

文章编号: 1004 - 0609(2005) 12 - 1998 - 05

陶瓷电容器镍电极的致密化过程^①

王旭东, 樊自拴, 孙冬柏, 孟惠民, 俞宏英

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘 要: 分别在 550、650、750 和 950 ℃ 的烧结温度下制备陶瓷电容器贱金属镍电极。研究了烧结温度对镍电极附着力和方阻的影响, 分析了不同烧结温度下镍电极的微观组织和成分, 揭示了镍电极致密化过程的本质。结果表明, 随着烧结温度的增加, 镍电极附着力逐渐增大, 方阻逐渐下降; 烧结温度是影响镍电极致密化过程的重要因素, 950 ℃ 时形成了连续、致密的三层结构电极, 中间层与镍电极附着强度相关; 镍电极的致密化过程分为液态玻璃的生成、镍粉颗粒的溶解-析出和固相骨架的形成 3 个阶段。

关键词: 镍电极; 陶瓷电容器; 致密化; 烧结温度

中图分类号: TM 534

文献标识码: A

Densification process of Ni electrodes in ceramic capacitors

WANG Xu-dong, FAN Zi-shuan, SUN Dong-bai, MENG Hui-min, YU Hong-ying

(Beijing Center for Corrosion and Protection,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The Ni base metal electrodes in ceramic capacitors were prepared at sintering temperature of 550, 650, 750 and 950 ℃, respectively. In order to elucidate the densification process mechanisms of Ni electrodes, the effects of sintering temperature on the adhesion and square resistance of Ni electrodes were studied, and the microstructures and compositions of Ni electrodes at various sintering temperatures were analyzed. With the increase of the sintering temperature, the adhesion force of Ni electrodes enhances, and the square resistance decreases. The SEM and EDS results show that the sintering temperature has a significant effect on the densification process of Ni electrodes. A continuous and compact electrode with the three-layer structure is formed at 950 ℃, and the adhesion strength of Ni electrodes is dependent on the middle layer. The densification process of Ni electrodes include three stages, such as the formation of liquid glass, the dissolution and precipitation of Ni particles and the formation of solid framework.

Key words: Ni electrode; ceramic capacitor; densification; sintering temperature

陶瓷电容器是一类重要的电子信息元器件, 广泛应用于激光装置、电子显微镜、计算机、液晶显示器和数码相机等高科技产品中。但随着电子信息产业的迅速发展, 以钽、银等贵金属为电极材料的陶瓷电容器已无法满足激烈的市场竞争需求^[1, 2]。因此, 实现电极材料贱金属化替代钽、银电极已成为制造新一代陶瓷电容器的关键技术, 是陶瓷电容器技术的发展趋势之一^[3, 4]。

金属镍具有价格低、原子电迁移速率小以及对

焊料耐热性好等特点, 是陶瓷电容器贱金属外电极的重要候选材料^[4, 5]。日本已成功开发出以镍为电极的陶瓷电容器, 确立了在全球市场竞争中的优势地位。在国内, 能够生产高容量贱金属电极陶瓷电容器的公司极少, 且不具有自主知识产权的核心技术。因此, 研究和开发陶瓷电容器贱金属电极技术, 实现与世界先进电子信息技术接轨以及核心技术本土化与科技创新具有重要的战略和经济意义。

制备陶瓷电容器镍电极的主要难点在于钛酸钡

① 收稿日期: 2005 - 06 - 24; 修订日期: 2005 - 09 - 12

作者简介: 王旭东(1974 -), 男, 讲师, 博士

通讯作者: 王旭东, 博士; 电话: 010 - 62332548; 传真: 010 - 62332567; E-mail: xiudun@263.net

基介质陶瓷与镍导电浆料在非氧化性气氛中的共烧问题, 烧结温度是影响电极致密化过程的重要因素^[6~10]。陶瓷电容器电极的可靠性与性能主要决定于电极的附着力和方阻。本文作者研究了烧结温度对镍电极附着力和方阻的影响, 并对不同烧结温度下镍电极的微观组织和成分进行表征, 以揭示镍电极致密化过程的本质。

