Ni 電極チップコンデンサの高温負荷寿命に及ぼす熱処理の影響

野村 武史, 佐藤 陽
人見 篤志, 中野 幸恵

TDK (株)基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Effect of Annealing on the Degradation of Ni-electrode Multilayer Ceramic Capacitors

Takeshi Nomura, Akira Satoh
Atsushi Hitomi and Yukie Nakano

Materials Research Center, TDK Corporation, Narita 286.

Received January 27, 1992

Degradation of insulation resistance (IR) of Ni-electrode multilayer ceramic capacitors has been studied with special reference to the microstructure. Oxidation of dielectrics during annealing, after firing at low oxygen partial pressures, is effective to elongate the accelerated life of IR. Segregation layers along the surfaces of Ni electrode, rich in Fe and Mn oxides, are formed during the annealing process. It is supposed that deterioration of grain boundaries is responsible for the degradation of IR.

I 緒 言

本研究は、前報¹⁾との関連においてNi電極チップコンデンサの高温負荷寿命について調べたものである。前報では、高温負荷時の絶縁抵抗劣化が酸素空位の生成及び移動に伴う現象であると考えられること、及び、低酸素分圧焼成でNi電極周囲にMn, Feに富む偏析層が生成し、寿命が長くなることなどについて報告した。これらの現象に関して、微細構造という観点から焼成後の再酸化処理の影響について調べた結果を本編で報告する。

チタン酸塩系誘電体の直流電界下での絶縁抵抗の劣化現象については数多くの研究がなされている。劣化の機構に関しては、粒界モデルと還元モデルの2つが提案されている。粒界モデルでは、電界が低誘電率の粒界に集中するために、粒界の絶縁抵抗が劣化するものとされて

いる²⁾。一方、還元モデルでは、酸素空位が電界下で比較的大きな易動度を有することを仮定し、酸素空位がカソードへ移動すると同時にアノードで酸素空位の生成、即ち、格子中酸素の離脱及び電子の放出が起こるものと考えられている³⁾。

還元モデルによれば、焼成あるいは加速試験時の酸素空位の生成及び移動が絶縁劣化の原因である。Ni電極積層セラミックコンデンサの高温加速寿命が空气中焼成のPd電極積層セラミックコンデンサのそれよりも圧倒的に短い⁴⁾ことの原因は焼成後の酸素空位の生成量にあるものと考えられた⁵⁾。そこで、焼成後の再酸化のための熱処理による微細構造及び高温加速寿命の変化について詳しく検討した。

II 試料および実験方法

2. 1 試料の調製

誘電体材料組成は、容量の温度特性がY5V規格を満足するものとして、 $[(Ba_{1-x}Ca_x)O]_m [(Ti_{1-y}Zr_y)O_2] + aSiO_2 + bMnO$ ($x=0.08$, $y=0.17$, $m=1.004$, $a=0.2wt\%$, $b=0.2-0.3wt\%$)⁶⁾とした。試薬特級の酸化物あるいは炭酸塩を出発原料とし、 $[(Ba_{1-x}Ca_x)O]_m [(Ti_{1-y}Zr_y)O_2]$ は、混合物を空气中で1200°Cにて3時間仮焼した後、湿式ボールミル(水)で20時間粉碎して得た。これらの原料を所定比に調合し、3mmφのZrO₂を用いて、湿式ボールミル(水)で20時間混合した。

得られた誘電体材料に、エチルセルロース3重量部、テルピネオール75重量部を加えた後、アルミナ製3本ロールにて混練して、誘電体ペーストを得た。これをいわゆる印刷法で市販のNiペーストと共に印刷した後、切斷、乾燥してグリーンチップを得た。なお、チップの大きさは焼成後で3.2mm(長さ)×1.6mm(幅)×0.8mm(厚さ)(3216タイプ)になるように設計した。得られたグリーンチップを空气中で300°Cにて2時間加熱してバインダを除去した後、1200-1400°Cの所定の温度で2時間焼成した。なお、気圏の酸素分圧はN₂-H₂-H₂O混合ガスを用いて10⁻⁹-10⁻¹⁴MPaに制御した。焼成後、誘電体の再酸化を目的として、N₂-H₂O気流中で所定の温度で熱処理を施した。得られたチップの両端面をサンドブラスターで研磨した後、InGa合金を塗布して電気的特性を測定した。また、微細構造の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。

2. 2 高温負荷寿命試験

負荷時の絶縁抵抗の経時劣化について加速試験を行った。JIS規格等の1000時間あるいは2000時間試験ではなく、Highly Accelerated Life Testing (HALT)^{7,8)}という手法で行った。温度及び電圧のうち、特に温度で加速する条件を選び、200°C、5-10V/μmの条件下で漏洩電流を測定しながら、絶縁抵抗が10⁹Ωまで低下するのに要した時間を寿命時間とした。

