

MLCC陶瓷浆料均一性的一体化解决方案

编辑:Jessie Date: 2023.1

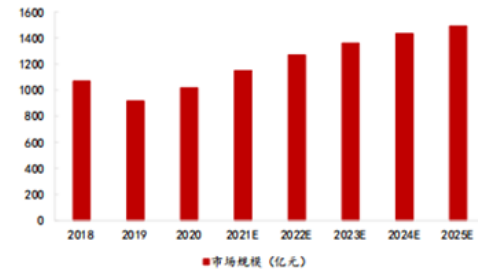
摘要: 近年来, MLCC (多层陶瓷电容器) 在智能手机、汽车、工业等领域的需求快速增长。陶瓷浆料是MLCC的主要原材料之一, 电极通过陶瓷浆料印刷、固化而成。对于陶瓷浆料而言, 配比浆料的稳定性及浆料的均一性是影响后续流延工艺、印刷工艺、烧结工艺难度及成败的关键, 这些也对电极的规模化制造至关重要。使用珠磨机(砂磨机)可以有效解决浆料的大小不均一及团聚问题, 能使浆料均一且分散均匀。Nicomp 3000动态光散射仪、AccuSizer 7000颗粒计数器的应用可以有效定位粒子是否团聚且量化大颗粒(Large Particle Count, LPC), 在浆料工艺开发中起到“眼睛”的作用。而LUM稳定性分析仪可以用数据直观地呈现浆料稳定性, 为优化连续化涂覆工艺起到了至关重要的作用。

关键词: MLCC 浆料均一性 涂覆工艺 流延工艺 印刷工艺 大颗粒

一、行业背景

MLCC全称为Multi-layer Ceramic Capacitors, 即片式多层陶瓷电容器, 是全球用量最大的片式元件之一, 因其具备体积小、容量大等特征, 被广泛应用于消费类电子、家用电器、电源、照明、通信和汽车电子等领域。2020年全球MLCC市场规模为1017亿元, 预计到2025年, 全球MLCC市场规模将达到1,490亿元, 2020-2025年复合增长率约为7.9%^[1]。

图：全球MLCC行业市场规模



资料来源：智多星顾问，华西证券研究所

图1 全球MLCC行业市场规模

MLCC是由许多电介质层和内部电极交替堆叠而成的, 并且与内部电极并联连接的结构。其主要元件是由陶瓷电介质和电极层组成的, 然后整体烧结封装而成^[2]。其基本结构如图2所示。

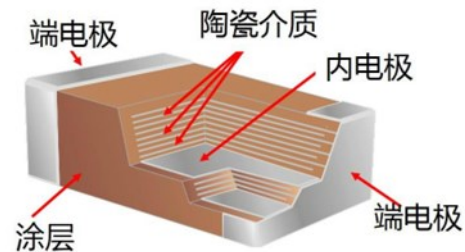


图2 MLCC结构图

随着互联网的发展, 移动电子终端正在变得“薄、小、轻”, 对小型MLCC的需求正在逐渐增加, MLCC的小型化成为MLCC的发展趋势之一。从结构出发要想实现小尺寸且大电容 MLCC 的要求就包括使用更高的电介质值的材料、更薄的电介质层、增加堆叠层的数量、增加内部电极的重叠面积以及提高堆叠精度^[3]。这不仅与流延、叠层印刷、共烧等技术有关, 还与陶瓷粉体、电极浆料等原材料制备有密不可分的关系。

MLCC的工艺制造首先是将陶瓷浆料通过流延方式制成要求厚度的陶瓷介质薄膜，然后在介质薄膜上印刷内电极，并将印有内电极的陶瓷介质膜片交替叠合热压，形成多个电容器并联，并在高温下一次烧结成成一个不可分割的整体芯片，最后在芯片的端部涂敷外电极浆料，使之与内电极形成良好的电气连接，形成MLCC的两极。陶瓷粉体的粒径和分散将会影响陶瓷介质的紧密性和稳定性，进而影响MLCC的电性能和可靠性，此外更薄的介质层也需要更小的粉体粒径。处在MLCC薄层化和小型化领先地位的日本株式会社，其介质层技术 $\leq 1 \mu\text{m}$ ，甚至 $0.3 \mu\text{m}$ 。陶瓷粉体影响了介质层的厚度，为保证薄介质层，陶瓷粉体尺寸须从原来的 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 细化到小于 150 nm ，且要求粉体具有更好的性能指标^[4]。

