

# Condensateurs céramiques multicouches

Jean-Claude Nièpce

## Summary

### Multilayer ceramic capacitors

The multilayer ceramic capacitors (MLCC's) are passive components which are largely used in modern electronics, for examples in computers or cellular phones. The paper briefly presents the MLCC's, how they are done and what are the constitutive materials. Then, the paper explains how the MLCC's succeeded in being in the general evolution of the electronics: continuous price decrease and miniaturization while being more and more performant. Finally, it is shown how the use of ceramic dielectrics with grains of a few hundreds of nanometers gave an elegant solution to this complex problem.

## Mots-clés

**Condensateurs céramiques multicouches, diélectrique, électronique, miniaturisation, nanomatériaux.**

## Key-words

**Multilayer ceramic capacitors, dielectrics, electronics, miniaturization, nanomaterials.**

Les condensateurs céramiques multicouches (CCM) sont les condensateurs les plus utilisés dans tous les circuits électroniques (télévision, radio, téléphonie, automobile, avionique, spatial...). Leurs avantages essentiels sont :

- leur faible coût,
- leur très faible encombrement,
- leur assez bonne inertie chimique due au fait qu'ils sont constitués de céramiques à base d'oxydes chimiquement très stables,
- leur bonne stabilité dans le temps due à la stabilité des oxydes.

Le présent article se propose de donner une vue d'ensemble sur la constitution et l'élaboration des CCM ainsi que sur les moyens qui ont été et sont utilisés afin que ceux-ci puissent contribuer à l'évolution générale de l'électronique : diminutions des coûts et des encombrements associées à un accroissement des performances.

Le chimiste intervient à plusieurs niveaux au cours de leur réalisation : l'élaboration des poudres précurseurs des électrodes et de la céramique, les divers « dopages » que doit subir le matériau céramique, et enfin la chimie des « barbotines » qui permettent de mettre en œuvre les

poudres pour la mise en forme du composant. Chaque fois que cela sera possible, les sollicitations du chimiste seront soulignées.

## Qu'est-ce qu'un condensateur céramique multicouche ?

Dans le domaine des composants pour l'électronique ou l'électrotechnique, on appelle **condensateur** l'ensemble constitué par deux conducteurs dont les surfaces en regard, généralement rapprochées, sont séparées par un isolant. Par exemple, deux plaques métalliques parallèles séparées par une certaine épaisseur d'air ou bien deux feuilles d'aluminium collées sur les deux faces d'une feuille de papier paraffiné constituent des condensateurs. Les deux conducteurs sont les **armatures** du condensateur et l'isolant en est le **diélectrique**.

La « capacité C du condensateur » est proportionnelle à la surface efficace des armatures S, inversement proportionnelle à l'épaisseur e de diélectrique et proportionnelle à une grandeur caractéristique du matériau diélectrique, sa permittivité  $\epsilon$  (figure 1a). La permittivité  $\epsilon$  est souvent remplacée par

## Qu'est-ce que la chimie des barbotines ?

Une barbotine, en technologie céramique, c'est une suspension, dans un milieu liquide, de la poudre qui sera le constituant de la céramique (cela ressemble à de la peinture ou à de la pâte à crêpes, plus ou moins liquide). Ce sont de telles barbotines qui sont injectées dans des moules pour réaliser, par exemple, les lavabos. Dans le cas des condensateurs céramiques multicouches, la barbotine est coulée en couches très minces (pratiquement comme des crêpes bretonnes) (voir figure 2).

Pour réaliser une bonne barbotine, c'est-à-dire pour réaliser une bonne suspension de la poudre, il faut la disperser dans un liquide dans lequel elle n'est pas soluble mais qui cependant est appelé improprement le solvant. Il faut ajouter, en outre, divers adjuvants organiques :

- un dispersant qui est constitué de molécules organiques ayant la forme de poils et qui s'accrochent à la surface du grain de poudre et l'empêchent ainsi de venir s'agglomérer à d'autres grains,
- un liant qui est aussi constitué de molécules organiques qui vont associer entre-eux ces grains poilus pour un ensemble qui aura une certaine tenue mécanique lorsque le solvant aura été éliminé. Dans le cas des condensateurs, on récupère, à ce stade, un film qui a une tenue mécanique un peu semblable à celle d'un film plastique,
- un fluidifiant qui va permettre de conférer à la barbotine une viscosité adaptée au procédé de mise en forme (un peu comme pour une peinture suivant qu'on la dépose au rouleau, au pinceau ou au pistolet).

