

大專教材
現代加工技術
新陶瓷超精密工學

ニューセラミックス懇話会・編

櫻井良文・小泉光恵・津和秀夫・難波義治・早川茂



黃忠良譯著

復漢出版社印行

大專教材
現代加工技術

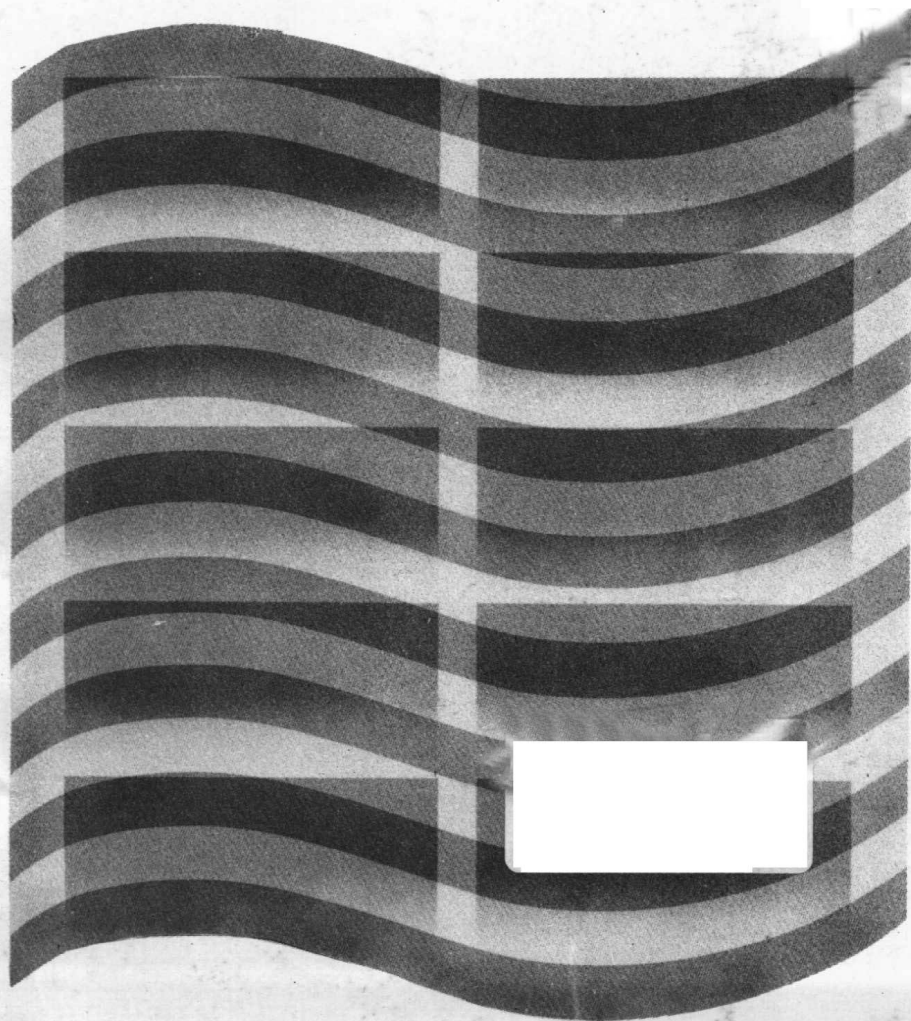
513225

TQ174.1
H 764

新陶瓷超精密工學

ニューセラミックス懇話会・編

櫻井良文・小泉光恵・津和秀夫・難波義治・早川茂



黃忠良譯著

復漢出版社印行

中華民國七十二年八月出版

新陶瓷超精密工學

原著者：ニューセラミックス懇話会

譯著者：黃忠良

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

版權所有
翻印必究

平裝 二〇〇元
精裝 二四〇元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

4年前，曾出版「新陶瓷材料與其應用」，向參與自然科學的人士報告新材料科學的重要性。近半世紀以來，原子能、電子工學、電腦等技術革新都以材料科學的進步為基礎，但年輕的技術者却常疏忽其重要性。

