研 究

Ni 内部電極積層セラミックコンデンサの IR 加速寿命に及ぼす材料混合度の影響

佐藤 陽, 中野 幸恵, 野村 武史

TDK (株)基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Effect of the Mixing Procedure on the Reliability of Multilayer Ceramic Capacitors with Ni Electrode

Akira Sato, Yukie Nakano and Takeshi Nomura

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-matsugashita Minami-hatori, Narita 286.

Received June 30, 1995

SYNOPSIS

The effect of the mixing procedure of dielectric materials on electrical properties for multilayer ceramic capacitors (MLCCs) with Ni-electrode has been studied. When mixing is not enough, the fraction defective of insulation resistance is high and the failure mode of accelerated life of insulation resistance show two types (early failure mode and wear-out failure mode). As a result of analysis, segregated phase of small amount of ingredients was detected at the defective spot. These segregated phases resulted from lack in mixing of dielectric materials. It is concluded that highly reliable MLCCs with Ni-electrode are achieved by controlling the mixing procedure of dielectric materials.

KEY WORDS

multilayer ceramic capacitor, Ni-electrode, insulation resistance, highly accelerated life test.

1 緒 言

多くの電子機器の受動部品として広く用いられている積層セラミックコンデンサは、内部電極を介してセラミック誘電体層を何層も重ね、この両端に外部電極を設けた構造をとる。この内部電極として従来、貴金属であるPdが用いられてきたが、原料コストが高いという問題があり、低コスト化のための検討がなされてきた。その中の一手法として、従来のPd内部電極の代替としてNiを用いた積層セラミックコンデンサの開発、実用化の検討が行われてきた。また、最近の電子部品の動向として、表面実装技術の進歩に伴う軽薄短小化が進んでおり、積層セラミックコンデンサにおいても小型化、容量高密度化の流れは著しい。容量高密度化のための手法として、材料の比誘電率を高くする、あ

るいは積層セラミックコンデンサの設計上誘電体層厚みを薄くし、積層数を増やすといった方法等がとられる。著者らも耐還元性誘電体材料の信頼性について研究を行ってきた結果^{1)~3)}、大容量、高信頼性Ni内部電極積層セラミックコンデンサを開発した。今後、更なる小型化、容量高密度化が予想され、粉体プロセスとその評価方法がより一層重要になるものと思われる。本研究では、この一環として誘電体作成のプロセス、特に材料混合度が積層セラミックコンデンサの信頼性に及ぼす影響について調べたので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 試料の作製

誘電体材料組成は容量の温度特性がY5V規格 (-30~

+80℃の範囲内で容量変化率が-82~+22%以内)を満足するものとして, $[(Ba_{1-x}Ca_x)O]_m [(Ti_{1-y}Zr_y)O_2] + aMnO + bSiO_2 + cY_2O_3 + V_2O_5 + W_2O_3$ ($X=0-0.07, Y=0.18, m=1.004, a=0.2wt\%, b=0.2wt\%, c=0.3wt\%$)⁷⁾とした。主原料であるBaTiO₃, CaTiO₃およびBaZrO₃に焼化学製の水熱合成粉(0.5μm)を用い, 微量添加物として試薬特級の酸化物あるいは炭酸塩を用意した。各原料を所定比に秤量後, 湿式ボールミル(水)で混合した。得られた誘電体材料とアクリル樹脂, 有機溶剤を混練して誘電体ペーストを作製し, ドクターブレード法によりシート成形を行った。この誘電体シート上にNiペーストを印刷後, 複数のシートを積層・圧着し, 切断してグリーンチップを得た。これを空气中300℃, 2時間の熱処理で脱脂後, 1200~1400℃の所定温度で2時間焼成した($10^{-9} \sim 10^{-4}$ MPa)。焼成後, 誘電体の再酸化を目的に1100℃, $P_{O_2}=10^{-9}$ MPaの条件下で3時間熱処理を行った。このようにして得られたチップをバレル研磨した後, 内部電極が露出する両端面にCu電極を焼き付け, Ni, Sn-Pb合金メッキを施し, 積層セラミックコンデンサを得た。

2.2 チップコンデンサの評価

得られた積層セラミックコンデンサについて初期特性(容量, 誘電損失, 抵抗)の評価を行った。容量, 誘電損失の測定は, 150℃, 1時間の熱処理の後24時間後にLCRメータ(HP-4284A)にて測定した。次に絶縁抵抗計(HP-4329A)を用いて, dc 25Vにて初期IR(絶縁抵抗)を測定した。IR測定値が低く, 正規分布からはずれた分布を形成するサンプルを不良品とみなし, これについて不良解析を行った。また, IRの経時劣化について加速試験(Highly Accelerated Life Test; HALT)を行った。初期IRが正常なサンプルについて200℃, dc 10V/μmの高温負荷の条件下で漏洩電流を測定し, 絶縁抵抗が $10^9 \Omega$ まで低下するのに要した時間を寿命時間とした。