1 实验

镍导电浆料由镍粉、玻璃粉和有机载体组成。镍粉平均粒径小于 $0.1\ \mu\text{m}$; 玻璃粉为锌硼硅酸盐玻璃, 由 ZnO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、硼酸等原料经加热、水淬和球磨后制成, 平均粒径小于 $1\ \mu\text{m}$; 有机载体为乙基纤维素-松油醇-卵磷脂系。镍导电浆料中, 镍粉与玻璃粉为 75% (质量分数), 有机载体为 25% (质量分数)。

将镍导电浆料经 $74\ \mu\text{m}$ 不锈钢丝网在钛酸钡陶瓷基板上印刷成一定图案, 经红外烘干后, 在 $d\ 5\ \text{cm} \times 100\ \text{cm}$ 管式炉中烧结。烧结过程在 99.999% 的氮气保护下进行, 并采用 CKW-2100 型控温仪进行温控, 烧结温度分别为 550、650、750 和 950 $^{\circ}\text{C}$, 烧结曲线如图 1 所示。镍电极附着力和方阻测试分别按照 GB/T 17 473.4—1998 和 GB/T 17 473.3—1998 方法进行, 使用 LEO-1450 型扫描电子显微镜对镍电极进行形貌表征和成分分析。

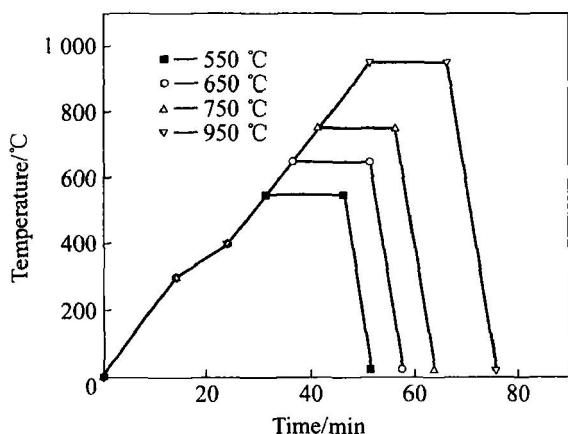


图 1 镍电极的烧结曲线

Fig. 1 Sintering curves of Ni electrodes

2 结果和讨论

2.1 烧结温度对镍电极附着力和方阻的影响

图 2 所示为烧结温度对镍电极附着力和方阻的

影响。由图 2 可看出, 附着力随烧结温度的增加呈增大趋势, 烧结温度为 550~750 $^{\circ}\text{C}$ 时, 附着力 (F) 显著地随烧结温度的增加而增大; 当烧结温度为 750~950 $^{\circ}\text{C}$ 时, 附着力随烧结温度的增加依旧增大, 但增长缓慢。而方阻 (R_s) 随烧结温度的增加而降低, 并且随烧结温度的增加, 方阻的降低速率总体呈下降趋势。

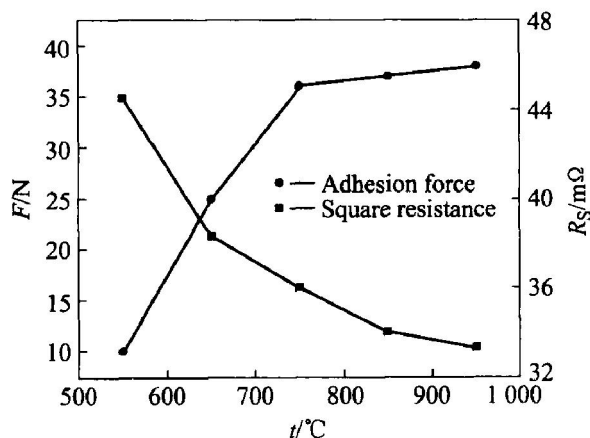


图 2 烧结温度对附着力和方阻的影响

Fig. 2 Effects of sintering temperatures on adhesion force and square resistance

2.2 微观组织和成分分析

图 3 所示为不同烧结温度下镍电极截面的 SEM 像。烧结温度分别为 550、650、750 和 950 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 3 可见, 随着烧结温度的升高, 电极截面的形貌发生了连续变化, 从内部的多气孔疏松到致密均匀, 从较厚的疏松状结构收缩为密实的层状结构。