新陶瓷的特殊性——極微細加工或高硬度——造成加工技術的困難，需要新知識，這也是本書的出發點。

本書先介紹最近科學技術上超精密加工的重要性及新加工法（第1章），然後分述陶瓷加工的基礎部份（第2、3、4章），陶瓷的精密加工技術（第5章）、陶瓷的精密測定（第6章）、超精密加工實例（第7章）。第2章討論陶瓷本身的構造及物性，第3章概述陶瓷製造技術。第4章談精密加工技術的基礎。第5章及第7章為本書的心臟部份，由各方面權威分担執筆，超精密加工的最近新技術，其中特別詳述電子工學超積體電路關鍵所在的各種電氣加工、表面處理、化學加工。第6章敘述精密加工不可或缺的測定法，第7章為各材料別的實施例。最後1章漫談超精密加工未來的展開。

但願本書的出版可提升工業科技的升級。

編者

日文版 1983 年 1 月 30 日出版

中文版 1983 年 5 月 26 日完稿

新陶瓷超精密工學／目次

第1章 總論——超精密加工的必要性与界限・其理論考察——	1
1.1 前言	1
1.2 陶瓷的加工技術	3
1.3 加工的界限與其理論考察	5
第2章 陶瓷的微細構造與物性	8
2.1 前言	8
2.2 金屬材料的微細構造與物性	9
2.3 陶瓷材料的微細構造與物性	10
2.4 結晶的微細構造	15
第3章 瓷的製造技術	16
3.1 原料粉末的特性	16
3.2 單結晶	18
3.2.1 單結晶的育成	18
3.2.2 單結晶的應用	23
3.3 成形與燒結	28
3.3.1 加壓成形	30
3.3.2 輥軋成形	32
3.3.3 擠壓成形	32
3.3.4 印刷法	33
3.3.5 板成形	34
3.3.6 燒成	36
3.4 熔融與凝固	37
3.4.1 鑄造與一方向凝固	37
3.4.2 一方向凝固法	38
3.4.3 熔融組成一致的場	39
3.4.4 共晶組成的場合	41
3.5 熱間加工	43
3.5.1 改善緻密化的熱間加工	43

第4章 精密加工技術的基礎 48

4.1	陶瓷加工的特色	48
4.2	決定加工精度的要因	51
4.3	剛性	53
4.4	熱變形	56
4.5	工具摩耗	59
4.6	加工變質層	61
4.7	加工環境	65
4.8	設計與精密加工	68

第5章 陶瓷的精密加工技術 70

5.1	精密成形	70
5.1.1	陶瓷材料的設計	70
5.1.2	膜狀陶瓷用原料粉末的調製	71
5.1.3	鋁 alkoxide 的加	
5.1.4	水分解	73
5.1.5	sol 溶液的調製	75
5.1.6	陶瓷薄膜的製造法	77
5.1.7	陶瓷的精密成形系統	79
5.2	機械加工	80
5.2.1	研磨	81
5.2.2	搪磨、超細加工	85
5.2.3	砂布砂紙加工	86
5.2.4	抹磨	87
5.2.5	拋光	88
5.2.6	滾桶加工	90
5.2.7	超音波加工	91
5.2.8	噴射加工	92
5.2.9	用刀具的加工	92
5.2.10	切斷法	93
5.2.11	開孔法	94
5.2.12	超精密加工技術的進步	94
5.3	化學加工	96
5.3.1	腐蝕	96
5.3.2	光腐蝕	101
5.3.3	接着・接合	106
5.4	電氣加工	108
5.4.1	放電加工	108
5.4.2	電子束加工	110

5.4.3	離子加工	112	5.4.5	微波加工	117
5.4.4	雷射加工	114	5.4.6	電解研磨	118
5.5	表面處理	118			
5.5.1	塗覆	119	5.5.3	濺散法	121
5.5.2	蒸着	120	5.5.4	有機薄膜	122

第6章 陶瓷方位、形狀的精密測定 126

6.1	結晶方位的決定法	126			
6.1.1	用X光方法決定方位	126	6.1.2	用光學方法決定方位	128
6.2	形狀精度的測定法	129			
6.2.1	表面粗糙度的測定法	130		測定法	135
6.2.2	平面度的測定	132	6.2.4	磁頭的形狀加工與測定	137
6.2.3	陶瓷筒管加工的				
6.3	加工所致的特性變化例	141			
6.3.1	ferrite 的導磁係數變化	141	6.3.2	矽晶片的積層缺陷	144

