



探討微波燒結對(Zn, Mg) TiO₃-based 積層陶瓷電容器的顯微結構與介電性質之影響

李英杰¹、林鼎翔²

¹ 國立屏東科技大學 材料工程研究所 副教授 ² 研究生

¹ 分機：7556 ycleee@mail.npust.edu.tw

摘要

積層陶瓷電容器 (multi-layers ceramic capacitor, MLCC) 具有良好絕緣性、熱穩定性與高介電係數等優點。目前 NPOMLCC 使用的內電極通常採用銀或銀 / 鈦合金電極，只有部分轉至材料成本較低廉的鎳電極。研究指出在自然環境長時間的使用下，積層陶瓷電容器的銀或銀 / 鈦合金電極會有電極發生遷移而造成電容器絕緣電阻 (insulation resistance, IR) 的降低而損壞。本研究以 ZMT' 積層陶瓷電容在不同燒結方式下 (如傳統燒結、微波燒結)，探討銀內電極的微結構變化與銀離子擴散至介電層濃度高低的影響。在元素分析方面，為了確保 EDS 分析具有可信度，所以將 ZMT' MLCC 在介電層中選 6 個位置做 EDS 分析，每一組試驗均以二個樣品做 EDS 的分析，而每一個樣品各分析六點，所以共分析 12 個點。由 EDS 實驗結果得知，傳統燒結的 ZMT' MLCC 直接燒結至 900°C，其銀離子擴散至介電層的濃度非常高。而使用微波燒結的 ZMT' MLCC 能有效的抑制銀擴散。本研究亦量測不同燒結條件下 MLCC 試片的絕緣電阻變化，而量測條件是將試片經過高溫高溼長時間 (85°C/R.H.95%/336hr) 處理下之絕緣電阻的變化。實驗發現絕緣電阻值會隨著存放時間的增加而下降，不過當使用微波燒結方式時，試片絕緣電阻值劣化程度較少。

一、前言

隨著現今電子儀器、設備以及機械的小型化、輕量化、多功能以及高品質、高密度化的需求，使得陶瓷電容器也朝向輕薄短小的方面發展，以配合市場上的需求。而在應用的過程中，必須達到在使用環境下保持著相當程度的穩定度，於是在電容使用方面就有著 Z5U、Y5V、X7R 和 NPO 等不同的規格所訂定出。通常 NPO MLCC 是使用在較高頻的範圍，在製造高頻積層結構元件時，內導體金屬必須能與陶瓷介電材料共燒，因而限制所能選用的內導體金屬材料，而為了符合在高頻下具有高品質因素 (Quality Factor, Q) 之需求，並降低其可能產生之肌膚 (Skin Effect) 效應，選擇一高導電性電極材料並搭配積層陶瓷元件結構，製作成一表面平整之高緻密金屬膜，是維持其高頻特性之基本需求。

在 NPO MLCC 金屬導體的選用上，因為是 NME 製程，所以銀或銀鈦合金被廣泛地被使用。其中以銀為主要首選，原因不外乎是 ^[1] 銀因具有高導電度及低損耗特性；^[2] 成本比銀鈦合金低很多。除此之外，銀與介電陶瓷的共燒不需在還原氣氛下進行，大大地簡化了製程條件。然而，銀在介電陶瓷的介電層中擴散對於 MLCC 的可靠性造成的影響非常值得關注，文獻指出有許多因素例如在高溼度環境下施加直流電壓，會造成銀發生明顯的擴散現象 ^[1-6]；而銀在基材中的擴散除了直接造成漏電流的增加，使絕緣電阻降低，更有可能造成介電崩潰 (Dielectric Breakdown) 而降低元件可靠度。其他文獻指出有許多其他因素亦可能造成銀在基材中的擴散現象，諸如燒結氣氛、燒結溫度、環境溼度以及元件使用時的電壓，皆可能降低元件的可靠性及使用壽命 ^[7-10]。