3 結果および考察

3.1 絶縁抵抗(IR)の高温負荷寿命

混合時間を4時間, 20時間と変えて, 混合時間が諸特性に及ぼす影響について調べた。結果をTable 1に示す。混合時間が4時間と短いときには, 初期IR不良率が高いことが分かる。次に初期IRが正常なサンプルについてIRの加速寿命試験を行った。これは温度と電圧で寿命を加速させる試験方法で, 以下の経験式が知られている。⁸⁾

$$(t_1/t_2) = (V_2/V_1)^n \exp \{E_s / (k(1/T_1 - 1/T_2))\} \quad (1)$$

t:平均寿命時間(MTTF) V:直流電圧

n:電圧加速係数 E_s :活性化エネルギー

k:ボルツマン定数 T:温度

1, 2:条件を表す添字

ここで活性化エネルギー E_s , 電圧加速係数nはそれぞれサンプル, 試験条件に依存する値であるが, 本研究で用いたサンプルについては, $n=3.0$, $E_s=1.25 \sim 1.42$ eVという値が得られている。⁹⁾ この試験により測定したIR寿命時間をTable 1に示す。混合が短時間の場合, IR寿命時間が短くなることが分かった。更に詳しく

Table 1 Effect of mixing time on electrical properties of MLCC.

Mixing time(h)	4	20
Thickness of dielectric layer(μm)	8.30	8.65
C(μF)	5.92	6.04
tan δ (%)	2.40	2.29
IR($\times 10^9 \Omega$)	3.9	3.9
IR $\leq 10^8 \Omega$ (%)	15	0.5
Life time(h)	11.5	14.6

調べるため, IR寿命時間のワイブル解析を行った。結果をFig. 1, 2に示す。長時間混合に比べて短時間混合の場合は, IR寿命が短いサンプルが含まれている。解析の結果, 20時間混合の場合は形状パラメータが1より大きい摩耗故障型の分布をもつのに対し, 4時間混合では寿命の長いものと短いものの2つの分布に分かれることが明らかになった。寿命時間の長い分布は形状パラメータが1より大きい摩耗故障型分布で, 寿命時間の短い分布は形状パラメータが1より小さい初期故障型の分布であった。

加速寿命試験における摩耗故障型のIR劣化メカニズムについて, これまでに検討を行い報告をしてきたが¹⁻³⁾, 粒界及び粒内の性質が大きな影響を及ぼしていることが明らかとなっている。酸素空位に起因する転位ループが粒内に多数存在する場合は寿命時間が短いこと, これら転位ループの生成は焼成条件・微量添加物に大きな影響を受けること, また, 焼結助剤として添加しているSiがBaと選択的に反応して粒界相(三重点)を形成するため, Aサイト/Bサイト比が1より小さくなった粒界近傍は耐還元性が低下し, IR寿命に大きな影響を及ぼすこと等を既に報告した。

これに対し, 初期故障型のIR劣化メカニズムについては明らかとなっていない。何らかの欠陥が初めから

Fig.1 Weibull distribution of accelerated life time.
(Mixing time: 4hr)

Fig.2 Weibull distribution of accelerated life time.
(Mixing time: 20hr)

内在（潜在）しており、その欠陥がIR劣化の直接の原因になって初期故障型の破壊に至るものと考えられる。長時間混合では初期故障型の分布を示さず、初期IR不良率も非常に少ないのに対し、短時間混合ではこの逆の結果となった。即ち、初期IR不良とIR加速寿命試験における初期故障型のIR劣化、破壊の間には何らかの相関が存在すると推定された。これらの原因を明らかにするため、初期IR不良サンプルの劣化箇所の分析を試みた。

3.2 劣化箇所の解析

まず初めに初期IR劣化箇所の同定を試みた。予めIR劣化箇所の存在する誘電体を抵抗測定により特定しておき、次に誘電体層に垂直に研磨を行った。劣化箇所が削られると、セラミックコンデンサの抵抗が急激に回復するので、抵抗が回復する瞬間に研磨を終了すれば、劣化箇所が露出される。このようにして露出し

た劣化箇所を、SEM、EPMAにより分析を行った。その結果をFig. 3に示す。劣化箇所には添加成分のMn, Yが偏析し、Zrが不足していることがEPMA分析の結果明らかになった。異常部に於いてもBa, Tiはほぼ均一に分布していることから、これらの偏析相は主成分であるBaTiO₃中に高濃度で固溶しているものと考えられる。