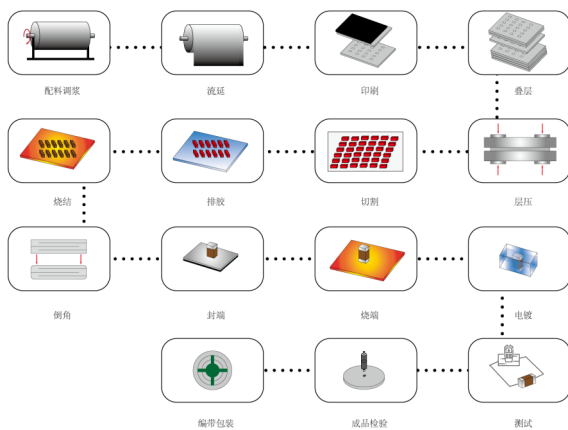


图3 MLCC制造流程示意图

二、应用场景

MLCC制造流程中的陶瓷浆料，是陶瓷粉体、粘合剂、溶剂等按一定比例经过珠磨（球磨）制成的。从MLCC成本结构角度，陶瓷粉体在整个MLCC中成本占比较大，尤其是高容MLCC的生产，高容MLCC对于瓷粉的纯度、粒径、粒度分布和形貌有严格要求。

MLCC陶瓷浆料作为MLCC生产的重要环节，浆料的稳定性和均一性影响着后续流延工艺和印刷工艺的效果，浆料如果易沉淀和易团聚，陶瓷介质的紧密型和稳定性将会受

到影响；陶瓷浆料中陶瓷粉体的粒径会影响介质层的厚度，陶瓷粉体粒径过大不利于MLCC薄层化和小型化，此外还会影响MLCC产品的烧结性能、介电常数、介质损耗，温度特性及容量等多方面；陶瓷粉体的外貌形态也会影响MLCC的性能，因此在分散过程中，需尽可能减少陶瓷粉体的损伤。



图4 MLCC陶瓷浆料制备关键点

浆料生产过程中碰到的常见问题如下：

1. 陶瓷粉体的粒径控制

陶瓷粉体的粒径大小对MLCC产品的烧结性能、介电常数、介质损耗、温度特性及容量等方面都有影响。在烧结时，粉体粒径越小，其表面活性越大，烧结越容易进行，烧结温度较低^[5]。

介电常数会影响MLCC高电容效率，同种介质材料的介电常数存在尺寸效应，控制粉体的粒径能有效提高介质材料的介电常数。Yong 等发现粉体尺寸在约 140 nm 处存在介电常数的最大值，大于该值介电常数随着粉体尺寸的减小而增加，小于此值介电常数随着粉体尺寸减小而减小^[6]。

陶瓷浆料中粉体的粒径还会影响介质层的厚度，进而影响MLCC的高电容效率，此外陶瓷粉体粒径过大会导致介质层的厚度过厚，不利于MLCC的薄层化和小型化。

安可荣等人还发现小粒径的产品具有较好的绝缘和耐电压特性，小粒径的 BaTiO_3 产品（常见用于制备MLCC陶瓷浆料的陶瓷粉体材料）使用寿命将显著延长^[7]。

2. 陶瓷浆料的稳定性和均一性

陶瓷浆料由陶瓷粉体、粘合剂、溶剂等各种组分按照一定的比例经过研磨制成，陶瓷浆料的制备需保证浆料中各种组分均匀分布，每个改性添加物的颗粒需包裹在钛酸钡颗粒周围，并均匀分布。目前高端MLCC使用的钛酸钡粉体粒径极小，在80nm以下，粉体表面能较大，导致粉体的团聚形成大颗粒，此外部分改性材料的粒径范围较大，不易分散，陶瓷浆料中粉体分布不均匀，会造成壳层厚度不均匀^[6]，也会影响后续流延工艺和印刷工艺的效果。目前常见的陶瓷浆料分散方法主要采用珠磨机（也叫砂磨机）进行分散。

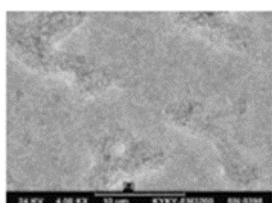


图5：未高效分散处理的陶瓷生胚膜片表面的SEM

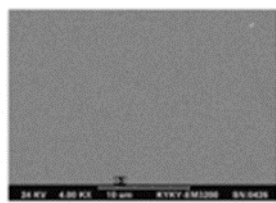


图6：高效分散处理的陶瓷生胚膜片表面的SEM

3. 减少对陶瓷粉体表面的损伤

常见分散方法的球磨法或砂磨机，在分散时物料、磨珠与机体之间的撞击会对陶瓷浆料中的陶瓷粉体造成磨损，磨损的材料进入浆液中会变成难以除去的杂质，这对浆料的纯度产生不利的影响，此外，在某些特定情况下，球磨过程还会改变粉体的物理化学性质。例如，增加晶格不完整性，形成表面无定形层等，影响后续烧结等工艺。