III 結果および考察

グリーンチップを1340°C、Po₂=10⁻¹³MPaで焼成した後の再酸化を目的としたアニール条件について検討した。高温加速寿命に及ぼすアニール温度の影響をFig.1に示す。アニールの雰囲気はPo₂=10⁻⁶MPaとした。アニールを施さない場合には寿命は0時間であり、1100°Cでアニールした場合に寿命が最も長いことがわかる。アニール温度が低い場合に寿命が短いのは、再酸化が不十分であ

ることによるものと考えられる。一方、アニール温度が高すぎる場合には、既に報告した⁵⁾ように、焼成時の酸素分圧を高くした場合と同様に、電極の酸化及び素地中への拡散によって寿命が短くなったものと考えられる。これを確認するために、アニールが微細構造に及ぼす影響をEPMAによって調べた。結果をPhoto.1に示す。アニールを行わない場合、あるいはアニール温度が低い場合にはNi電極周囲へのMn及びFeの偏析が顕著ではないのに対して、1100°Cでアニールした最も寿命の長い試料では偏析層が明瞭に認められる。さらに、アニール温度が1200°Cの場合には、この偏析層は明瞭ではない。このことは、アニールによって、Ni中の不純物であるFeがNi電極から、Mnが誘電体から、それぞれ酸化によってNi電極表面へ拡散、析出してくるものと考えられる。アニール温度が高い場合には、Feイオンの拡散が速いためにNi電極表面にトラップされずに誘電体中に拡散するものと考えられる。ここでMnの偏析層も明瞭ではないことから、MnとFeとの強い相互作用が予想されるが、現在のところ明らかではない。アニール温度が低い場合には、Fe、Mnイオンの易動度が十分ではないために偏析層が顕著ではないものと考えられる。

アニール前後での容量の温度依存性をFig.2に示す。アニールによってキュリー温度は高温側へシフトしていることが分かる。Mnはシフターであることから、アニールによってMnが結晶粒内から粒外へ析出していることが予想される。このことは、Photo.1の結果と良く一致している。さらに、焼成時の酸素分圧が低いほど、キュリー温度は高くなっていることが分かる。アニール時の酸素分圧は同一であることから、Mnの酸化、析出、あるいは

Fig.1 Effect of annealing temperature on the accelerated life of the chip capacitors.

Photo.1 Effect of annealing on the microstructure of Ni electrode MLCC.

Fig.2 Effect of annealing on the temperature dependence of the capacitance.

はFe, Niの酸化, 拡散は焼成時の酸素分圧には依存しないことが予想された。しかしながら, 実際には焼成時の酸素分圧によってキュリー温度が変化しており, Mnの酸化析出の等挙動が焼成酸素分圧に依存するという結論が得られる。この焼成酸素分圧依存性の原因については現在のところ不明である。

Rodelら⁹⁾はMnをドーブしたBaTiO₃磁器の絶縁抵抗劣化について調べ, アノードにおいて酸素空位の注入が起る原因が格子中のMnイオンの還元であるとしている。

岡崎ら¹⁰⁾あるいはJ. B. McChesneyら¹¹⁾によれば, チタン酸塩系誘電体材料の電界下における絶縁抵抗の劣化はドナーイオンの添加によって抑制され, アクセプターイオンの添加によって加速されるということである。このことは, 酸素空位の移動によって劣化が起こるという説を支持するものであるが, アクセプターイオンであるMnイオンが析出することによって寿命が長くなることを説明し得る。しかしながら, 現象的には材料のMn添加量の増加に伴って, 高温加速寿命は長くなる。一方, Mn偏析層の生成と長寿命化が対応しており, 未だ明快な結論は得られていない。いずれにしても, アニールによってMn及びFeの酸化物層がNi電極周囲に形成され, この層の生成が高温加速寿命と密接な関係があることが明らかである。

アニールにおける微細構造の変化をさらに詳しく調べるために透過型電子顕微鏡による観察を行った。代表的な結果をPhoto. 2に示す。アニール処理を行わない試料に無数の転位ループが認められる。これに対して, アニール後の試料ではこのような転位ループは全く認められない。転位ループは酸素空位の集合によって生成するものと考えられている^{12, 13)}ことから, アニール処理を行っていない試料では, 多量の酸素空位が生成しているものと推測できる。アニールによって酸素空位はかなり減

Photo.2 TEM images of (a) non-annealed chip, and (b) annealed chip.

