

Д.І. Барановський, А.В. Кузьмов, М.Б. Штерн

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ВТРАТИ СТІЙКОСТІ ПРИ СПІКАННІ БАГАТОШАРОВИХ КЕРАМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ ВНАСЛІДОК АГЛОМЕРАЦІЇ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ НІКЕЛЮ

Шляхом комп'ютерного моделювання на базі континуальної теорії спікання біпористих матеріалів змодельована усадка шарів нікелю при спіканні багатошарових керамічних конденсаторів. Встановлено, що при спіканні шару нікелю відбувається зростання неоднорідності пористої структури. Виявилось також, що не дивлячись на початкову однорідність середньої густини, в ході спікання виникає та посилюється мікронеоднорідність поля густини.

Ключові слова: багатошарові керамічні конденсатори, спікання, біпористий матеріал, агломеровані нанопорошки.

Д.И. Барановский, А.В. Кузьмов, М.Б. Штерн

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ СПЕКАНИИ МНОГОСЛОЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ АГЛОМЕРАЦИИ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ

Путем компьютерного моделирования на базе континуальной теории спекания бипористых материалов смоделирована усадка слоев никеля при спекании многослойных керамических конденсаторов. Установлено, что при спекании слоя никеля происходит рост неоднородности пористой структуры. Оказалось также, что несмотря на начальную однородность средней плотности, в ходе спекания возникает и усиливается микронеоднородность поля плотности.

Ключевые слова: многослойные керамические конденсаторы, спекание, бипористый материал, агломерированные нанопорошки.

D.I. Baranovsky, A.V. Kuzmov, M.B. Shtern

INVESTIGATION OF BUCKLING IN THE NICKEL LAYER DURING SINTERING OF MULTILAYER CERAMIC CAPACITORS

By computer modeling based on continuum theory of sintering shrinkage biporous materials modeled layers of nickel during the sintering of multilayer ceramic capacitors. It was established that during sintering the nickel layer is a growth of the porous structure of heterogeneity. It was also found that despite the initial average density uniformity during sintering arises and enhanced density field microheterogeneity.

Keywords: multi-layer ceramic capacitors, sintering, biporous material, agglomerated nanopowders.

1. Вступ

Виробництво та продаж багатошарових керамічних конденсаторів (MLCC) є найвищими з усіх виробів електронної кераміки за останні 30 років і зростають на 15% щорічно [1]. Вони майже повністю витіснили одношарові конденсатори, які використовувались в минулому. Розвиток технології виробництва цих конденсаторів повинен сприяти їх подальшому розповсюдженню.

Для того, щоб одержати конденсатори зі значною ємністю необхідно використовувати діелектрики з великою відносною діелектричною проникністю, тонким шаром діелектрику, значною кількістю шарів та якісним покриттям діелектрика електродами. Діелектрик титанат барію BaTiO₃ було синтезовано одночасно в декількох країнах під час Другої світової війни. Він має діелектричну проникність $\epsilon_r > 10000$, що на порядок перевищувала відповідні значення інших діелектриків відомих на той час. Зараз титанат барію є найбільш розповсюдженим керамічним діелектриком, що використовується в конденсаторах. Поведінка титанату барію при нагріві характеризується декількома фазовими перетвореннями. Для того, щоб забезпечити його температурну стабільність використовуються різноманітні домішки.

Масове виробництво конденсаторів вимагає здешевлення їх виробництва. Якщо в минулому електроди конденсаторів вироблялись з платини, зараз перевага надається технології ВМЕ (Base Metal Electrode), в якій використовуються електроди з Ni.

Загалом технологія виробництва MLCC конденсаторів складається з наступних головних етапів: лиття тонких керамічних листків (the casting), нанесення на них так званого чорнила, що містить порошок нікелю (screen printing); об'єднання всіх листів в один композит, що може містити до 1000 шарів діелектрика і електродів. Далі листи розрізають на окремі заготовки конденсаторів, відпалюють зв'язку та спікають. Для того, щоб метал електродів не окислювався, спікання відбувається в відновлюючій атмосфері. Спікання - найбільш відповідальна і складна

технологічна операція виготовлення конденсаторів. Саме на цій стадії визначається їх якість. Прагнення до мініатюризації сучасної електроніки та намагання збільшити ємність конденсатора призводить до зменшення товщини шарів діелектрика та електродів. Коли товщина діелектрику досягає приблизно $1\ \mu\text{m}$ відбувається суттєве погіршення якості електродів [2]. Дефекти електродів призводять до падіння ємності конденсаторів внаслідок зменшення площі покриття електродними шарів діелектрика. Крім того вони є концентраторами електричного поля, що призводить до зменшення пробійної напруженості поля і виходу конденсатору з ладу внаслідок пробою.