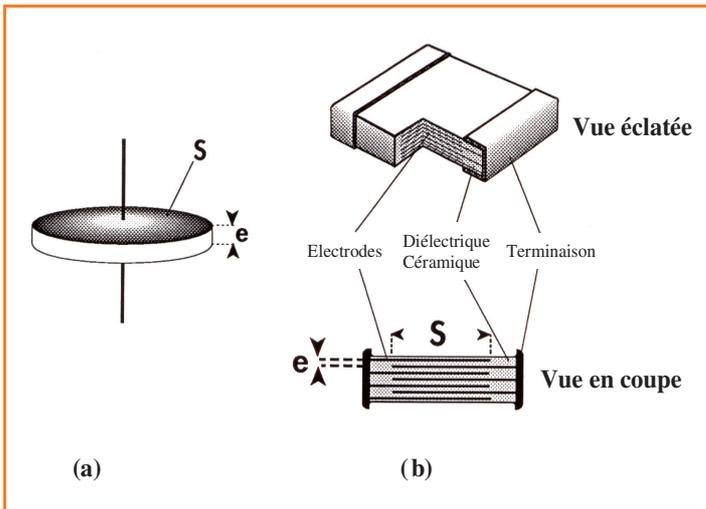


Figure 1 - Condensateurs céramiques. a) disque ; b) multicouche.

le produit  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$  dans lequel  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  une grandeur sans dimension, caractéristique du diélectrique et appelée permittivité relative ou, tout simplement, constante diélectrique du matériau.

$$C = \epsilon S/e \quad (1)$$

Si le diélectrique est un matériau céramique, on parle alors de **condensateur céramique**. Ces matériaux permettent en général d'obtenir des valeurs élevées de  $\epsilon$ . Pour accroître les capacités sans accroître exagérément les surfaces, on a été amené à réduire les épaisseurs de diélectrique et à passer d'une technologie « disque » à une technologie « multicouche ». On réalise ainsi des **condensateurs**

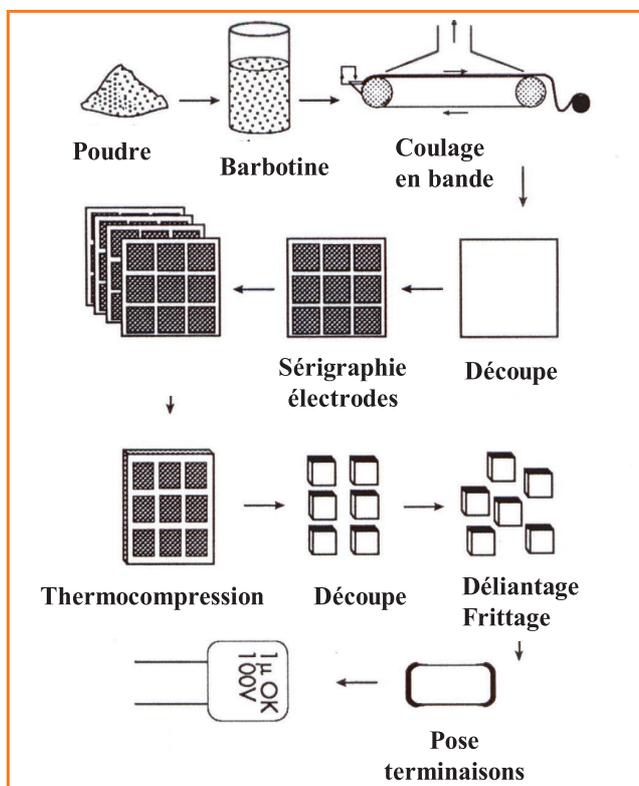


Figure 2 - Représentation schématique du procédé d'élaboration des CCM utilisant la technologie du coulage en bande.

**céramiques multicouches** (ou CCM) ; un tel condensateur constitué de  $n$  couches d'épaisseur  $e$  est équivalent à  $n$  condensateurs identiques d'épaisseur  $e$  montés en parallèle (figure 1b).

$$C = n \epsilon S/e \quad (2)$$

Le diélectrique doit assurer en réalité au moins deux fonctions : « stocker » des charges électriques, cette aptitude est caractérisée par sa permittivité  $\epsilon$ , mais aussi être un bon isolant électrique, afin que les charges ne « passent pas d'une électrode à l'autre », cette aptitude est caractérisée par sa résistivité  $\rho$ .

