, sprzężenie magnetyczne, rezonator helikalny

NOWE KOMPOZYTY GRUBOWARSTWOWE O OBNIŻONEJ TEMPERATURZE SPIEKANIA PRZEZNACZONE NA KONTAKTY OGNIWA SŁONECZNEGO

Anna Młodziak¹⁾, Piotr Ungier²⁾, Małgorzata Jakubowska^{1,2)}

¹⁾Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska, ul. Św. Andrzeja Boboli 8,
02-525 Warszawa, e-mail: maljakub@mchtr.pw.edu.pl

²⁾Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: maljakub@itme.edu.pl

W pracy przedstawiono nową generację materiałów grubowarstwowych przeznaczonych do nanoszenia sitodrukiem, w których fazę przewodzącą stanowią proszki srebra o submikronowej wielkości ziaren. Zaletą tych past jest to, że nie zawierają fazy szkliska, które wspomagało proces spiekania, a jednocześnie pogarszało przewodnictwo elektryczne warstwy. Kolejną zaletą tych past to możliwość spiekania w niższych temperaturach, co zwiększa obszar stosowania tych past w różnych procesach technologicznych

Słowa kluczowe: technologia grubowarstwowa, nanoproszek srebra, ogniwo słoneczne

1. WSTĘP

Dotychczas stosowane pasty srebrne do technologii grubowarstwowej przeznaczone do nanoszenia na podłoża techniką sitodruku składały się z fazy przewodzącej, którą stanowił proszek srebra

o wielkości ziaren 1-3 μm , z fazy pomocniczej wspomagającej proces spiekania ziaren fazy stałej, którą stanowiło szkliwo powstałe ze stopienia mieszaniny tlenków nieorganicznych oraz z nośnika organicznego, który umożliwia proces sitodruku, ulegając spalaniu w procesie wypalania warstwy. Charakterystyczną temperaturą spiekania warstw srebrowych jest 850°C. Przy odpowiedniej kompozycji szkliwa możliwe było obniżenie temperatury spiekania do 650°C. Jednak tak wysoka temperatura spiekania ograniczała możliwość zastosowania tych past na kontakty omowe w technologii ogniw słonecznych, ze względu na konieczność narażania całego ogniwa na zbyt wysoką temperaturę.

W ostatnich latach nastąpił rozwój nanotechnologii, obejmującej materiały, technologie lub urządzenia funkcjonujące na poziomie „nano”, a więc w skali 10^{-9} danej wielkości, wysuwając się obecnie na czoło najintensywniej rozwijających się kierunków badawczych. Nanomateria przejawia często nowe, specyficzne właściwości: fizykochemiczne; mechaniczne, optyczne, elektryczne, magnetyczne czy też katalityczne. Wynika to z efektów kwantowych oraz z wysokiego udziału atomów powierzchniowych, powodującego wysoką reaktywność. W efekcie np. temperatura topnienia nanocząstek może być znacznie niższa, niż mikrokryształicznej fazy stałej. W nanoskali pojawiają się również nowe zjawiska, nieznane dla obiektów mikrokryształicznych.

Z tego powodu powstały opracowania zmierzające do zastosowania nanoproszków metali, a zwłaszcza nanosrebra jako dodatku do srebrowych past przewodzących stosowanych w technologii grubowarstwowej. Pasty te mogą składać się z mikroprosšku srebra, szkliwa bezolowiowego, różnych ilości i frakcji nanosrebra oraz nośnika organicznego. Badania takie prowadził m.in. zespół naukowców koreańskich: Sunghyun Park i in. [1 – 2].