当烧结温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 电极内部存在着很多团状物, 团状物之间充满了空洞。EDS 分析表明, 团状物的主要成分为镍, 并含有少量的玻璃成分, 结果如图 4 所示。由此说明, 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 玻璃发生了少量熔化, 填充于镍粉颗粒之间; 当烧结过程进入冷却阶段后, 液态玻璃开始收缩, 并将包围的镍粉颗粒紧缩成团状。

当烧结温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, 液态玻璃的收缩更为明显, 电极内部的空洞增多。由此说明, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, 更多的玻璃熔化, 润湿了更多的镍粉颗粒。由于液态玻璃的粘度随着温度的升高而下降, 所以与 550 $^{\circ}\text{C}$ 相比, 电极内部的收缩程度更大。同时也表明, 650 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度显然是不够的, 无法提供充分的驱动力使液态玻璃的粘度降低到完全润湿镍粉颗粒并使之形成密实结构。

当烧结温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 时, 电极内部已经没有明显的空洞, 结构较致密均匀, 并且出现了清楚的 A、

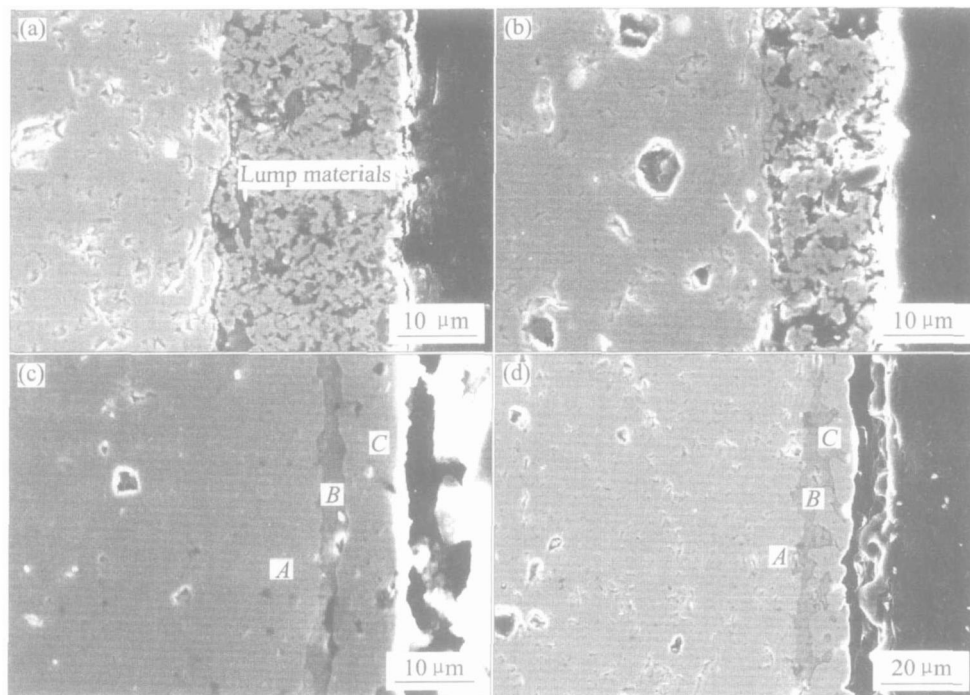


图 3 不同烧结温度下镍电极截面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of Ni electrode section at different sintering temperatures

(a) -550 °C; (b) -650 °C; (c) -750 °C; (d) -950 °C

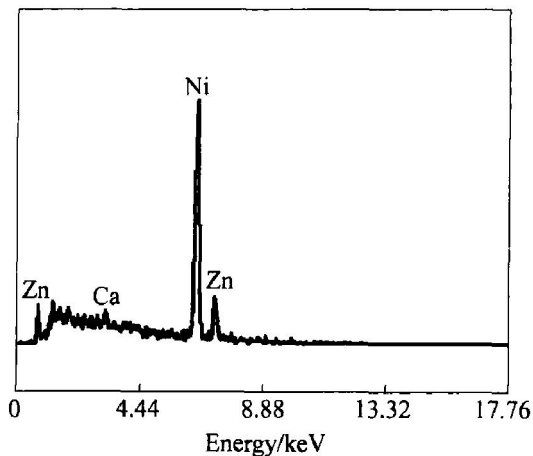


图 4 团状物的 EDS 谱

Fig. 4 EDS pattern of lump materials

B、*C* 的三层分布, 结果如图 3(c) 所示。由此说明, 750 °C 下的液态玻璃达到了比较合适的粘度, 将镍粉颗粒充分润湿, 使镍粉颗粒之间、镍粉颗粒与陶瓷基体之间形成了良好的接触。当烧结温度为 950 °C 时, 电极的三层分布结构更加明显, 结果如图 3(d) 所示。