第7章 超精密加工實例 146

7.1	玻璃	146			
7.1.1	球(平)面透鏡	146	7.1.3	超精密平面光學元件	151
7.1.2	非球面透鏡	148			
7.2	鹵化鹼	153			
7.2.1	一般製作方法	153	7.2.2	最近的傾向	154
7.3	藍寶石	155			
7.3.1	研削與切斷	155	7.3.3	拋光	157
7.3.2	抹磨	156	7.3.4	應用例	159
7.4	水晶	161			
7.4.1	加工變質層的影響	161	7.4.2	高精度的加工	162
			7.4.3	薄片的兩面同時	

加工	165		
7.5 矽	166		
7.5.1 矽積體電路	167	7.5.4 電漿腐蝕	173
7.5.2 照相製版	167	7.5.5 反應性離子腐蝕	176
7.5.3 腐蝕	171		
7.6 Mn-Zn ferrite	179		
7.6.1 用曲率法測定加		的影響	181
工變質層	180	7.6.3 錄影頭的加工工	
7.6.2 加工對磁氣特性		程	183
7.7 鑽石	184		
7.7.1 超精密鑽石刮子	184	7.7.3 鑽石眼模	187
7.7.2 Rockwell 壓子	186		
7.8 GaAs	188		
7.8.1 單結晶製程	190	7.8.3 晶膜成長法	192
7.8.2 表面加工法	191		
7.9 LiNbO ₃	194		
7.9.1 LiNbO ₃ 的特性		7.9.2 LiNLO ₃ 的精密	
與應用	194	加工	195
7.10 Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG)	199		
7.10.1 切斷加工	200	7.10.3 細研磨	201
7.10.2 抹磨	200	7.10.4 表面檢查	202
7.11 碳、石墨	203		
7.11.1 碳與石墨的超精		7.11.3 石墨電極用螺紋	
密加工	203	接管	204
7.11.2 放電加工用電極		7.11.4 玻璃狀碳	205
與石墨工模	204	7.11.5 高配向性石墨	206
7.12 氧化鋁陶瓷	206		
7.12.1 氧化鋁陶瓷的生		7.12.2 氧化鋁陶瓷的後	
加工法	207	加工法	213
7.13 超硬工具	216		
7.13.1 超硬工具材料	216	7.13.2 超硬工具的用途	216

與主要加工方法	216	例	218
7.13.3 超硬製品的加工			
7.14 非氧化物	221		221
7.14.1 各種非氧化物陶瓷	221	7.14.4 Si_3N_4 、 SiC 陶瓷的製造加工法	224
7.14.2 陶瓷用為機械材料的期望和要求特性	221	7.14.5 零件化時的注意事項	228
7.14.3 Si_3N_4 、 SiC 的合成法	223	7.14.6 非氧化物陶瓷對高溫機械零件的應用	229
第8章 超精密加工的展開			231
8.1 超精密加工的社會背景			231
8.2 超精密加工的工學背景			233
8.3 技能與科學技術			234
8.4 超精密加工的精神要素			235

第 1 章 總論——超精密加工的必要性與 界限・其理論考察——

1.1 前言

陶瓷爲人類歷史最古老的器具，發源於繩文式、彌生式陶器。地表廣泛存在的粘土、長石及矽石燒結成陶瓷。陶瓷燒結前的加工成形容易，通常爲電絕緣體，機械性強度、耐熱、耐蝕性也優秀。隨電力工學的發達，供絕緣用——特別是用爲碍子。本世紀以來，高溫燒成窯普及，可作成粘土、陶土少的瓷器。這些特殊瓷器在機能上有以往所無的新性質，活躍於電子工學的分野。以它們爲中心而有 new ceramics fine ceramics、electro ceramics 等名稱，本來陶瓷是指燒結生成的多結晶體，着眼於其絕緣、耐熱、加工性等，另包括着眼於邊界性質、感應機能等而減小領域的極限非晶質或大結晶，無機質材料的新機能材料稱爲 new ceramics。