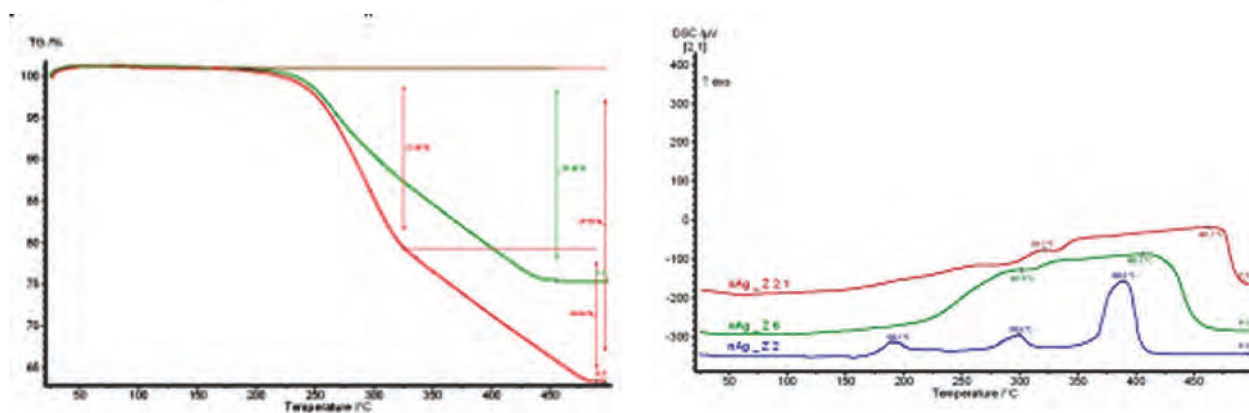
Autorzy niniejszej pracy podjęli próbę wytworzenia pasty przewodzącej zawierającej jedynie nanosrebro i nośnik organiczny przeznaczonej do nanoszenia metodą sitodruku. Celem pracy było opracowanie pasty przewodzącej na kontakty omowe ogniwa słonecznego, które można by wytworzyć poprzez wypalanie warstwy srebrowej w znacznie niższej temperaturze. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie w paście nanoproszków srebra.

2. PRACE DOŚWIADCZALNE

2.1. PASTY I PROCES WYTWARZANIA WARSTWY

W celu otrzymania nanosrebra zastosowano sposób polegający na termicznym rozkładzie srebrowych soli kwasów tłuszczowych [3 - 5], przy czym pozostałości kwasów tłuszczowych stwarzają naturalną otoczkę wokół wytworzonych nanoziaren i zapobiegają ich aglomeracji. Metoda ta jest niezwykle prosta, przyjazna dla środowiska i nie wymaga kosztownej aparatury. Uzyskano materiał, złożony z ziaren nanosrebra oraz części organicznej, stanowiącej skuteczny środek powierzchniowo czynny.

W celu oceny otrzymywanych materiałów przeprowadzono badania ich właściwości termicznych przy pomocy symultanicznego analizatora termicznego, łączącego pomiary kalorymetryczne z termogravimetrią DSC-TG (urządzenie typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch). Próbki były grzane ze stałą szybkością 10 K/min od temperatury pokojowej do 500°C w tlenie bądź azocie. Wyniki badania otrzymanych nanoproszków srebra z kilku procesów rozkładu ilustruje Rys. 1.

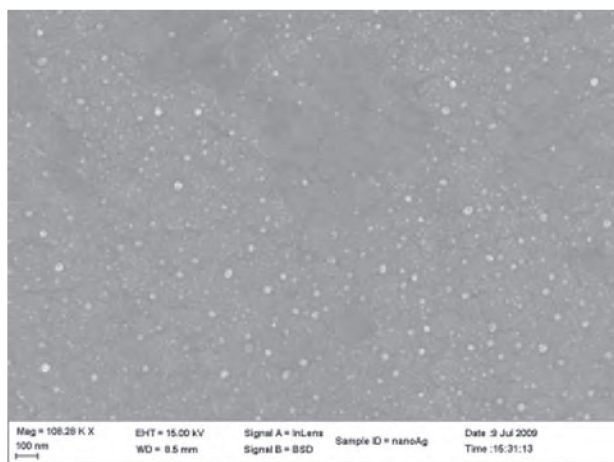


Rys. 1. Analiza DSC-TG nanocząstek srebra z otoczką organiczną w tlenie.

Fig. 1. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis of silver nanoparticles with organic coating (in oxygen).