图 5 所示为镍电极三层结构的 EDS 分析谱。由图 5 可见, 电极最上面的 *A* 层几乎都由镍组成, 虽有玻璃成分存在, 但含量极少; 中间的 *B* 层主要由玻璃组成, 并含有少量的 Ni 以及陶瓷基体的成

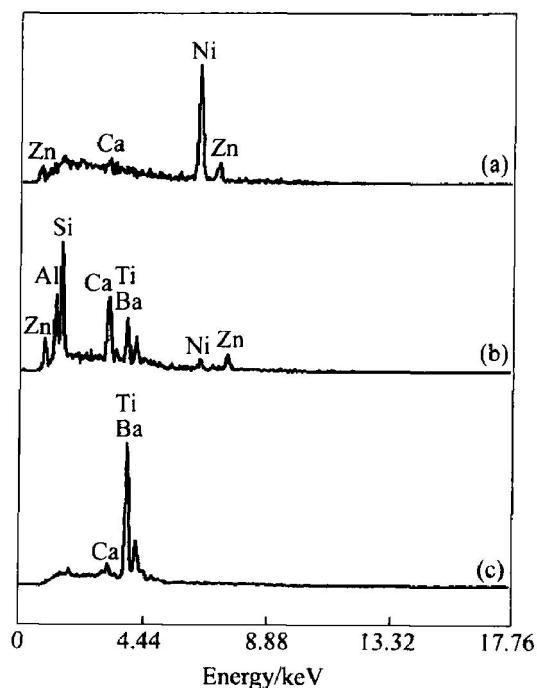


图 5 镍电极三层结构的 EDS 谱

Fig. 5 EDS patterns of three-layer structure for Ni electrodes

(a) -Layer A; (b) -Layer B; (c) -Layer C

分 Ti 和 Ba 等; 最下面的 *C* 层主要为钛酸钡陶瓷基体, 并含有少量的玻璃成分。

当烧结温度为 550、650、750 和 950 °C 时, 镍

电极表面的 SEM 像如图 6 所示。当烧结温度为 550 °C 时, 电极表面主要为镍粉颗粒, 呈黑色, 并存在少量的空洞。由此说明, 在 550 °C 时并没有发生明显的烧结, 只有少量的玻璃发生了熔化、润湿和收缩过程; 在 650 °C 时, 电极表面出现了明显的空洞, 这显然是由于烧结作用的增大, 使更多的镍粉颗粒与液态玻璃参与了润湿与收缩过程; 在 750 °C 时, 烧结现象更为明显, 电极表面比较连续、致密, 表面的镍层已烧结成为一个整体, 但此时的电极表面并不完美, 依然有裸露的玻璃等缺陷存在; 在 950 °C 时, 虽然电极表面有了显著的变化, 但电极表面连续、致密, 无明显的空洞和玻璃等缺陷存在, 更为重要的是, 电极表面出现了明显的晶粒和晶界。

2.3 致密化过程分析

当烧结温度为 400 °C 时, 镍导电浆料中的有机载体已完全分解; 当烧结温度为 492 °C 时, 玻璃粉开始液化^[11]。因此, 在烧结温度下只有镍粉、液态玻璃以及陶瓷基体间的相互作用。镍粉和玻璃粉由导电浆料中的无序状态形成有固定晶粒和晶界的多晶体, 发生了复杂的物理和化学变化。根据微观组织和成分分析结果, 并借鉴粉末烧结相关理

论^[12~14], 认为镍电极的致密化过程包括 3 个阶段。

2.3.1 液态玻璃的生成

由图 3(a) 和图 4 可看出, 当烧结温度为 550 °C 时, 玻璃粉已经开始熔化。在固体颗粒间毛细管力的作用下, 先熔化的液态玻璃被吸入镍粉颗粒间形成液态桥, 镍粉颗粒在液态玻璃中近似悬浮状态。在表面张力和液态玻璃黏性流动的作用下, 镍粉颗粒发生移动、重排, 并达到相对致密状态。