## Réalisation des CCM

La technologie de réalisation des CCM utilisant le coulage en bande est représentée schématiquement dans la figure 2. Il convient de souligner que les technologies retenues passent toutes par le cofrittage du diélectrique et du métal des électrodes internes. Ce cofrittage impose des contraintes communes au diélectrique et au métal sur lesquelles nous reviendrons.

## Choix des matériaux pour réaliser les CCM

### Les matériaux diélectriques

Deux grandes classes de diélectriques sont utilisées :

#### - les diélectriques de type I

Ces matériaux sont caractérisés par des valeurs relativement modestes de leur constante diélectrique qui sont comprises entre quelques unités et quelques centaines et qui sont très stables en température et en fonction du champ appliqué ; les coefficients de variation de  $\epsilon_r$  avec la température sont donc faibles mais définis (quelques ppm/°C). Des oxydes para-électriques comme  $MgO$ ,  $TiO_2$  ou  $MgTiO_3$  sont utilisés dans les diélectriques de type I.

#### - les diélectriques de type II

Ces matériaux sont essentiellement à base de titanate de baryum,  $BaTiO_3$ , et conduisent aux CCM les plus utilisés. Le titanate de baryum est utilisé dans les céramique diélectriques car il est ferroélectrique, ce qui lui confère une constante diélectrique très élevée mais présente des variations importantes avec la température (figure 3). Toutefois, le titanate de baryum ne peut pas être utilisé pur dans les céramiques diélectriques ; on se doit de respecter des normes pour obtenir des diélectriques dont les variations

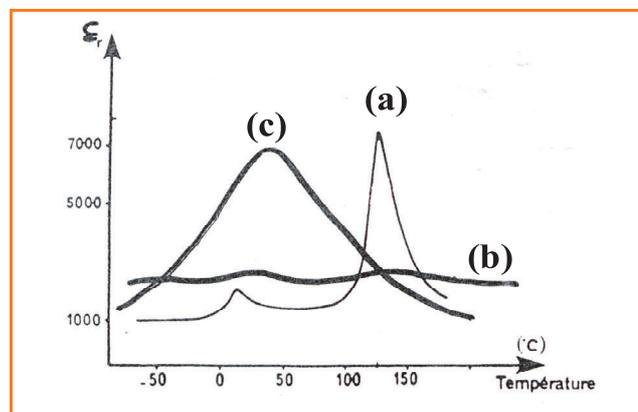


Figure 3 - Courbes  $\epsilon_r = f(T)$  pour une céramique de  $BaTiO_3$  pur (a) et pour des céramiques types X7R (b) et Z5U (c).

de  $\epsilon_r$  en fonction du champ appliqué et dans un intervalle de température imposé sont définies. Les normes X7R et Z5U conduisent aux CCM les plus répandus. Leurs courbes  $\epsilon_r = f(T)$  typiques sont données dans la figure 3.

Comment ces diélectriques X7R et Z5U sont-ils réalisés ? Il sont en général élaborés à partir de  $\text{BaTiO}_3$  en effectuant des substitutions partielles de Ba et de Ti par des ions isovalents tels que Sr ou Ca en site Ba et Zr en site Ti de manière à réaliser des solutions solides. Les diélectriques Z5U sont en général constitués de grains d'une même solution solide, phase unique, de formule générale du type  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  mais tels que d'un grain à l'autre x et y sont des variables. Les diélectriques X7R sont plus complexes et constitués de plusieurs phases du type ci-dessus et de composition variable. L'élaboration de ces diélectriques est obtenue par traitement thermique de mélanges, à l'état solide, des divers oxydes mixtes dans les bonnes proportions ; les procédés de la « chimie douce », utilisés par ailleurs, conduiraient ici à des compositions trop homogènes pour respecter les normes.

### Les matériaux métalliques des électrodes internes

Comme la technologie retenue passait par un cofrittage à l'air, il a fallu impérativement utiliser des métaux nobles à température de fusion supérieure à la température de cofrittage. Les alliages argent-palladium (Ag-Pd) ont permis un compromis performances/prix acceptable. Le diagramme de phase Ag-Pd donne en particulier la température de fusion de l'alliage en fonction de sa composition (figure 4) ; bien évidemment, plus la température de frittage est élevée, plus le taux de palladium doit être élevé et donc, plus le prix de revient du CCM l'est aussi.