Stwierdzono, że nanoziarna są pokryte otoczką organiczną zapobiegającą ich rozrostowi i w zależności od warunków procesu różnią się ilością otoczki i stopniem oczyszczenia z pozostałości substratów.

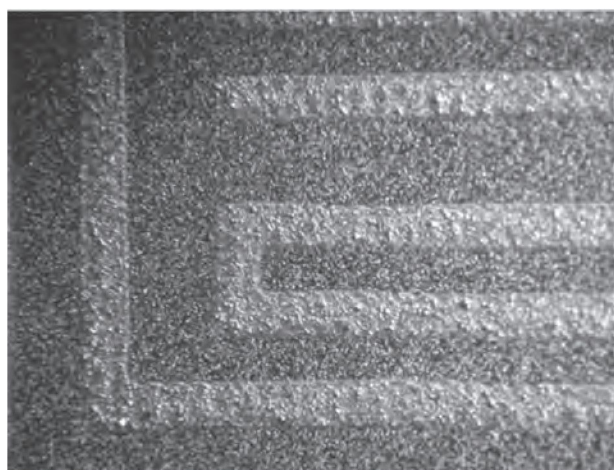
Otrzymane nanoproszki srebra zawieszono w niewielkiej ilości toluenu. Umożliwiło to wykonanie zdjęć SEM. Zdjęcia SEM (wykonane przy użyciu mikroskopu firmy Carl Zeiss, model AURIGA Cross-Beam Workstation) otrzymanego materiału (Rys. 2.) potwierdzają, iż składa się on z ziaren o wielkości od kilku do kilkunastu nanometrów.



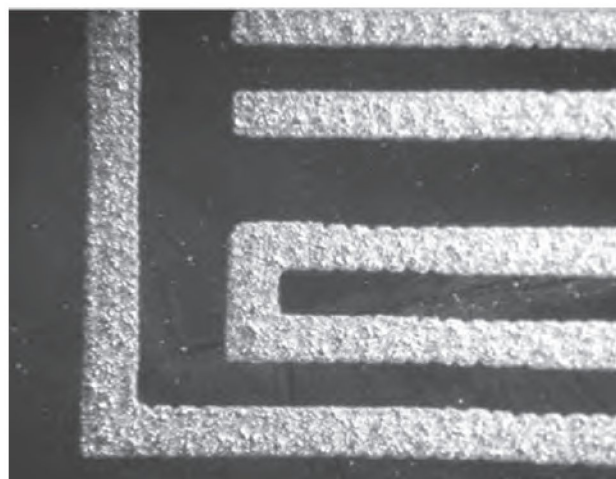
Rys. 2. Obraz SEM ziaren nanosrebra z otoczką organiczną.

Fig. 2. SEM image of silver nanoparticles with organic coating.

Z otrzymanego materiału wykonano pastę, stosując jako nośnik roztwór etylocelulozy w kompozycji rozpuszczalników organicznych, używany do wytwa-



(a)



(b)