2.3.2 镍粉颗粒的溶解-析出

镍粉颗粒部分溶解于液态玻璃中, 溶解度与颗粒的大小和形状有关。小的以及具有明显棱角的镍粉颗粒优先溶解, 使小颗粒减少, 颗粒表面平整光滑, 趋于球形; 相反, 液相中过饱和的镍原子在大颗粒表面沉析出来, 使大颗粒长大, 大颗粒的长大、接触以及接触时形状的相互适应性变化使大颗粒间完全接触。图 6(c) 很好地反映出了这一过程, 颗粒间接触面积增大, 颗粒长大, 并连成一整体。

由图 5(b) 和 (c) 可看出, 在与镍粉颗粒作用的同时, 液态玻璃也在陶瓷基体表面润湿、铺展和流动, 并渗入陶瓷基体表面, 在镍导电层与陶瓷基体间形成图 3(c) 所示的中间层(B 层)。中间层的形成使镍导电层与陶瓷基体间产生牢固的附着力, 650~750 °C 的烧结过程就属于这个阶段。

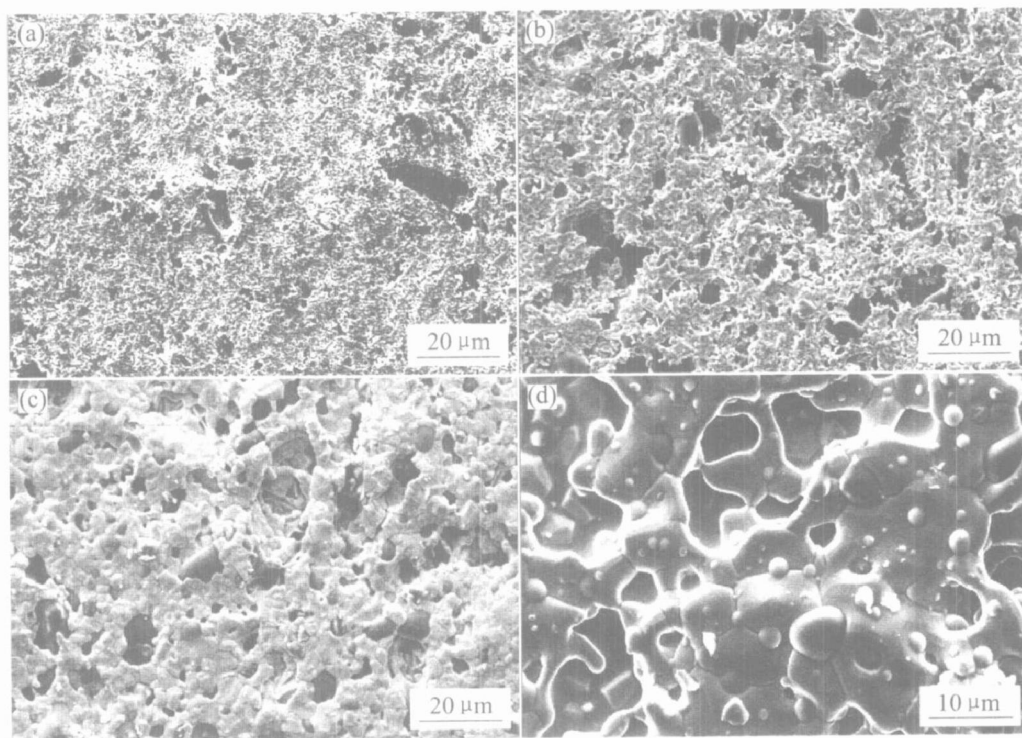


图 6 不同烧结温度下镍电极表面的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of surface for Ni electrodes at different sintering temperatures