MnイオンはBaTiO₃に固溶するとアクセプター準位を形成し、一方YイオンはAサイトに固溶してドナー準位を形成すると考えられる。高温負荷時のIR劣化メカニズムに関するこれまでの検討結果、IR劣化はアクセプターイオンの添加によって加速され、ドナーイオンの添加によって抑制されると報告されている。^{5, 9, 10)}

Mnが固溶すると高温負荷時のIR劣化に悪影響を及ぼす酸素空位を生成するためIR劣化は加速されと考えられる。また、Yイオンの固溶により生成する陽イオン空位が、酸素空位を補償するためにIR劣化は抑制されと考えられる。

ここで、MnイオンとYイオンの固溶のバランスについて考察をする。還元雰囲気中の焼成では、

という、酸素の解離（還元）反応が起こり酸素空位を

Fig.3 Analysis of IR defective spot.
(1) SEM image. (comp.)
(2) EPMA analysis.
(a)Zr, (b)Mn, (c)Y

生成する。従って質量作用の法則から②式に於けるMnの固溶には限界があると考えられる。即ち、IR劣化箇所はYイオンが高濃度で固溶したn型半導体を形成していると考えられる。

3.3 混合時間が添加成分の分散に及ぼす影響

混合時間が添加成分の分散に及ぼす影響を調べるため、混合後の材料を10kgf/cm²の圧力で円板状に成型し、表面のEPMA分析を行った。Fig. 4から、混合時間を長くするほど添加成分の分散が進むことが分かる。各元素のEPMA強度分布のCV値 ($=\sigma$ (標準偏差) / $\bar{X}$ (平均強度)) を縦軸に、混合時間を横軸にとりFig. 5に示す。特に、添加成分のMn, Yが短時間混合の場合に分散がされず、Fig. 4からこれら添加成分が同一箇所に偏析していることが分かった。これは、IR劣化箇所にMnと希土類元素の偏析が認められるという解析結果と良く一致する。即ち、焼成後のIR劣化箇所に認められた偏析相の原因は、混合時の添加成分の未分散にあると言える。短時間混合により初期IR不良率が高くなることと、ここにはデータを示さないが積層セラミックコンデンサの設計で誘電体層厚みを薄くするほど初期IR不良率が高くなることから、初期IR不良率は誘電体層厚みと添加成分偏析相の大きさの分布の関数として表されることが考えられる。即ち、誘電体層厚みより大きい偏析相が存在する場合（偏析相が対向電極間に渡っている場合）、初期IR不良に至ると考えられる。また、偏析相が誘電体層厚みと同程度で少しだけ小さい場合には初期IR不良には至らないが、高温負荷時の初期故障型分布の原因になるものと考えられる。

4 結 論

誘電体材料混合プロセスが積層セラミックコンデンサの諸特性に及ぼす影響を調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) 混合時間が短い場合、初期IR不良率が高く、高温負荷時のIR寿命も短くなる。
- (2) 短時間混合のIR寿命分布は初期故障型と摩耗故障型の2つの分布に分かれるが、混合時間を長くすると摩耗故障型の分布のみを示すようになる。
- (3) 初期IR不良箇所の解析の結果、添加成分のMnやYが偏析していることが分かった。これらの偏析相が初期IR不良や、高温負荷時の初期故障型IR劣化の原因になっているものと考えられる。
- (4) これらの偏析相は、混合時間を長くすることで抑制できる。誘電体材料混合プロセスを制御することに

Fig.4 EPMA analysis of dielectric materials.
(1) Mixing time: 4hr.
(2) Mixing time: 20hr.

Fig.5 Effect of mixing time on ingredients dispersion.

より高信頼性積層セラミックコンデンサを得ることが可能になった。

文 献

- 1) T. Nomura, S. Sumita, Y. Nakano and K. Nishiyama: Proc. of 5th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, (1990) 29.
- 2) S. Sumita, K. Nishiyama, M. Ikeda, Y. Nakano and T. Nomura: J. Ame. Ceram. Soc., 74(1991) 2739.
- 3) 野村武史, 出水由一, 中野幸恵: 粉体および粉末冶金, 39, (1992) 618.
- 4) 野村武史, 佐藤陽, 人見篤志, 中野幸恵: 粉体およ

- び粉末冶金, 39 (1992) 590.
- 5) 人見篤志, 佐藤陽, 中野幸恵, 野村武史: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 455.
- 6) 野村武史, 人見篤志, 佐藤陽, 中野幸恵: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 677.
- 7) 中野幸恵, 佐藤陽, 人見篤志, 野村武史: 特願平4-101788.
- 8) T. I. Prokopowicz and A. R. Vaskas: *Final Report ECOM-90705-F*, Oct. 1969: NTIS AD-864068.
- 9) J. B. McChesney, P. K. Gallagher and F. V. DiMarzio: *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 197.
- 10) K. Okazaki and H. Igarashi: *Ferroelectrics*, 27 (1979) 263.