鈦酸鋅 (ZnTiO₃) 為具有 ABO₃ 型態之鈦鐵礦結構，是相當好的微波介電材料 ^[11-14]。其介電常數大約為 19(10GHz 下)，具有相當高的 Q 值 (Quality Factor) 或 $Q \times f$ (大約為 56000 - 69000) 值，其溫度係數 τ_c 約 = -55ppm/°C。添加少量的 Mg 離子會提升 ZnTiO₃ 的介電常數與居理溫度，以及細化 ZnTiO₃ 晶粒、和有效的增加 ZnTiO₃ 之熱穩定性及增加 ZnTiO₃ 燒結緻密化。相關文獻指出 ^[15] 此材料添加少量的鋅硼燒結助劑時，可降低燒結溫度至 900°C 以下。

本研究以純銀內電極的 ZMT' MLCC 為試片，此一試片可以被燒結緻密在燒結 880°C ~ 900°C 持溫 1 小時。試片分別經過傳統燒結與微波燒結後，探討燒結方式的改變是否有效的抑制銀擴散至介電層。利用 EDS 分析銀離子擴散到介電層之濃度，以 SEM 觀察其微結構之差異。另外，本研究亦對試片在高溫高溼長時間電阻值的變化作一系列比較。

二、實驗步驟

2.1 (Zn,Mg)TiO₃-based MLCC 製備：

本研究使用之積層陶瓷電容器的介電材料為 $[(Zn_{0.95}Mg_{0.05})Ti_{1.225}O_3 + 1\%3ZnO \cdot 2B_2O_3]$ 簡稱為 ZMT'，而在 (Zn,Mg)TiO₃-based MLCC 中，堆疊 10 層介電層與金屬層。在內電極材料方面以純 Ag 主，將純銀顆粒 (1μm) 配製成金屬膏後印刷在 (Zn,Mg)TiO₃-based 介電陶瓷薄帶上，內電極厚度約為 2μm，介電層厚度 17μm。

2.2 (Zn,Mg)TiO₃-based MLCC 在不同燒結方式下銀離子濃度分析

將 ZMT' MLCC 搭配純銀內電極的試片做燒結處理，其燒結條件分為傳統燒結與微波燒結。微波燒結設定燒結溫度為 800°C ~ 900°C 持溫 1h，其升溫速率為 5°C/min。

利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 做微結構的分析、而 EDS 是針對 ZMT' MLCC 介電層做區域範圍的元素分析，為了確保 EDS 分析具有可信度，所以將 ZMT' MLCC 在介電層中選 6 個位置做 EDS 分析，每一組試驗均以二個樣品做 EDS 的分析，而每一個樣品各分析六點如圖 1 所示，所以共分析 12 個點，再取平均值與最大最小值。恆溫恆濕機的測試是利用型號 (HSIN CHIEN XIANG AJH-80PE)，將 ZMT' MLCC 在兩端接出單芯線，將其 ZMT' MLCC 試片在恆溫恆濕機做測試條件為 85°C、R.H.95%，336hr，在利用接出來的單芯線量測絕緣電阻 IR 值的差異，其條件參數參照 JEDEC STANDARD：(See J-STD-020) 規範做為範例。

三、結果與討論

3.1 不同的燒結方式對 ZMT' 介電陶瓷密度和顯微結構的影響

圖 2 為 ZMT' 陶瓷在不同燒結方式下隨著溫度上升的密度曲線圖。當微波燒結溫度高於 880°C 時 ZMT' 陶瓷密度遠高於傳統燒結。ZMT 陶瓷理論密度是 4.95g/cm³，ZMT' 微波燒結在 840°C 時的密度可超過 95% 的理論密度 (4.75g/cm³)。相對於傳統燒結，ZMT' 陶瓷必須在 900°C 才可獲得 95% 的理論密度。換句話說，微波燒結可以應用在較低的燒結溫度 (840°C)，而在傳統的燒結的溫度必須在 900°C 以上。微波燒結跟傳統燒結所可得到最佳緻密溫度差了 60°C。微波和傳統燒結的最高密度分別為 4.92g/cm³ 在 900°C 和 4.90g/cm³ 在 920°C。