MLCC的小型化、薄层化的趋势，使得如今的所需的陶瓷粉体的粒径也逐渐减小，越小的粒子在分散时更容易受到损伤，使用低损伤的珠磨机将有效降低粉体浆料在分散时受到的损伤，日本HMM珠磨机的ADV机型能有效减少对陶瓷浆料的损伤。如下图的TEM照片所示，采用HMM的UAM机型处理时有很多碎片，初步分析是由于粒子破坏而产生的钛酸钡，但是采用ADV机型处理中几乎没有发现钛酸钡碎片。

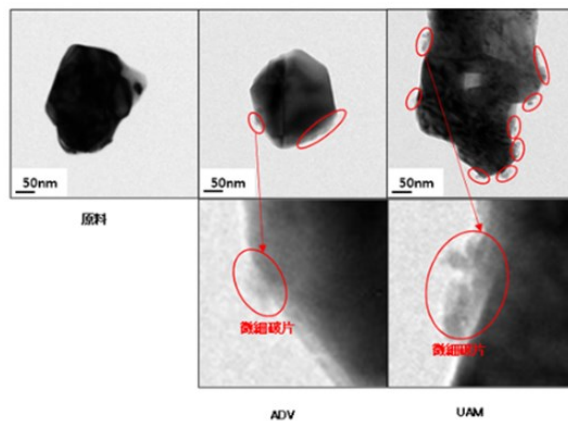


图5 原料と各種の処理後一次粒子径の比較(TEM写真)

图7：原料、ADV低损伤机型分散、UAM机型分散后的钛酸钡TEM图片

三、MLCC陶瓷浆料均一性的解决方案



图8 解决方案图示

为解决MLCC陶瓷浆料均一性与稳定性的问题，我们采用HMM珠磨机对MLCC陶瓷浆料进行研磨分散处理，用Nicomp 3000 动态光散射分析仪、AccuSizer A7000计数粒度分析仪、Lum稳定性分析仪对MLCC陶瓷浆料处理前后进行粒度分布分析、尾端颗粒计数分析、稳定性分析，以评估MLCC陶瓷浆料在珠磨（砂磨）后是否更加均一稳定。

四、推荐产品

1. 日本HM&M珠磨机

品牌：日本HM&M，奥法美嘉公司代理

原理：珠磨机的研磨作业是通过转子搅拌，物料和研磨珠充分分散；通过研磨珠与物料的高剪切和高碰撞力将物料尺寸粒径磨小并更好的分散。通过不同的研磨珠子粒径、填充率及研磨频率可适用不同配方样品的研磨要求，从而快速达到要求的粒径。

应用：广泛应用于电子、化工、电池、颜料、燃料、制药、食品等行业，有普通分散机型UAM和低损伤分散机型AVD等，在MLCC中主要对陶瓷浆料进行分散，使陶瓷浆料更加均一稳定，方便后续流延、印刷等工艺。

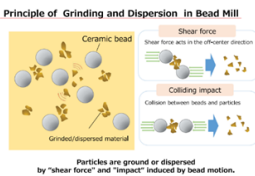


图9 工作原理示意图



图10 HM&M APEX LABO
(桌面实验型)

2. Nicomp 3000 动态光散射分析仪

品牌：PSS，奥法美嘉公司代理

原理：纳米粒度仪采用动态光散射原理(DLS)检测分析样品的粒度分布。基于多普勒电泳光散射原理检测ZETA电位。其主要用于检测纳米级别及亚微米级别的体系，粒径检测范围0.3nm-10um，ZETA电位检测范围为+/-500mV。DLS从传统的光散射理论中分离，关注光强随着时间的波动行为。我们通过光强值的波动得到自相关函数，从而获得衰减时间常量 τ ，根据公式换算获得粒子的扩散系数D，再根据Stocks-Einstein方程计算粒径大小。

应用：用于分析浆料整体粒径分布情况（包括平均粒径、PI值、D90、D10等等），判断配方及工艺制备后粒径大小是否符合要求，陶瓷浆料由不同尺寸的颗粒组成，浆料并不均一，Nicomp系列对体系不均一的样品可以提供