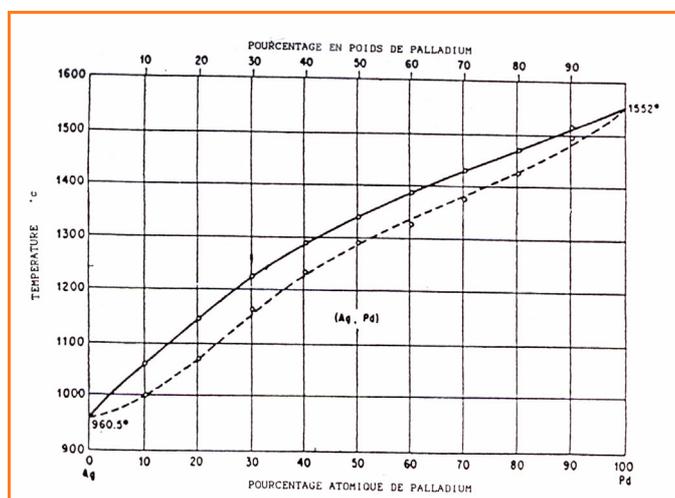


Figure 4 - Diagramme de phase argent-palladium.

Comptes tenus du prix élevé et instable du palladium et des quasi monopoles relatifs aux ressources naturelles en palladium, un effort important a été consacré, depuis plus de dix ans, au remplacement des métaux nobles par des métaux moins nobles tels que le nickel ou le cuivre. Nous donnerons plus loin quelques informations sur les problèmes qui ont alors sollicité les chimistes. Aujourd'hui plus du quart des CCM sont constitués d'électrodes internes en Ni ou en Cu.

## Les tendances générales de l'évolution des CCM

L'évolution des ordinateurs peut constituer une bonne illustration de la tendance générale de l'évolution en électronique : diminution régulière des prix et miniaturisation spectaculaire, tout en maintenant un accroissement des performances et de la fiabilité.

Parmi les composants des circuits électroniques, les CCM contribuent particulièrement à cette tendance générale. L'objectif de ce paragraphe est de montrer comment il a été possible de répondre aux exigences de cette évolution.

### Réduction des prix

Dans le prix de revient d'un CCM, les métaux précieux interviennent pour 30 à 80 % en fonction de la température de frittage, du format du condensateur et du nombre d'électrodes internes. C'est donc tout naturellement sur le poste « métaux précieux » que les efforts ont été portés. Diverses approches du problème ont été explorées :

#### Réduire les quantités de métaux précieux utilisées

Pour cela on a pu :

- réduire les épaisseurs des électrodes internes. Celles-ci font déjà environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ; on ne peut les réduire d'avantage sans risque de rupture de continuité de la couche de métal.

- abaisser les taux de palladium dans les alliages Ag-Pd en abaissant les températures de frittage. Pour cela on a introduit des « fondants » au risque de modifier les comportements des compositions diélectriques. Une autre voie consiste à diminuer significativement les diamètres des grains des poudres précurseurs ; l'utilisation de poudres avec des diamètres de grains d'une centaine de nanomètres permet d'abaisser de 100 à 200 °C la température de frittage par rapport à des poudres à grains micrométriques et donc, d'abaisser de 30 à 40 % le taux de palladium (figure 4).

- réduire les nombres d'électrodes internes. C'est la voie la plus fructueuse tout en conservant des alliages Ag-Pd, donc en ne modifiant que faiblement la technologie. Pour cela, d'après la formule (2), on constate que pour réduire n, à surface S constante, il faut accroître le quotient  $\epsilon_r/e$ . Il faut donc réaliser des diélectriques ayant des permittivités relatives plus élevées et réduire les épaisseurs des couches actives de diélectrique. Nous retrouverons cette double contrainte également imposée par la miniaturisation et lui consacrerons un paragraphe.

#### Remplacer les métaux précieux par des métaux moins onéreux

Pour cela on a pu :

- supprimer le cofrittage métal/céramique. La technologie dite « des électrodes injectées » a été mise au point. On réalise tout d'abord des CCM frittés dans lesquels l'emplacement des électrodes internes a été ménagé. Puis on injecte dans les espaces vides un alliage à bas point de fusion. Cette technologie n'a pas connu, à notre connaissance, de développement industriel significatif.