Несподіваним результатом виявився значний вплив швидкості нагріву при спіканні на якість конденсаторів [3]. Пояснення цього ефекту вимагає докладного моделювання процесу спікання багат шарових конденсаторів. При спіканні можна виділити дві стадії: неізотермічну стадію швидкого нагріву до температури 1150°C та стадію витримки при цій температурі, що триває приблизно півгодини. Для спікання ультра тонких сучасних конденсаторів використовуються нанорозмірні порошки BaTiO_3 та Ni . Шари електродів є зазвичай тоншими ніж Ni , тому по товщині електродів вкладається 4-5 часток Ni [4]. Після відпалювання зв'язки всі порошки є агломерованими. Початкова пористість шару Ni (0.47-0.5) є зазвичай вищою ніж пористість діелектрику (0.4-0.42). Під час нагріву можуть відбуватися різноманітні хімічні реакції, що і можуть призводити до появи дефектів. Зокрема саме на цьому будувалось пояснення впливу швидкості нагріву в [3]: припускалось, що під час повільного нагріву утворюються різні фази на контакті між електродом та діелектриком. Разом з тим при подальших експериментальних дослідженнях ніякої рідкої фази не було знайдено [5].

Інше пояснення полягає в тому, що виникнення дефектів в електродах є результатом дії розтягуючих напружень, які виникають в шарі Ni під час спікання. Томографія виявила [4], що в проміжку температур 450°C - 900°C відбувалося лише спікання шару Ni , оскільки спікання цього матеріалу починається значно раніше ніж кераміки. Е могло призводити до появи значних розтягуючих напружень в шарі Ni . Дефекти виникали там, де були неоднорідності початкової заготовки. Причому, як було зазначено в іншому дослідженні [5], дефекти з'являються насамперед в місцях відмежування електроду від діелектрика. Дефекти виникають на першій стадії спікання (стадії нагріву) і можуть частково заліковуватися на другій стадії (ізотермічній). Можна припустити, що в умовах коли шар електродів усаджується, а шар діелектрику практично не деформується в місцях великих міжагломератних пор відбувається руйнування міжчастинкових контактів, так зване *de-sintering* [6]. Моделювання спікання біпористих порошкових тіл дозволяє відслідковувати кінетику утворення дефектів в агломерованих порошках. В свою чергу передбачення розвитку дефектів дозволяє оптимізувати процес нагріву під час спікання.

Оскільки, як зазначалось вище порошок Ni є агломерованим, пориста структура матеріалу при консолідації буде бідисперсною. Для такої структури пор за деяких умов характерна локалізація та зональне уособлення, тобто нестійкість пористої структури при спіканні. Для моделювання таких процесів кінетики структури пор буде в подальшому використана розвинена раніше авторами реологічна теорія спікання біпористих матеріалів.

2. Реологічні співвідношення і рівняння еволюції континуальної теорії спікання біпористих матеріалів

Згідно з концепцією, запропонованою в [7] в подальшому розгляд зосереджується на поведінці біпористого матеріалу, в якому великі пори замкнуті і оточені дрібнопористою матрицею (рис.1.)

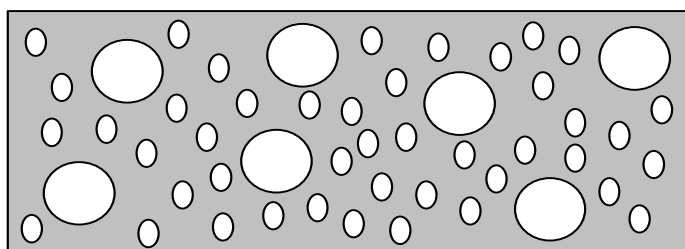


Рис. 1. – Стилізований фрагмент біпористого матеріалу.

В свою чергу дрібні пори оточені твердою фазою. Це дозволяє розглядати два типи матричних фаз, які використовуються в подальших міркуваннях: матрична фаза сформована твердою фазою, яка зазвичай використовується при континуальному розгляді пористого тіла, і дрібнопориста матриця. Остання розглядається як суцільне середовище, що оточує великі пори.