多峰分布图对样品进行进一步分析。

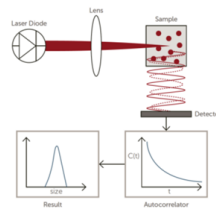


图15 DLS原理图



图16 Nicomp 3000系列

3. PSS AccuSizer A7000系列

品牌：PSS，奥法美嘉公司代理

原理：单个粒子通过狭窄的光感区时阻挡了一部分入射光，引起到达检测器的入射光强度瞬间降低，强度信号的衰减幅度理论上与粒子横截面(假设横截面积小于光感区的宽度，即粒子直径的平方成比例。用标准粒子建立粒径与强度信号大小的校正曲线。仪器测得样品中颗粒通过光感区产生的信号，根据校正曲线计算出颗粒粒径。PSS开创性地通过光散射增加对小粒子的灵敏度，将单颗粒传感器的计数下限拓展至0.5 μm 。

应用：定量分析0.5 μm 以上颗粒浓度，弥补粒度分布仪器针对尾端少量颗粒不敏感性，从而判断研磨工艺是否有效将尾端大颗粒进行控制。针对MLCC陶瓷浆料在制备过程中，颗粒计数设备的作用：1) 优化研磨工艺，用于确认不同研磨工艺条件下尾端颗粒的去除情况，及颗粒浓度分布的变化（由大颗粒转变成小颗粒）

此外，传感器检测范围标配0.5-400 μm ，可拓展至5000 μm ，可满足初始物料及不同研磨工艺条件下物料的粒度检测需求。

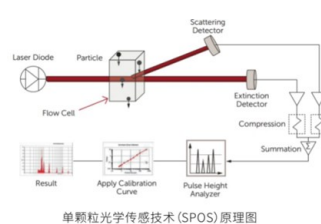


图13 单颗粒光学传感技术
(SPOS) 原理图



图14 AccuSizer A7000系列

4.Lum稳定性分析仪

品牌: Lum, 奥法美嘉公司代理

原理: 使用STEP (Space-Time Extinction Profiles) 技术, 将装好样品的样品管置于平行的单色短脉冲光束中, 通过CCD检测器实时监测穿过样品后透光率变化。得到不同时间, 不同位置下样品透光率谱图, 从而分析样品在分离过程中的变化。采用加速离心的方式能够物理加速样品, 直接且有效测试样品稳定性。最快可实现2300倍重力加速度。无需稀释或知道样品成分, 只需要放入样品就可观察整个样品的指纹图谱, 可分析样品不稳定的原因(如: 分层、沉降或絮凝)加以分类和理解, 并得知稳定性排序。同一时间可最多测试12个样品, 此外, 可实现4-60°C范围内温控, 适用范围广且省时省力。

应用: 用于分析整体稳定性(包括不稳定性指数、指纹图谱、迁移速率、界面追踪, 预估有效期等等), 判断配方及工艺制备后体系稳定性是否符合预期要求。MLCC陶瓷浆料稳定性对工艺研发阶段及后期连续生产使用尤为重要。在研发阶段, 快速分析不同配方稳定性, 可加速筛选及优化配方体系, 加快研发进度。而在生产阶段, 成品稳定性则与量产直接关联, 如稳定性差, 对大规模量产而言是非常大的挑战。此外, 物理加速及温控可有效预估长期稳定性。

参考文献:

- [1] 智多星顾问数据
- [2] 胡程康. 钛酸钡陶瓷的冷烧结工艺探索及性能研究[D]. 东华大学, 2022. DOI:10.27012d.cnki.gdhuu.2022.000793
- [3] 李美娟, 白罗, 张颖, 罗国强, 韩宇哲, 孟德海, 涂溶, 沈强. 高电容且稳定钛酸钡基多层陶瓷电容器综述[J]. 中国陶瓷, 2022,58(02):7-19. DOI:10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2022.02.002.
- [4] <https://www.ab-sm.com/a/8249>
- [5] Huang Y A, Biao L U, Zou Y X, et al. Grain Size Effect on Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Property of Ba-TiO Ceramics with Fine Grains[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(7):767-772.
- [6] 安可荣, 黄昌蓉, 陈伟健. 钛酸钡粉体粒径对MLCC性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2020, 41(05):295-297. DOI:10.14176/j.issn.1001-3474.2020.05.013.
- [7] 刘伟峰. 高效分散处理的MLCC陶瓷浆料性能分析[J]. 电子工艺技术, 2021, 42(06):353-356. DOI:10.14176/j.issn.1001-3474.2021.06.012.

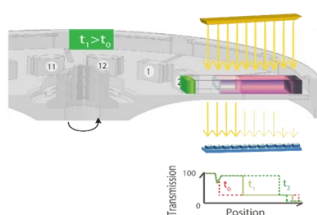


图15 STEP计数原理图



图16 稳定性分析仪
仪器外观



上海奥法美嘉科技有限公司

上海市 闵行区 浦江镇 浦江高科技园F区
新骏环路 588 号 23 幢 402 室

Customer Service
Tel: 400-829-3090
Email: info@Alpharmaca.com



官方公众号



官方服务号