(a) —550 °C; (b) —650 °C; (c) —750 °C; (d) —950 °C

2.3.3 固相骨架的形成

经过前面两个阶段,当烧结温度为 950 ℃时,镍晶粒间达到了紧密排列,形成了镍电极的连续骨架,剩余的液态玻璃充填于骨架的间隙(见图 6(d))。由图 6(d)可看出,有的晶粒呈规则的六边形,而有的则形状复杂,这是由界面能决定的^[15]。烧结过程中,在界面曲率的驱动下,晶界向曲率中心移动。边界多于六边的晶粒具有内凹界面,晶界移动速度较快,而且易于再结晶长大;边界少于六边的晶粒,具有外凸界面,晶界迁移的结果将使之被吞并、消失;呈六边形的晶粒最稳定。在这些晶界移动的同时,如果烧结过程结束,晶界亦将就此冻结下来,呈现多种形状。

烧结温度对镍电极附着力和方阻的影响机制在于烧结温度对镍电极致密化过程的影响。随着烧结温度的升高,镍电极的致密化过程不断深化,组织结构逐渐由疏松多孔变为致密均匀,使镍粉颗粒间、镍粉颗粒与陶瓷基体间的接触愈加充分,导电性能增强,因而镍电极的方阻随着烧结温度的增加而降低。同时,镍导电层与陶瓷基体间的中间层 B 层也随着烧结温度的升高而出现、成长,使得镍电极的附着力随着烧结温度的增加而增大。

3 结论

1) 镍电极附着力随着烧结温度的增加而增大,方阻随着烧结温度的增加而降低,这是由烧结温度对镍电极致密化过程的影响决定的。

2) 从无序疏松到致密结晶,镍电极的致密化过程经历了液态玻璃的生成、镍粉颗粒的溶解-析出和固相骨架的形成 3 个阶段。

3) 烧结温度对镍电极的致密化过程影响较大。当烧结温度为 950 ℃时,可形成连续、致密的电极表面,电极三层结构,中间层是保障镍电极附着力的重要因素。

REFERENCES

- [1] Masuda Y, Koumura T, Okawa T, et al. Micropatterning of Ni particles on a BaTiO₃ green sheet using a self-assembled monolayer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263(1): 190-195.
- [2] ZUO Rui-zhong, LI Long-tu, GUI Zhi-lun. Influence of silver migration on dielectric properties and reliability of relaxor based MLCCs[J]. *Ceramics International*, 2000, 26: 673-676.
- [3] WANG Xiao-hui, CHEN Ren-zheng, ZHOU Hui, et al. Dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics sintered in reducing atmospheres prepared from nanopowders[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1895-1898.
- [4] Yamamatsu J, Kawano N, Arashi T, et al. Reliability of multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60: 199-203.
- [5] Hatano T, Yamaguchi T, Sakamoto W, et al. Synthesis and characterization of BaTiO₃-coated Ni particles[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(2): 507-510.
- [6] Jonathan L P, Erik K R. Highly accelerated lifetesting of base-metal-electrode ceramic chip capacitors[J]. *Microelectronics Reliability*, 2002, 42(6): 815-820.
- [7] WANG Yong-li, LI Long-tu, QI Jian-quan, et al. Nickel diffusion in base-metal-electrode MLCCs[J]. *Material Science Engineering B*, 2003, B99(1-3): 378-381.
- [8] Lee S G, Paik U, Shin Y I, et al. Control of residual stresses with post process in BaTiO₃-based Ni MLCCs[J]. *Materials and Design*, 2003, 24(3): 169-176.
- [9] Yukio S. Multilayer ceramic capacitors[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2: 584-587.
- [10] Shina Y H, Kanga K M, Junga Y G, et al. Internal stresses in BaTiO₃/Ni MLCCs[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(9): 1427-1434.
- [11] 张俊兵, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 厚膜镍导电浆料研究[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(7): 28-30.
ZHANG Jun-bing, FAN Zi-shuan, SUN Dong-bai, et al. Study on thick-film Nickel conductive paste[J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(7): 28-30.
- [12] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
GUO Shi-ju. *Powder Sintering Theory*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
- [13] Sato S, Nakano Y, Sato A, et al. Mechanism of improvement of resistance degradation in Y-doped BaTiO₃ based MLCCs with Ni electrodes under highly accelerated life testing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(6-7): 1061-1065.
- [14] Hennings D F K. Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(10-11): 1637-1642.
- [15] 潘金生, 仝建民, 田民波. 材料科学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
PAN Jin-sheng, TONG Jian-min, TIAN Min-bo. *Material Science Basis*[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998.

(编辑 李艳红)