- maintenir le cofrittage mais en empêchant l'oxydation du métal. En effet, au cours du co-frittage effectué sous air, les deux métaux retenus, Ni ou Cu, s'oxydent et ne remplissent alors plus leur rôle de conducteur. Il faut donc que l'atmosphère des fours soit rendue suffisamment

pauvre en oxygène. Dans de telles conditions, le diélectrique, qui est un oxyde contenant des éléments de transition, perd de l'oxygène avec création de lacunes d'oxygène et apparition d'une semi-conductivité de type n ; il perd ainsi ses qualités d'isolant. Il faut donc repenser la composition du diélectrique pour qu'il conserve des propriétés respectant les normes tout en acceptant un frittage en atmosphère « réductrice ». Les chimistes ont ainsi dû étudier des « dopages » de manière, d'une part, à piéger les électrons qui pouvaient se former et, d'autre part, à interdire la formation de lacunes. Comme cela a été déjà dit, aujourd'hui plus du quart des CCM sont à électrodes internes en métaux non nobles et élaborés par ce procédé.

### Les réductions de prix réalisées

Pour donner un ordre de grandeur, on peut dire qu'en une quinzaine d'années (entre 1987 et 2001) les prix moyens des CCM ont été divisés par dix. Cela a été indéniablement obtenu grâce à des efforts de productivité, mais aussi grâce à tous ces efforts technologiques dont certains ont fortement sollicité les scientifiques ; c'est le cas des CCM à électrodes internes en nickel ou en cuivre et également des diélectriques à grains très fins.

### Miniaturisation des CCM

Deux contraintes complémentaires sont imposées aux fabricants de CCM : réduire les volumes des composants pour réduire les masses et réduire les surfaces de report pour réduire les dimensions des circuits et cela tout en préservant, bien évidemment, la valeur de la capacité. Ces deux contraintes ont, en particulier, été fortement dictées par le développement récent du téléphone cellulaire.

- La réduction des volumes  $V$  impose l'accroissement des capacités volumiques  $C/V$  ; comme  $V = nSe$ , on constate, d'après la *formule (2)*, que l'accroissement de  $C/V$  passe par l'accroissement de  $\epsilon/\epsilon^2$ .

- La réduction des surfaces  $S$  de report impose, d'après la *formule (2)* et parce que l'on souhaite également diminuer  $n$  (voir paragraphe « Les réductions de prix »), de chercher à augmenter le quotient  $\epsilon/e$ .

On constate donc que pour satisfaire les exigences de la miniaturisation il faut, à la fois, chercher à réaliser des diélectriques ayant des permittivités relatives plus élevées et chercher à réduire les épaisseurs des couches actives de diélectrique ; on retrouve ainsi les mêmes moyens que pour chercher à réduire les nombres d'électrodes internes.

Les succès en terme de miniaturisation en électronique ont été spectaculaires et sont connus de tous. Même si tout le mérite ne peut évidemment en être attribué aux CCM, ceux-ci y ont contribué puisque, par exemple, les capacités volumiques auront été multipliées par mille en 30 ans.

### Comment l'utilisation de poudres à grains nanométriques peut être une solution aux exigences de cette tendance générale ?

L'augmentation de la permittivité  $\epsilon$  est un problème de matériau alors que la réduction de l'épaisseur  $e$  est, quant à elle, un problème de technologie. Toutefois, l'utilisation de poudres à grains nanométriques a permis de satisfaire simultanément aux exigences de cette double contrainte.

### Réduction des épaisseurs $e$ des couches diélectriques $\epsilon_r$

En passant de la technologie disque à la technologie multicouche, mais en utilisant des poudres précurseurs traditionnelles, l'épaisseur minimale des couches diélectriques que l'on savait réaliser était passée de quelques dixièmes de millimètres à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Les capacités volumiques avaient ainsi pu être multipliées par plus de cent.