表 1.1 爲特殊陶瓷的種類與用途。

陶瓷材料的特色有 (i) 容易成形，(ii) 機械性強度大，(iii) 耐熱性良好，(iv) 材料廉價等，素來材料的改良以均勻化爲目的。最近却傾向利用其不均勻性——亦即粒子間的差異，出現積極利用粒界的材料。這在電子陶瓷分野如表 1.2 所示，多相形陶瓷是混合 2 種以上不同性質的微結晶，利用溫度特性的差異，獲得希望的特性。利用粒界的陶瓷因界面發生的特性而得新機能，界面有各種性質，就磁性體而言，有粒界捕捉磁壁而增大 H_c 的場合、形成高電阻層而減少渦電流損失的場合等，在半導體會增大界面的非線形性、p-n 接合部面積。

隨著陶瓷從巨視機能演變爲微視機能，其形狀也微細而且複雜。特別是應用於電子工學後，加工也要求精密性，素來的成形燒結已不能滿足。

所以最近開發各種方法加工精密的陶瓷。半導體 IC 的發達——特別是 LSI (Large Scale Integrated Circuit) 出現以來，大大改變素來的陶瓷技術，產生 fine ceramics，單石 IC 的 IC 封裝、拼合 IC 的 IC 基板需要絕緣、耐熱性、精密的陶瓷加工技術。金屬化處理

表 1·1 特殊陶瓷器的種類與用途

種 類	組 成	用 途
氧化物系 氧化鋁瓷器 高氧化鋁瓷器 mullite 瓷器 氧化鎂瓷器 氧化鋯瓷器 氧化鈹瓷器 氧化釷瓷器 尖晶石瓷器	Al_2O_3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ MgO ZrO_2 BeO ThO_2 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	火星塞，理化學用機器 磚子，電氣材料，理化學用機器 電氣材料，耐熱耐酸材料 理化學用機器，其他 "，電氣材料 "，" "，爐材 "，電氣材料
氧化鋁瓷器 (pyroceram 等)	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	耐熱材料，理化學用機器
塊滑石 (滑石瓷器)	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	高周波絕緣材料
氧化鈦瓷器	TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{CaSiTiO}_5$	電介質材料
鈦酸鋇系瓷器	$\text{BaO}, \text{TiO}_2, \text{SrO}, \text{TiO}_2$; PbO, ZrO_2 等的固溶體 - PZT PLZT, PLLZT	強電介質材料 電氣光學材料
氧化物，碳化物，硼化物，氮化物，矽化物系瓷器 (陶性合金)		超高溫耐熱材料
ferrite 瓷器 軟 ferrite 硬 ferrite 記憶 ferrite	MnZn, NiZn 系 Co, Ba MgZn, Li 系	無線機用，磁頭 永久磁鐵 記憶芯
稀土類鈷系	SmCo MnBi, GdCo 膜	永久磁鐵 記憶體
半導體陶瓷	ZnO, SiC BaTiO_3 CdS	非線形電阻 感溫元件 太陽電池

(續上表)

種 類	組 成	用 途
其他 鉛英石瓷器 蛇紋岩系瓷器 celsian 瓷器 多孔質陶瓷器	$ZrSiO_2$ $FeO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	遮斷器等 耐鹼性 X 光用 過濾，電解用

表 1.2 電子陶瓷的不均勻系利用例

	應 用 分 野	目 的	方 法
多陶 相 形瓷	溫度補償用電容器(電介質)	控制電容器容量的溫度係數	電介質常數的溫度係數互異的 2 種結晶粒子混合而成
	磁頭的 shoe 材料(絕緣體)	控制燒結體的熱膨脹係數	熱膨脹係數互異的 2 種結晶粒子混合而成
利 用 陶 瓷 粒 界	稀土類永久磁鐵(磁性體)	阻礙強磁性體磁壁的移動，增高保磁力	利用分相現象，使結晶磁氣異方性能量互異的 2 種結晶相分散為磁壁數倍大小的微粒子(數百 Å)狀態
	ferrite 材料(磁性體)	減小渦電流損失，減小高周波損失	為包住 ferrite 粒子，在粒界形成厚約 $0.1 \mu m$ 的高電阻層
	ZnO 變阻體(半導體)	顯出變阻體效果，增大電壓非直線指數及非直線電阻	在 ZnO 燒結體粒界均勻形成 Bi_2O_3 與尖晶石相組成的高電阻層(厚約 $1 \mu m$)
	CdS 太陽電池(半導體)	增大有光導電性的 p-n 接合部實效面積	在 CdS 燒結體粒界擴散 Cu，只在 CdS 粒子的粒界附近表面，形成 $Cu_{2-x}S$ -CdS 系的 p-n 接合