Співвідношення між тензорами напружень і швидкостей деформацій наводиться в загальноприйнятій формі для в'язкого стисливого континууму за наявності потенціалу спікання

$$\sigma_{ij} = 2\eta_{eff} \left(e_{ij} - \frac{1}{3} e \delta_{ij} \right) + \zeta_{eff} e \delta_{ij} + P_{Leff} \delta_{ij} \quad (1)$$

Позначаючи зміст дрібних пір в дрібнопористій матриці як Π_1 , а великих пір в біпористому матеріалі – Π_2 , вирази для ефективних модулів біпористого середовища приймуть вигляд:

$$\zeta_{eff} = \frac{(1-\Pi_2)\zeta}{1 + \frac{3}{4} \frac{\zeta}{\eta} \Pi_2}; \quad P_{Leff} = \frac{P_{L1}(1-\Pi_2) + P_{L2} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{\zeta}{\eta} \right) \Pi_2}{1 + \frac{3}{4} \frac{\zeta}{\eta} \Pi_2} \quad (2)$$

$$\zeta = \frac{4(1-\Pi_1)^3}{3\Pi_1} \eta_0; \quad \eta = (1-\Pi_1)^2 \eta_0; \quad P_{L1} = \frac{3\sigma}{R_{small}} (1-\Pi_1)^2; \quad P_{L2} = \frac{2\sigma}{R_{large}}$$

Де ζ і η - коефіцієнти об'ємної та зсувної в'язкості дрібнопористої матриці, η_0 - коефіцієнт зсувної в'язкості твердої фази, P_{L1} - потенціал спікання для дрібнопористої матриці, P_{L2} - капілярний Лапласівський тиск на поверхні великої пори, σ - коефіцієнт поверхневого натягу, R_{small}, R_{large} - радіуси малих і великих пор відповідно.

Кінетичні рівняння для вмісту дрібних і великих пор [1] мають вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\Pi}_2}{1-\Pi_2} &= \frac{3\zeta \Pi_2}{4\eta + 3\zeta \Pi_2} e - \frac{3\Pi_2}{4\eta + 3\zeta \Pi_2} (P_{L2} - P_{L1}) \\ \frac{\dot{\Pi}_1}{1-\Pi_1} &= \frac{4\eta}{4\eta + 3\zeta \Pi_2} e + \frac{3\Pi_2}{4\eta + 3\zeta \Pi_2} (P_{L2} - P_{L1}) \end{aligned} \quad (3)$$

Де $e = e_{ii}$ - швидкість об'ємного розширення.

3. Нестійкість пористої структури в шарі Ni при спіканні MLCC конденсаторів

Як відомо [8] наявність різного роду обмежень при спіканні біпористого тіла (навантаження або закріплення) може істотно впливати на темп зменшення малих і зростання великих пор. При спіканні ж MLCC конденсаторів на першому етапі при нагріванні і витримці до 1100 градусів шар BaTiO₃ можна вважати таким, що не деформується, а усаджується тільки шар Ni. Тобто з континуальної точки зору маємо задачу частково закріпленого спікання (аналогічну задачі припікання порошкового покриття до жорсткої підложки).

Випадок спікання біпористого матеріалу з частковим обмеженням був теоретично розглянутий в роботах [8] і [9] при однорідному розподілі густини. Зокрема автори роботи [8] показали, що спікання при всебічному закріпленні нестійке, - незначні відмінності в розмірах пор або початкових пористостях призводять до істотної різниці в еволюції дрібних і великих пор: вміст пор в дрібнопористій матриці скорочується, тоді, як об'ємний вміст великих пор збільшується. Іншими словами, з перебігом часу спікання часткове закріплення збільшує різницю між вмістами великих і дрібних пір. В даній же роботі було вирішено дослідити випадковим чином розподілену мікронеоднорідність біпористої структури, при тому, що початкова загальна густина однорідно розподілена. Для цього розглядалась представницька комірка такого матеріалу, що складається з областей двох різних типів, які випадково розподілені в об'ємі. Кожен тип областей містить тільки великі або тільки малі пори. Розрахунки, проведені авторами дозволили визначити еволюцію вмісту різних сортів пір в межах представницької комірки.