Pour diminuer plus encore les épaisseurs, les chimistes ont dû mettre au point de nouveaux procédés d'élaboration des poudres. En effet, pour obtenir des couches diélectriques de moins en moins épaisses, il a fallu utiliser des poudres de plus en plus fines ; pour réaliser des condensateurs disques, des grains de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  étaient tout à fait acceptables alors que pour la génération de multicouches actuels, des grains de 100 à 500 nm sont une nécessité. Pour cela, il a fallu repenser les modes de préparation des poudres ; alors que toutes les poudres étaient élaborées par des processus « voie sèche » c'est-à-dire par des réactions à haute température entre des oxydes précurseurs solides, on a dû de plus en plus s'orienter vers des préparations en milieu humide, plus à même de permettre un bon contrôle des distributions granulométriques. En effet, les méthodes de synthèse en milieu liquide s'apparentent aux synthèses organiques et permettent d'opérer à basses températures. Ces procédés ont été qualifiés de « chimie douce ». La détermination des mécanismes réactionnels a permis le contrôle des processus de germination et de croissance qui est indispensable pour une maîtrise des distributions granulométriques [1]. Le milieu liquide est soit aqueux soit organique et, de plus en plus, les conditions de synthèse sont « hydrothermales » ou « supercritiques ».

Au cours des vingt dernières années, les épaisseurs des couches diélectriques sont passées de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$  ; soit un nouveau gain d'un facteur 100 sur les capacités volumiques.

### Accroissement de la constante diélectrique

En ce qui concerne la constante diélectrique, la compréhension de la situation est moins simple et pas encore totalement éclaircie et cela bien que la dépendance de la constante diélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  avec la dimension des grains de ce matériau ait été mise en évidence depuis longtemps [2]. Lorsque les dimensions des grains diminuent, la courbe  $\epsilon_r = f(T)$  caractéristique de  $\text{BaTiO}_3$  tend à s'aplatir de plus en plus ; la constante diélectrique au voisinage de la température ambiante augmente alors qu'elle diminue au cours de la transition de phase ferroélectrique/paraelectrique au voisinage de 120 °C. Toutefois cette évolution n'est pas monotone comme cela peut être constaté sur la *figure 5* [3] ; un maximum de la constante diélectrique à la température ambiante est obtenu pour des dimensions de grains de l'ordre de 0,7 à 0,8  $\mu\text{m}$  et la valeur de  $\epsilon_r$  y est environ cinq fois supérieure à sa valeur pour des grains largement micrométriques. C'est cette dimension de grains qui est actuellement recherchée dans les céramiques diélectriques à base de  $\text{BaTiO}_3$ .

### Amélioration des performances

Des raisons supplémentaires contribuent certainement à l'intérêt des céramiques diélectriques à grains fins. En réduisant les épaisseurs des couches diélectriques dans les condensateurs céramiques, il faut se préoccuper du comportement de cette couche dans ses conditions

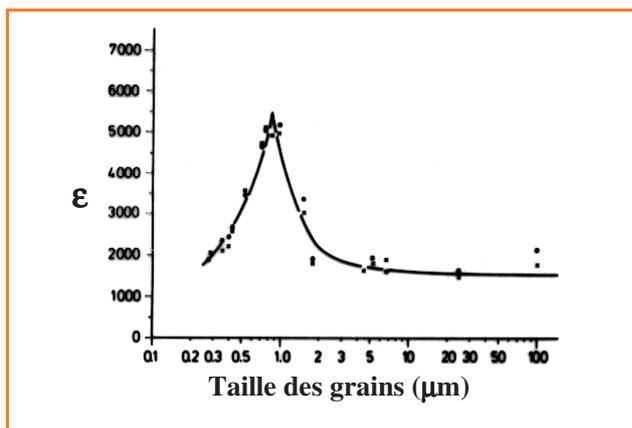


Figure 5 - Constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  à 25 °C de  $\text{BaTiO}_3$ , à l'état de céramiques polycristallines en fonction du diamètre moyen des grains dans la céramique [3].

d'utilisation. En fait, plusieurs comportements sont à prendre en considération ; nous en citerons trois :

- la stabilité des valeurs de  $\epsilon$  en fonction des valeurs de la tension de travail du condensateur. En effet, rien ne sert d'avoir réussi à élaborer un matériau présentant une valeur importante de  $\epsilon$  à tension appliquée nulle et que cette valeur se dégrade très vite lorsque la tension de travail augmente.
- la « tension de claquage » ou plus correctement le champ électrique maximal supportable par le diélectrique. A tension d'utilisation constante, la réduction des épaisseurs des couches de diélectrique entraîne un accroissement du champ supporté par le diélectrique.
- le vieillissement du diélectrique. Un diélectrique vieillit ; ce vieillissement se manifeste, en particulier, dans le fait que la résistivité du matériau, soumis à ses conditions d'utilisation, décroît dans le temps. Plus les dimensions des grains sont faibles et mieux le matériau résiste à la dégradation [4].