圖 3 為 ZMT' 陶瓷在不同燒結方式下的線性收縮 ($\Delta L/L_0$)。結果表明，微波燒結提高了 ZMT' 的緻密性。微波燒結在 840°C 即可達到傳統燒結在 900°C 相同的收縮率。當溫度低於 800°C 時候並沒有顯著的差別。另一方面，圖 4 為銀電極的線性收縮率 ($\Delta L/L_0$)，結果顯示微波燒結提高了試片的燒結收縮率。

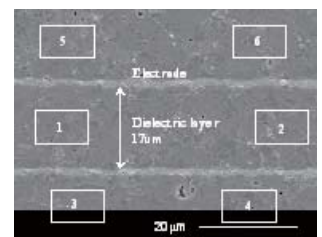


Fig. 1: The analysis position of EDS for ZMT' MLCC; total six points are measured.



圖5為銀電極在不同燒結方式下700°C的微觀結構。從圖5 可以發現傳統燒結時銀電極已緻密化，但晶粒尺寸不明顯。但是使用微波燒結，讓緻密化更加的明顯，如圖所示。

3.2 微波燒結中銀擴散對ZMT' MLCC的介電性能影響

據報導，在高溫時候銀內電極的擴散發生在ZMT' 的介電層和銀/鈹內電極共燒) 想了解銀擴散到陶瓷層的情形，所以對陶瓷層中取六個點作EDS分析，以確保 EDS的再現性和可靠性。圖6 顯示了銀擴散到ZMT' MLCC的EDS在不同的燒結方式。

當使用傳統燒結時，會有明顯的銀離子擴散到絕緣層。根據EDS分析，在ZMT' 微波燒結絕緣層的Ag濃度大約是0.1at%，而銀離子的擴散在傳統燒結約為2.0at%。這一實驗結果表明，微波燒結能有效地抑制銀離子擴散到陶瓷層。

使用微波燒結可以有效抑制銀離子擴散到ZMT' 介電層的原因是，在微波燒結的過程中會使ZMT' 介電層更加緻密，減少ZMT' 介電層的孔隙率以致於銀離子不易擴散到介電層。微波電磁能量下降到300GHz的300兆赫的頻率範圍內，體積吸收了電磁能量，並轉換成熱能。傳統燒結中，是透過熱對流之間傳導，輻射和傳統燒結^[16]機制轉移不同當MLCC的傳統加工燒結，ZMT' 介質表面首先被加熱，在傳導到內部。然而，微波加熱材料是先從內部產生熱量，然後平均加熱整個體積。^[17]

表一顯示了不同燒結方式下的ZMT' MLCC電氣性能。微波燒結溫度似乎有增加ZMT' MLCC介電性能的效果，因為介電常數隨著燒結溫度的增加而上升。特別是燒結在920°C時介電常數是高於在900°C燒結的試片，原因是金紅石相的增加，(從掃描電鏡分析中觀察)。眾所皆知，少量的金紅石相的存在可以提高陶瓷電介質常數，因為金紅石電介質常數， $\epsilon_r = 105$ ，遠高於六角形 ZnTiO_3 相， $\epsilon_r = 19$ 。然而在於絕緣電阻值方面是差異較明顯，銀擴散至介電層會使絕緣電阻值下降導致MLCC壽命減短，而傳統燒結絕緣電阻大約為 $1 \times 10^{10} \text{ Ohm}$ 而微波燒結的絕緣電阻值大約為 $1 \times 10^{11} \text{ Ohm}$ ，差了一個order，因為銀離子遷移導致，由銀擴散到介電層。這一結果也可以證實EDS分析。此外，微波燒結已被證明是典型的增強緻密化和晶粒成長。