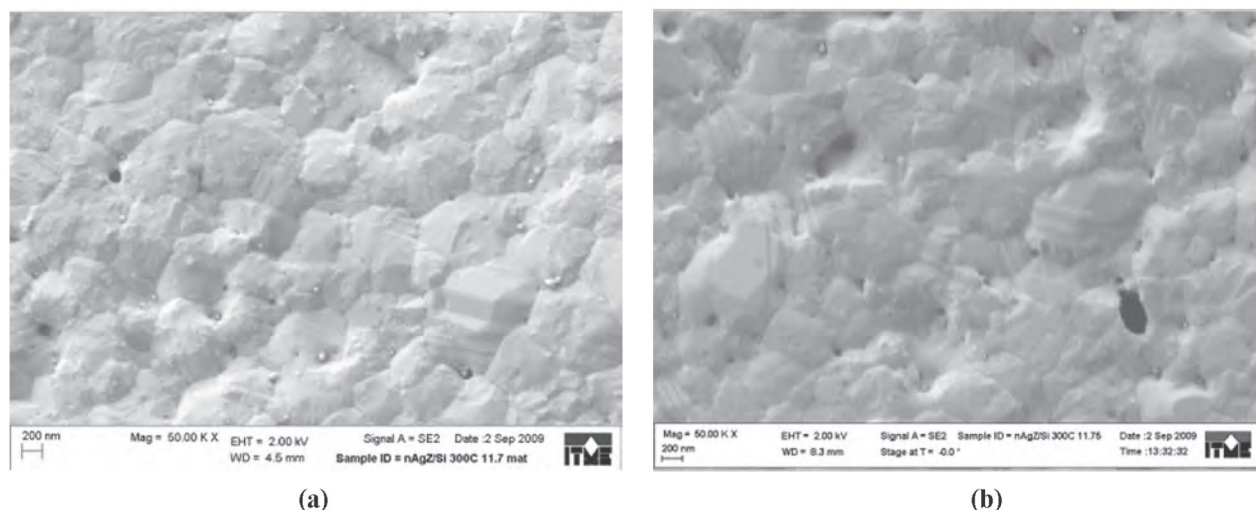
Rys. 3. Obraz mikroskopowy warstwy nadrukowanej na podłożu krzemowym: a) na stronie matowej, b) na stronie polerowanej. Wypal w 300°C.

Fig. 3. Top view of the layer printed and fired on Si substrate: a) on no polished side, b) on polished side. Firing temperature 300°C.

rzania tradycyjnych past do sitodruku. Nanosrebro w otoczce organicznej rozpuszczono w niewielkiej ilości toluenu i dodano nośnik organiczny. Następnie pastę nanoszono na podłoża metodą sitodruku, stosując test ze ścieżką przewodzącą zawierającą 200 kwadratów oraz polami umożliwiającymi sprawdzenie lutowności. Jako podłoża stosowano płytki krzemowe polerowane i niepolerowane (matowe). Wytworzono również warstwy na szkłe, płytkach alundowych i folii organicznej Kapton HN. Pasty wypalano w atmosferze powietrza w piecu komorowym lub tunelowym w różnych temperaturach. Płytki szklane wypalano w temperaturze 200 - 600°C w atmosferze powietrza w piecu komorowym, stosując szybkość nagrzewania 12°C/min. Czas przetrzymania w maksymalnej temperaturze wynosił 60 min.