、微細圖形形成技術、密封等總合化技術造成今天的陶瓷多層配線基板。在電腦、電算器、手錶、照相機等造成大革新。

1.2 陶瓷的加工技術

陶瓷本是把預先成形者燒結，賦予機械性強度，燒結後的機械加工

爲二次性。燒結的過程常伴有很大的尺寸（或形狀）變化，不適於要求精密尺寸精度的零件等。利用陶瓷的優秀電氣特性或熱性質，作成電子零件，另一方面，利用其機械性硬度而量產量規或工具刀片等時，爲增高精度，預測收縮量已不夠，燒結後須機械加工。但是，陶瓷的硬度接近加工工具，比金屬材料不易加工。

若着眼於物質的增減，加工可分爲 5 種：

- 1) 除去加工
- 2) 變形加工
- 3) 附着加工
- 4) 接合加工
- 5) 分離加工

從加工能量的施加法看來，可如下分類：

- 1) 機械加工：i) 切削，ii) 研磨，iii) 搪磨，iv) 抹磨，v) 拋光，vi) 超音波加工，vii) 噴射加工
- 2) 化學加工：i) 濕式腐蝕，ii) 乾式腐蝕，iii) 光蝕，iv) 接着、接合
- 3) 電氣加工：i) 放電加工，ii) 電子束加工，iii) 離子加工，iv) 雷射加工，v) 電解研磨

現在最受注目的是電氣加工法。素來的機械加工法是使物質的結晶粒或分子塊變形破壞而除去，這是利用結晶中的裂紋或轉位。電氣加工法可加工物質的分子或原子單位。例如最近的半導體超 LSI 或磁泡回路等異於素來表面加工的均勻性，須以 $1\ \mu\text{m}$ 以下的精度作成特定圖形。爲作成微小而複雜的形狀，利用照相技術與腐蝕合成的蝕刻技術（lithography）。此時，光的波長決定其限界，傾向利用波長比光波的電磁波（紫外線或 X 光）、電子線。

圖 1-1 爲蝕刻技術的二三例，(a) 用 resist 爲腐蝕的保護膜。resist 爲高分子材料，因照射紫外線、遠紫

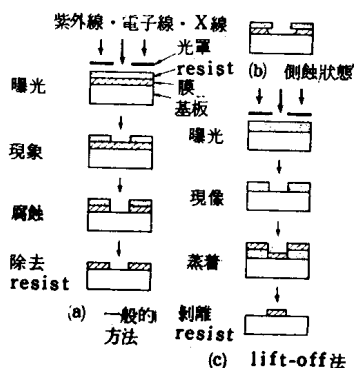


圖 1-1 蝕刻法

外線、電子線、X光等而易溶（正型）或難溶（負型）於溶媒。經有圖形的光罩（mask）曝光，圖形（pattern）複現於resist。複現法有密着曝光、近接（proximity）曝光或把光罩圖形縮小投影等。把resist現像，露出腐蝕部份，只對此部份，以有腐蝕性的化學藥品腐蝕膜，腐蝕終了後，除去resist。用化學液的腐蝕稱為濕蝕（wet etching），腐蝕液常繞入resist保護膜下，造成(b)所示膜斷面形狀的變形（側蝕，side etch），成為微細加工的界限。用氣體取代腐蝕液的乾蝕（dry etching）用為高精度腐蝕技術，這有電漿（plasma）腐蝕、濺散（sputter）腐蝕、離子（ion）腐蝕等。(c)為lift-off法，直接在基板上塗佈resist，以曝光、現像作成resist的圖形。藉蒸着法在此全面形成膜，其次剝離resist，只直接蒸着於基板的部份殘留，可省略腐蝕過程，若用相同的光罩、resist，在(a)(c)可得反轉的圖形。在電子束曝光，除了通過光罩，把圖形投影於resist上的總括曝光以外，另有掃描型電子束曝光，這是以縮細的電子束掃描resist膜而描畫，不用光罩，可直接獲得高精度圖形。以計算機控制電子束掃描的電子束曝光系統（EBES：Electron Beam Exposure System）可得高品質的複雜微細圖形，正在研究、開發中。