為了證明銀遷移或擴散至介電層會造成絕緣電阻劣化，所以利用恆溫恆溼85、R.H.85 %環境下做長時間絕緣電阻的量測。圖7 為傳統燒結與微波燒結在恆溫恆溼85°C、R.H.85%條件下，對ZMT' MLCC做絕緣電阻的量測，我們可以發現到，微波燒結後的ZMT' MLCC在恆溫恆溼85°C、R.H.85%下所量測的絕緣電阻比傳統燒結後的ZMT' MLCC高，由此可證明微波燒結較佳。

為了證明銀遷移或擴散至介電層會造成絕緣電阻劣化，所以利用恆溫恆溼85、R.H.85 %環境下做長時間絕緣電阻的量測。圖7 為傳統燒結與微波燒結在恆溫恆溼85°C、R.H.85%條件下，對ZMT' MLCC做絕緣電阻的量測，我們可以發現到，微波燒結後的ZMT' MLCC在恆溫恆溼85°C、R.H.85%下所量測的絕緣電阻比傳統燒結後的ZMT' MLCC高，由此可證明微波燒結較佳。

四、結論

- 1.ZMT' 的MLCC與不同燒結方式進行了調查。結果歸納如下。微波燒結可以使ZMT' 陶瓷在較低的溫度燒結緻密(840°C)，而在傳統的燒結中，當溫度低於880°C並不緻密。微波燒結溫度比起傳統燒結溫度可以降低約60°C。
- 2.使用微波燒結對ZMT' 介電層中銀離子擴散的情形。根據 EDS分析，使用微波燒結的Ag ZMT' 介電層中的濃度大約是0.1at%，而使用傳統燒結銀離子濃度約為2.0at%。這一結果表明，微波燒結能有效抑制銀離子擴散進陶瓷層。

【致謝】作者感謝國科會NSC 99-2221-E-020-018對經費的支持。

參考文獻

- [1] D. J. Gasper, F. K. Patterson, and B. L. Irolido, "Silver Reliability in a Multilayer Ceramic Packaging"; in ISHM 1988 Proceedings pp. 246-55. International Society for Hybrid Microelectronics, Reston, VA, 1988.
- [2] C. R. S. Needs, "Environmental Durability of Silver Multilayer Circuits"; pp. 173-78 in ISHM 1994 Proceedings. International Society for Hybrid Microelectronics, Reston, VA, 1994.
- [3] D. E. Riemer, "Material Selection and Design Guidelines for Migration-Resistant Thick-Film Circuits with Silver-Bearing Conductors"; pp. 287-92 in ECC 31st Proceedings (Atlanta, GA), 1981.
- [4] A. Hornung, "Diffusion of Silver in Borosilicate Glass"; pp. 250-55 in ECC 18th Proceedings (Atlanta, GA), 1968. [5] T. Martin and D. Schroeder, "Reliability Analysis of LTCC MCM's Utilizing Silver Conductives"; pp. 295-300 in ISHM 1994 Proceedings. International Society for Hybrid Microelectronics, Reston, VA, 1994.
- [6] I. K. Yoo, L. C. Burton and F. W. Stephenson, "Electrical Conduction Mechanisms of Barium-Titanate-Based Thick-Film Capacitors," IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol., CMT-10 [2] 274-282 (1987).
- [7] H. Y. Lee, K. C. Lee, J. N. Schunke and L. C. Burton, "Leakage Currents in Multilayer Ceramic Capacitors," IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol., 7 [4] 443-453 (1984).
- [8] R. Munikoti and P. Dhar, "Highly Accelerated Life Testing (HALT) for Multilayer Ceramic Capacitor Qualification," IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-11 [4] 342-345 (1988).
- [9] Ying-Chieh Lee "Dielectric Properties and Reliability of $\text{ZnO.95MgO.05TiO}_3 + 0.25\text{TiO}_2$ MLCCs with different Pd/Ag ratio of electrodes" International Journal of Applied Ceramic Technology. xx (2008) 1-10.
- [10] H. C. Ling, A. M. Jackson, "Correlation of Silver Migration with Temperature-Humidity-Bias (THB) Failures in Multilayer Ceramic Capacitors," IEEE Transactions on Components, Hybrids, And Manufacturing Technology, 12 (1), 130-37, March, 1989.
- [11] H. T. Kim, S. H. Kim, S. Nahm and J. D. Byun, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Zinc Metatitanate-Rutile Mixtures Using Boron" J. Am. Ceram. Soc. 82 [11] (1999) 3043.
- [12] H. T. Kim, S. Nahm and J. D. Byun, "Low-Fired (Zn,Mg)TiO₃ Microwave Dielectrics" J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3476
- [13] H. T. Kim, J. D. Byun and Y. Kim, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanate (I)" Mater. Res. Bull. 33[6] (1998) 963.
- [14] H. T. Kim, J. D. Byun and Y. Kim, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanate (II)" Mater. Res. Bull. 33[6] (1998) 975.
- [15] Y. C. Lee, W. H. Lee and F. T. Shiao, "Microwave Dielectric Properties of $\text{ZnO.95MgO.05TiO}_3 + 0.25\text{TiO}_2$ Ceramics with $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ Addition; Japan Journal of Applied Physics 43 [11A] (2004) 7596.
- [16] Y. C. Lee and W. H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. 44 [4A] (2005) 1838-1843.
- [17] Morteza Oghbaei, Omid Mirzaee, Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 175-189.