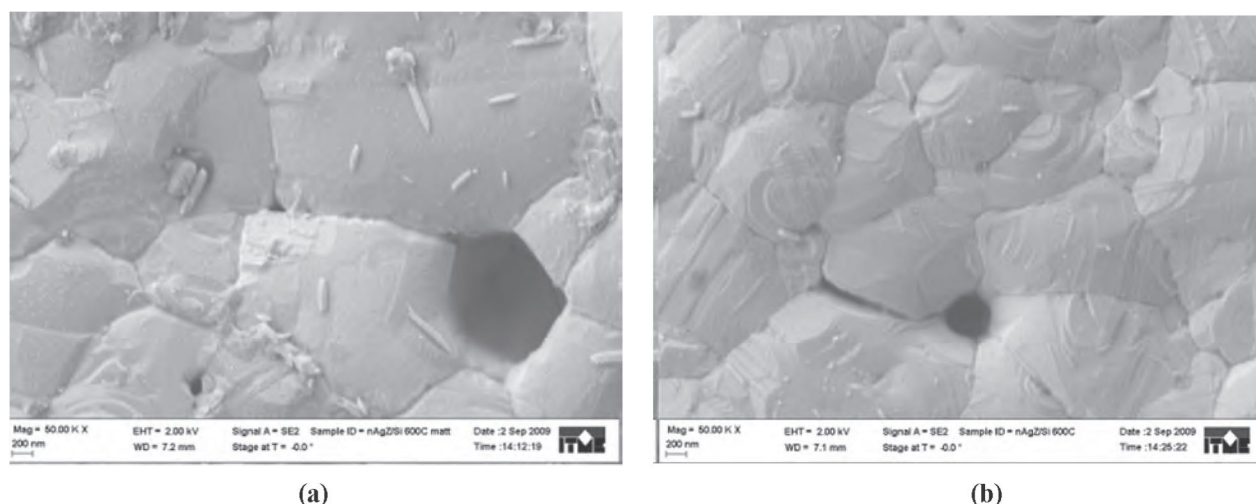
3. WYNIKI I Dyskusja

Ponieważ pasta jest przeznaczona do wytwarzania kontaktów omowych w ogniwach słonecznych, dlatego autorzy zdecydowali się przytoczyć w niniejszej pracy wyniki uzyskane przede wszystkim na podłożach krzemowych. Wykonano nadruki na płytkach krzemowych, zarówno na stronie matowej, jak i na stronie polerowanej. Wypal przeprowadzono w atmosferze powietrza w piecu tunelowym w temperaturze 600°C oraz w piecu komorowym w temperaturze 300°C. Wygląd warstw ilustruje Rys. 3, a ich obraz uzyskany za pomocą elektronowego mikroskopu scanningowego Rys. 4 - 5.



Rys. 4. Mikrostruktura wypalanej warstwy na podłożu krzemowym (SEM): a) na stronie matowej, b) na stronie polerowanej. Wypał w 300°C.

Fig. 4. Microstructure of the sintered silver nanopowder layer on Si substrate (SEM): a) on non-polished side, b) on polished side. Firing temperature 300°C.



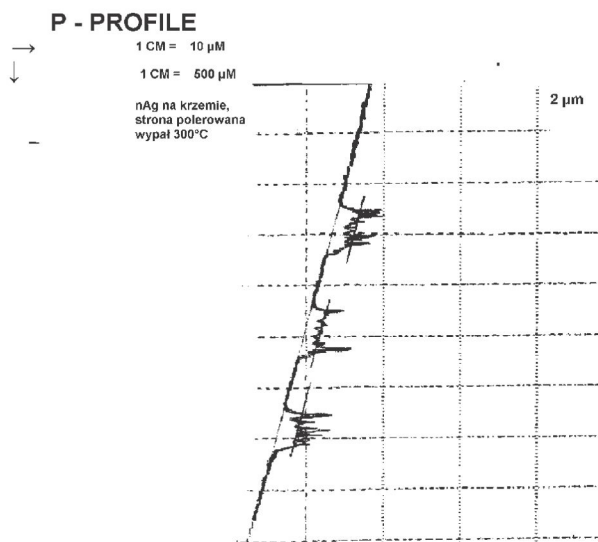
Rys. 5. Mikrostruktura warstwy nadrukowanej na podłożu krzemowym (SEM): a) na stronie matowej, b) na stronie polerowanej. Wypał w 600°C.

Fig. 5. Microstructure of the sintered silver nanopowder layer on Si substrate (SEM): a) on non-polished side, b) – on polished side. Firing temperature 300°C.

Badania mikrostruktury warstw wskazują, że warstwy są bardzo dobrze spieczone i to już w temperaturze 300°C. Stopień spieczenia warstw w 300°C jest porównywalny z warstwami spiekanyymi w 600°C. Natomiast powierzchnia warstw jest niezbyt gładka (Rys. 3). Potwierdzają to badania profilu warstw, przedstawione na Rys. 6.

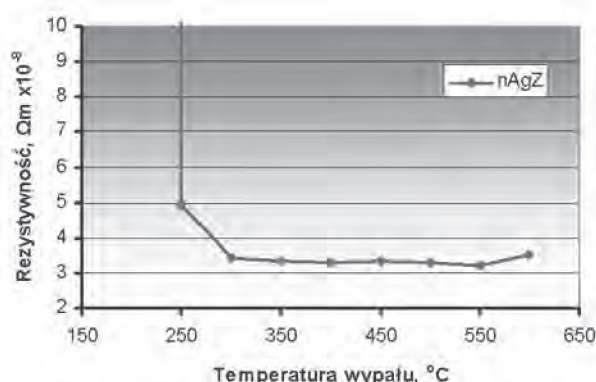
Rys. 6. Profil ścieżek z pasty nanosrebrowej na podłożach krzemowych: a) na stronie matowej, b) na stronie polerowanej. Wypał w 600°C

Fig. 6. Conductive paths profiles on Si substrate: a) on non-polished side, b) on polished side. Firing temperature 600°C.