Des études sont actuellement en cours dans ces trois domaines ; des grains plus fins dans des céramiques diélectriques bien densifiées avec des compositions chimiques plus simples semblent être une direction prometteuse pour ces études.

#### Éléments de compréhension de la relation dimension des grains-propriétés diélectriques

Comment rendre compte de la courbe de la *figure 5* ? Pour proposer une interprétation à cette courbe, il faut savoir ce qui contribue à la constante diélectrique et pouvoir en expliquer la variation avec les dimensions des grains. A priori deux caractères du titanate de baryum, contribuant l'un et l'autre à la constante diélectrique, sont très influencés par les dimensions des grains ; ce sont :

- la structure cristalline,
- la microstructure en domaines ferroélectriques.

Il a été montré que la microstructure en domaines ferroélectriques dans des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  est étroitement liée aux dimensions des grains (*figure 6*) [5]. En rapprochant les informations contenues dans les *figures 5* et *6*, on peut observer que le maximum de constante diélectrique coïncide avec le passage d'une microstructure associant des domaines à 180° et des domaines à 90°, pour des dimensions des grains supérieures à 0,8  $\mu\text{m}$ , à une

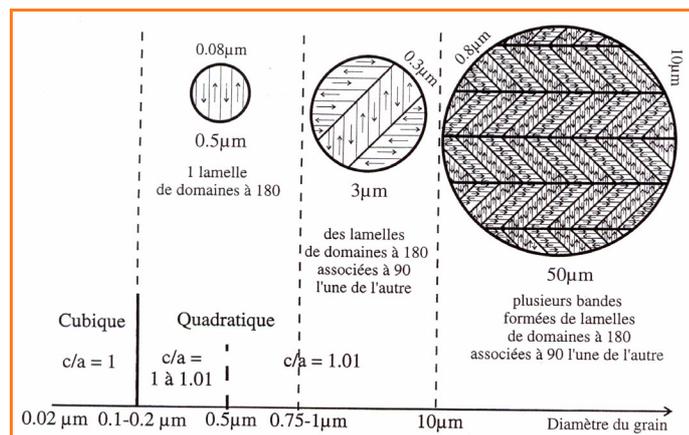


Figure 6 - Représentation schématique de la microstructure en domaines ferroélectriques de  $\text{BaTiO}_3$ , à l'état de céramiques polycristallines en fonction du diamètre moyen des grains dans la céramique [5].

microstructure constituée uniquement de domaines à 180°, pour des dimensions des grains inférieures à cette valeur.

#### Références

- [1] Nièpce J.-C., *Sci. Géol. Bull.*, **1993**, 46, p. 13.
- [2] Kinoshita K., Yamaji A., *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, p. 371.
- [3] Arlt G., Hennings D., De With G., *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, p. 1619.
- [4] Waser R., Baiatu T., Hardtl K.H., *Mater. Sci. and Engineering*, **1989**, A109, p. 171.
- [5] Valot-Odot C., thèse Dijon, **1996**.

#### Jean-Claude Nièpce

est professeur à l'université de Bourgogne\*.



\* Équipe de recherche « Matériaux à grains fins », Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides (LRRS), UMR 5613 CNRS-Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 Dijon Cedex.  
Tél. : 03 80 39 61 65. Fax : 03 80 39 61 67.  
E-mail : jcniepce@u-bourgogne.fr

#### Pour en savoir plus

- Jolivet J.-P., *De la Solution à l'Oxyde*, collection Savoirs Actuels, CNRS Éditions-EDP Sciences, Paris, **1994**.
- Buchanan R.C., *Ceramic Materials for Electronics. Processing, Properties and Applications*, Marcel Dekker éditeur, New York et Bâle, **1986**.
- Levinson L.M., *Ceramic Materials for Electronics. Properties, Devices and Applications*, Marcel Dekker éditeur, New York et Bâle, **1988**.
- Nièpce J.-C., Haussonne J.-M., *BaTiO3 : matériau de base pour le diélectrique des condensateurs céramiques*, volumes I (186 p.) et II (342 p.), Éditions SEPTIMA, Paris, **1994**.
- Abelard P., *Céramiques pour l'Électronique*, dans Boch P., *Propriétés et Applications des Céramiques*, chapitre 4 (p. 141-243), Hermès Science, Paris, **2001**.