少していることが予想される。以上の結果は高温負荷寿命と良く対応するものである。従って、絶縁抵抗の劣化は酸素空位の electrolytic migration によるという説が支持されるものと言える。

絶縁抵抗の劣化現象が酸素空位の生成及び移動に因るのであれば、劣化した試料を再度、酸化処理することによって絶縁抵抗が復帰するものと考えられる。高温加速試験で絶縁抵抗の劣化した試料を焼成後のアニール条件と同一条件、即ち 1100°C 、3時間、 $\text{Po}_2=10^{-6}\text{MPa}$ で再酸化した場合に、単に絶縁抵抗だけでなくその高温加速寿命も完全に復帰することは既に報告した⁴⁾。このことは酸素空位の electrolytic migration によって劣化が起こるという説を強く支持するものである。しかしながら、再酸化によって復帰したのか、単に熱エネルギーにより復帰したのかは明確ではない。

そこで、絶縁抵抗の劣化したチップコンデンサの再アニール条件について更に検討した。再アニール処理チップのインピーダンスの周波数依存性をFig.3に示す。高温加速試験後のチップでは圧電共振によるリップルが認められる。 300°C 、1h以上の再アニール処理でリップルは消えることが分かる。このリップルはイオンの移動に起因する残留分極のために生じるものと予想され、 300°C という低温でもイオンの再配列が十分に進むものと考えられる。再アニール後の高温加速寿命をTable 1に示す。

Fig.3 Effect of re-annealing after HALT on the $|Z|-f$ characteristics.

Table 1 Effect of re-annealing after HALT on the resuscitation of insulation resistance.

Re-annealing Condition	Life Time(h)
as fired	0.0
as annealed	5.50
after HALT	0.0
300°C X 1h (N ₂)	0.11
300°C X 1h (air)	5.53
300°C X 3h (N ₂)	5.75
500°C X 3h (N ₂)	5.8
200°C X 120h (N ₂)	0.24

300°C, 1hのアニールでは寿命は完全には復帰しないが, 300°C, 3hでの熱処理で絶縁抵抗及び寿命が完全に復帰することが分かる. 焼成後のアニールを300°C, 3h(N₂)の条件で行った場合には, 寿命に対する効果は全く認められない. このことは, 酸素空位の移動だけでなく, 結晶粒界あるいはNi電極-誘電体界面が高温負荷時の絶縁抵抗劣化の支配的要因であることを示唆しているものと思われる. また, 再アニールを空気中で行った場合には, 300°C, 1hで寿命が復帰していることから, 電極界面あるいは粒界の酸化が絶縁抵抗の復帰に効いている可能性が考えられる.

IV 結 論

Ni電極積層セラミックコンデンサの高温加速試験における絶縁抵抗の劣化に及ぼすアニールの影響について調べた. その結果, 以下の結論を得た.

- (1) 焼成後に1100°C前後でアニールを行うことにより, 絶縁抵抗の高温加速寿命は長くなる. これは再酸化によるものと考えられる.
- (2) アニールによってNi電極周囲にFe, Mnイオンに富む偏析層が生成する. Feイオンの誘電体中への拡散が抑制されることによって寿命が長くなる.
- (3) アニールを行わない試料で無数の転位ループが認め

られた. アニールによる再酸化で転位ループは消滅した.

- (4) 高温加速試験で絶縁抵抗の劣化した試料を300 °Cで3時間熱処理することによって, 絶縁抵抗が復帰するだけでなく, その寿命も完全に復帰した.
- (5) 絶縁抵抗の劣化は酸素空位の電解マイグレーションに因るものと考えられる. また, 粒界もしくはNi電極-誘電体界面がその支配的要因であるものと考えられる.

文 献

- 1) 野村武史, 出水由一, 中野幸恵: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 2) E.Loh: J. Appl. Phys., 53, 6229 (1982).
- 3) K. Lehovec and G.A.Shirn: J. Appl. Phys., 33, 2036 (1962).
- 4) T.Nomura, S.Sumita, Y.Nakano and K.Nishiyama: Proc. of 5th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 29 (1990).
- 5) S.Sumita, K.Nishiyama, M.Ikeda, Y.Nakano, and T.Nomura: J. Amer. Ceram. Soc., 74, 2739 (1991).
- 6) J.Iteguchi and S.Itoh: Laying open for public inspection of an application, No.109104 of 1985, Japan.
- 7) R.Munikoti and P.Dhar: Proc. Electronic Component Conf., 37th, 129 (1987).
- 8) R.Munikoti and P.Dhar: IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-11, 342 (1988).
- 9) J.Rodel and G.Tomandl: J. Mater. Sci., 19, 3515 (1984).
- 10) K.Okazaki and H.Igarashi: Ferroelectrics, 27, 263 (1979).
- 11) J.B.McChesney, P.K.Gallagher, and F.V.DiMarcello: J. Amer. Ceram. Soc., 46, 197 (1963).
- 12) M.Fujimoto: Seramikkusu, 25, 1044 (1990).
- 13) 佐藤陽, 中野幸恵, 出水由一, 野村武史: 日本素材物性学会平成3年度年会講演要旨集, 15 (1991).