Badania profilu warstw wykazały, że warstwy charakteryzują się małą grubością – 1 - 2 μm w stosunku do tradycyjnych warstw srebrowych nakładanych metodą sitodruku – powyżej 15 μm .

Określono zależność rezystywności warstwy wykonanej z nanosrebra od temperatury wypału, dla warstw nakładanych na podłożu szklanym (Rys. 7). Z badania tego wynika, że już od 250°C warstwy wykazują bardzo dobre przewodnictwo elektryczne, która waha się nieznacznie w miarę wzrostu temperatur wypału. W tym miejscu należy zauważyć, że warstwy oparte na mikroproszkach srebra spiekają się w temperaturze 850°C i to w obecności fazy ciekłej, którą stanowi stopione szkliwo. Szkliwo to po procesie spiekania pozostaje w warstwie, pogarszając zdolność przewodnictwa warstwy.



Rys. 7. Zależność rezystywności warstw z nanoprozku srebra drukowanych na szkłe od temperatury wypału

Fig. 7. Relation between resistivity changes in function of firing temperature for silver nanopowder layers on glass.

Tablica 1. Właściwości warstwy nanosrebrowej na podłożach krzemowych.

Table 1. Properties of nanosilver layers on Si substrates.

Symbol próbki	Rezystancja/ \square , $\text{m}\Omega/\square$	Grubość, μm	Rezystywność, $\Omega\text{m} \times 10^{-8}$	Adhezja
Strona polerowana, wypał w 300°C	12,2	2	2,44	+
Strona matowa, wypał w 300°C	12,0	2	2,40	+
Strona polewana, wypał w 600°C	14,35	2	2,87	+
Strona matowa, wypał w 600°C	14,7	2	2,94	+

W Tab. 1 przedstawiono właściwości warstw otrzymanych z nanoprozku srebra na podłożu krzemowym. Zmierzone grubość i rezystancję ścieżek, przeliczono je na rezystancję na kwadrat i rezystywność. Adhezję mierzono metodą zarysowania prętem metalowym. Wszystkie warstwy wykazywały dobrą lutowność lutownicami tradycyjnymi.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych prac opracowano pastę zawierającą nanoprozki srebra o wielkości ziaren od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Pasta ta jest przeznaczona do nakładania sitodrukiem i umożliwia wytwarzanie warstw dobrze przewodzących elektrycznie poprzez wypalanie w znacznie niższych temperaturach w porównaniu z dotychczas stosowanymi pastami. Umożliwia to stosowanie tych warstw jako kontakty omowe w ogniwach fotowoltaicznych i w tym kierunku badania te będą kontynuowane.

PODZIĘKOWANIA

Powyższą pracę sfinansowano w ramach tematu statutowego Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, numer zlecenia 16-1-1024-9.

LITERATURA

- [1] Sunghyun Park, Dongseok Seo, Jongkook Lee: Fabrication of Pb-free silver paste and thick film adding silver nanoparticles, *Solid State Phenomena*, 124 - 126, (2007), 639 - 642
- [2] Sunghyun Park, Dongseok Seo, Jongkook Lee: Electrical properties of silver paste prepared from nanoparticles and lead-free frit, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 11, (2007), 3917 - 3919
- [3] Koji Abe et al.: Two-dimensional array of silver nanoparticles, *Thin Solid Films*, 327 - 329 (1998) 524 - 527
- [4] Nagasawa H., Maruyama M., Komatu T., Soda S., Kobayashi T.: Physical characteristics of stabilized silver nanoparticles formed using a new thermal-decomposition method, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 191, 1, (2002), 67 - 76
- [5] Young-II Lee, Hye-Jin Cho, Metal nanoparticles and method for producing the same, US 2007/0018140A1

NEW THICK FILM COMPOSITES OF LOWER SINTERING TEMPERATURE FOR OHMIC CONTACTS FOR SOLAR CELLS

New generation of screen printed thick film materials where conducting phase was of submicron silver powder. The main advantage of these

pastes compare with the standard ones is that they do not contain glassy phase. This phase helped sintering process, but caused the worse electrical conductivity. Another advantage of this paste is the lower sintering temperature which enables its application in much wider range of technological processes.