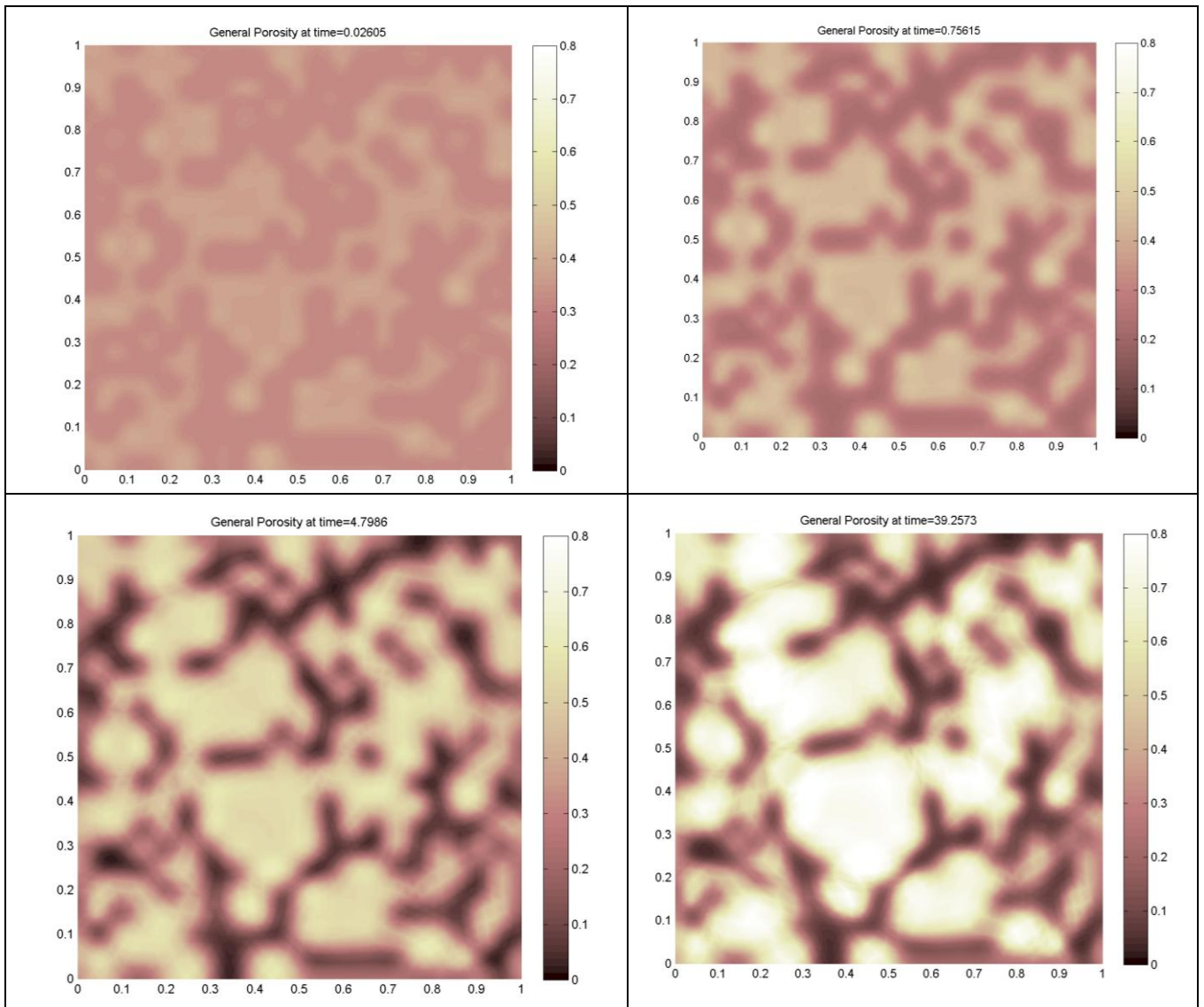


Рис. 2. – Еволюція пористості при спіканні в представницькому елементі шару Ni.

В результаті моделювання було виявлено дві важливі тенденції. По-перше при спіканні частково закріпленого шару відбувається зростання неоднорідності пористої структури (Рис. 2.) . По-друге, не дивлячись на початкову однорідність середньої густини, в ході спікання виникає та посилюється неоднорідність густини на мезорівні в межах представницької комірки. Тобто можна говорити про зональне уособлення при спіканні.