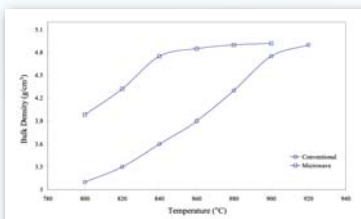


Fig. 2: The bulk density of ZMT' ceramics produced by both sintering methods as a function of the sintering temperature.

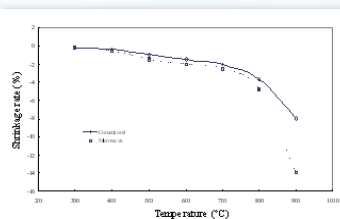


Fig. 3: The shrinkage rate of ZMT' ceramics produced by both sintering methods as a function of the temperature.

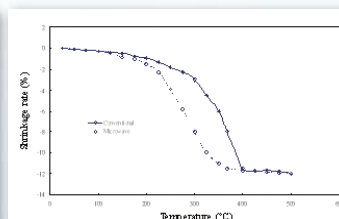


Fig. 4: The shrinkage rate of Ag electrodes produced by both sintering methods as a function of the temperature.

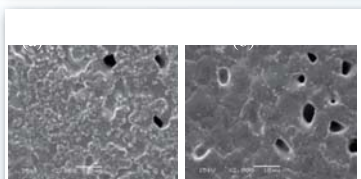


Fig. 5: SEM microstructures for Ag electrode sintered at 700°C (a)conventional sintering and (b) microwave sintering.

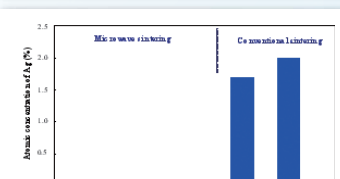


Fig. 6: Average Ag concentration in the dielectric layer of ZMT' MLCC with different sintering temperature and method

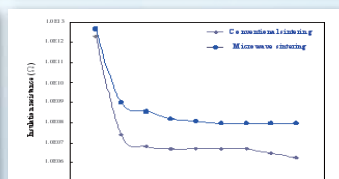


Fig. 7: The electrical resistances measured under a temperature of 85 °C and relative humidity of 95% when ZMT' MLCC undergoes different sintering method and storage times

Table. The electrical properties of ZMT MLCC sintered under different conditions

Microwave-sintering temperature (°C)	Permittivity	Dielectric Loss ($\times 10^{-4}$)	Insulation Resistance (MΩ)	Breakdown Voltage (V/mm)
870	27.1	3.6	45000	45.7
900	29.9	2.1	250000	49.3
920	36.0	6.6	380000	47.1
Conventional	29.0	2.2	150000	39.7