Key words: thick-film technology, silver nanopowder, solar cell

BADANIE NAPRĘŻEŃ WPROWADZANYCH DO DIOD LASEROWYCH PODCZAS MONTAŻU ZA POMOCĄ In ORAZ STOPU EUTEKTYCZNEGO AuSn

Elżbieta Dąbrowska¹, Marian Teodorczyk¹, Grzegorz Sobczak¹, Andrzej Małag¹

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133;

e-mail: elzbieta.dabrowska@itme.edu.pl

Montaż diod laserowych wprowadza naprężenia do warstwy aktywnej chipu laserowego, zmieniając jej parametry elektrooptyczne. Dla ich charakteryzacji w ramach niniejszego opracowania badano charakterystyki mocowo-prądowe, spektralne promieniowania laserowego, nisko-prądowe I-V oraz charakterystyki promieniowania spontanicznego poniżej progu dla samego chipu i po każdym etapie montażu. Diody montowano do chłodnic w próżni i w atmosferze azotu przy użyciu lutowia miękkiego (In), a także przy zastosowaniu lutowia twardego (eutektycznego AuSn). W drugim przypadku chipy lutowano do miedzianej chłodnicy bezpośrednio i z zastosowaniem przekładki diamentowej. Stosowane lutowie AuSn było w postaci folii, jak również w postaci cienkich warstw Au i Sn lub stopu eutektycznego AuSn napylanych na chłodnicę lub przekładkę diamentową. Na każdym etapie montażu w diodach obserwowano różne naprężenia w zależności od zastosowanej metody. Sprawdzone również skuteczności procesów termicznej relaksacji naprężeń w diodach wykonanych poprzez wygrzewanie.

Słowa kluczowe: dioda laserowa, heterostruktura, montaż DL, In, eutektyk AuSn

1. WSTĘP

Proces wytwarzania diody laserowej obejmuje wiele operacji technologicznych. Bardzo ważnym elementem tej technologii jest montaż, a przede wszystkim lutowanie chipu laserowego do podło-

ża, którym jest chłodnica lub przekładka odprowadzająca ciepło, tzw. *heat spreader*. Lutowie ma za zadanie stabilne mechaniczne połączenie. Musi przy tym wykazywać się niską elektryczną i termiczną rezystancją połączenia. Jakość lutowania wpływa na elektrooptyczne własności urządzenia i jest krytyczna dla pracy i niezawodności diody laserowej (DL).

Jako chłodnic (DL810) we wszystkich badaniach używano bloków wykonanych z miedzi, obrobionych mechanicznie i chemicznie w wysokiej klasie dokładności wymiarów i gładkości powierzchni, a następnie pokrytych galwanicznie Ni i Au.

Znaczna część energii elektrycznej dostarczanej podczas pracy diody laserowej zamieniana jest na ciepło. Dla diod montowanych stroną epitaksjalną do chłodnicy (*epi-down*) strumień ciepła przepływa z obszaru aktywnego poprzez warstwę p-emitera, metalizację po stronie epitaksjalnej i poprzez lutowie do chłodnicy. Transfer ciepła z obszaru aktywnego jest generalnie słaby z powodu niskiej przewodności cieplnej obszaru aktywnego i warstwy p-emitera. Skuteczność odprowadzenia tego ciepła z obszaru aktywnego odpowiada za parametry elektryczne i optyczne (długość fali promieniowania laserowego, prąd progowy I_{th} , sprawność optyczną η), czas życia diody, oraz jej niezawodność.