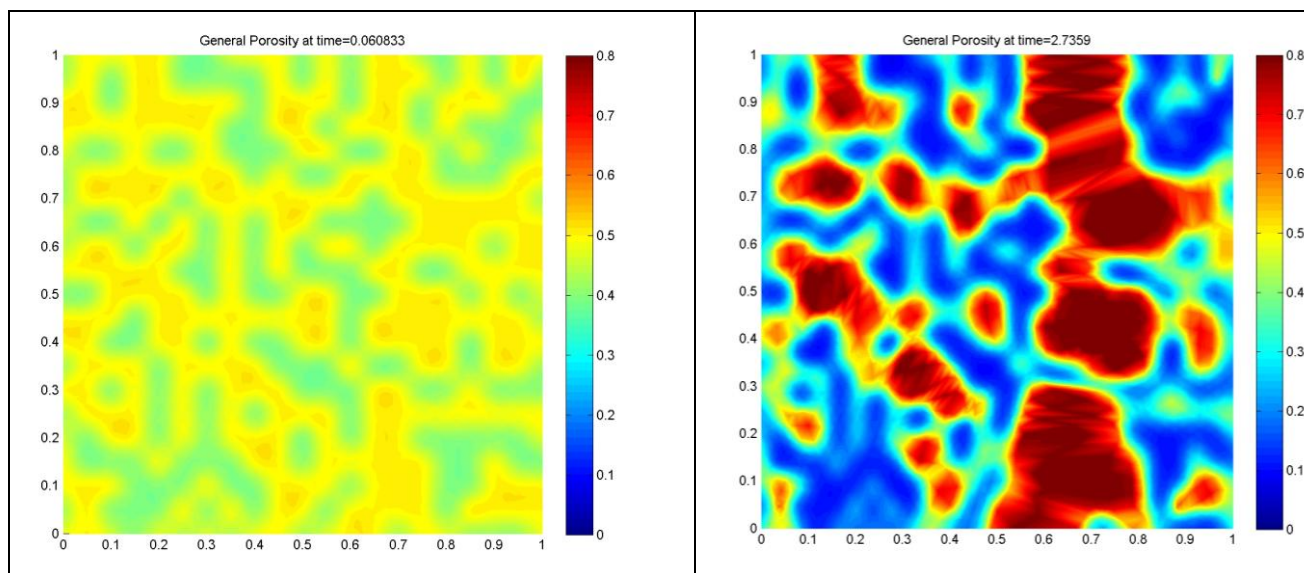


Рис. 3. –Локалізація зони розпушення в представницькому елементі шару Ni. при спіканні.

Слід зазначити, що якщо використовувати класичні континуальні теорії спікання, в яких єдиним внутрішнім параметром стану, що відображає структуру пор є середня густина, то початкова однорідність поля густини, матиме наслідком однорідність густини в подальшому ході спікання. Варто відмітити, що в багатьох випадках початкового випадкового розподілу пор відбувається сполучення зон розпушення в один ланцюжок (Рис. 3.) , який знеміцнює представницьку комірку, і веде по суті до руйнування матеріалу.

Література.

1. H. Kishi, Y. Mizumo, H. Chosono Base metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives , Japanese journal of Applied Physics Vol.42 (2003) pp. 1-15
2. J. G. Pepin, W. Borlend, P. O'Callaghan, R.J.S. Young , Electrode-based causes of delaminations in multilayer ceramic capacitors , J. Amer. Ceram. Soc. 72 (1989), pp 2287-2291
3. A. V. Pollotai, G. J. Young, E.C. Dickey, C.A. Randall , Utilization of multiple-stage sintering to control Ni electrode continuity in ultrathin Ni– BaTiO₃ multilayer capacitors , J. Amer. Ceram. Soc. 90 (2007), pp 3811-3817
4. Z. Yan Microstructure evolution during sintering of multilayer ceramic capacitors: nanotomography and discrete simulations , Darmstadt , Ph.D. Thesis, 2014
5. H.Gong, X.Wang, Z.Tian, H.Zhang, L.Li Interfacial Diffusion Behavior in Ni- BaTiO₃ MLCCs with Ultra-Thin Active Layers , Electronic Materials Letters 10(2) · February 2014
6. K.S. Weil, , E.S. Mast, V.L. Sprenkle Agglomeration behavior of solid nickel on polycrystalline barium titanate , Materials Letters Volume 61, Issue 28, November 2007, Pages 4993–4996
7. A.V. Kuzmov and M. B. Shtern, *Mechanics of Sintering Materials with Bimodal Pore Distribution. I. Effective Characteristics of Biporous Materials and Equations for the Evolution of Pores of Different Radii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2005, Volume 44, Numbers 9-10, pp. 11- 21
8. V. V. Skorokhod and M. B. Shtern, *Mechanics of sintering materials with bimodal pore distribution. II Mean-square strain rate for the solid phase of a biporous body and instability of the monomodal pore structure during constrained sintering, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 45, Nos. 1-2, 2006, pp 28 -34*
9. G. W. Scherer, Coarsening in viscous matrix, J. Am. Ceram. Soc. 81[1], 1998, pp. 49 – 54.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.