1.3 加工的界限與其理論考察

陶瓷的研磨加工等是累積加工點局部的材料微視性變形成破壞而進行加工。此時，加工單位的尺寸或加工應力的擴大與對象材料的不均勻性密切關連。

圖1-2為加工單位所致變形破壞關連因子的差異，存在材料的缺陷或加工所致的缺陷很影響材料的微視性變形破壞機構。結晶中有點缺陷（原子空孔、格子間原子、置換或格子間的不純物原子等）、線缺陷（刃狀轉位、螺紋轉位等）、面缺陷（結晶交界、雙晶等）、裂

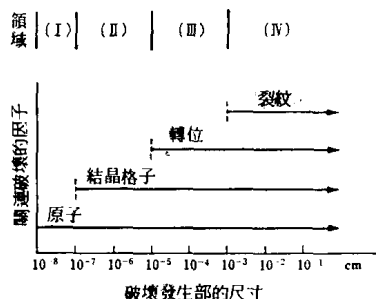


圖1-2 破壞發生部尺寸所致破壞因子的差異

紋等，加工精度、表面品位由加工單位支配。

最近的半導體等各種積體電路之高集積密度化要求改善積體電路的動作速度或機能、低價格化，為此須改善良品率。

須除去素材（矽晶片或磁泡用 garnet（石榴子石晶方等）的缺陷，本質上的問題是改善氧化、擴散、離子植入（ion implantation）、蝕刻等加工工程的精度、抑制加工中發生缺陷。造成裝置之微小尺寸界限的因子如下示：

(i) 蝕刻等製造技術上的加工界限

蝕刻為決定製造技術上之加工界限的第一要因，理由是蝕刻法用線束（beam）的干涉效果決定加工尺寸界限。設 1 波長為干涉效果所致的加工界限，則可視光不易有 $0.5 \mu\text{m}$ 以下的精度，所以嚐試用紫外線或 X 光的蝕刻，也開發以電子束蝕刻為中心的製造技術。

決定電子束蝕刻加工精度的要因為電子的後方散射，其影響常約 $1000 \text{ \AA}$ ，但考慮其變動，可假定約 $100 \text{ \AA}$ ，這也關連其他因子，尚無決定值。

(ii) 裝置的特性本身變化所致的尺寸界限

減小裝置的尺寸時，相似地減小其形狀，可在某種程度內避免裝置特性的變化，但這也不能相似地改變所有物理量的值。例如雙極電晶體的最大振盪周波數 f_{max} 隨裝置尺寸的微小化而移到高周波部。但隨 p-n 接合之曲率半徑的減小，p-n 接合的降伏電壓減低。設矽之 p-n 接合的順方向上升電壓約 0.6 V ，則施加於集電極接合的電壓不在其下，通常為其 2 ~ 3 倍，元件的尺寸約 $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ 。

(iii) 裝置消費的電力密度增大造成散熱問題

(iv) electromigration 所致的尺寸界限

(v) α 射線等高能量粒子的衝撞

動性記憶體的集積密度增大，達成記憶機能的靜電容量值減少時，容器所含 U，Th 放出的 α 粒子在空間電荷層中發生的電荷成為問題。1 個 α 粒子發生 2.5×10^6 個正孔（電洞）- 電子對。這相當於對 $1000 \text{ \AA}$ 之 SiO_2 膜而面積 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的平行板電容器施加 10 V 時的電荷，足使 MOS 記憶體中 1 bit-cell 的記憶內容完全消失。

(vi) 不純物密度的統計性變動等所致的物理界限

半導體裝置減小尺寸時，各領域所含不純物離子（carrier）的個數不夠多，此微小領域之不純物固有的變動會影響裝置的特性，例如，MOS 場效電晶體的臨限值電壓 V_{th} 與（基板中的）不純物密度 N 的變動量 ΔN 有下示關係。

$$\frac{\Delta V_{th}}{V_{th} - \phi_{MS} - 2\phi_F} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta N}{N}$$

ϕ_{MS} 為閘（gate）金屬與半導體基板的功函數差， ϕ_F 為基板的 Fermi 能量（與真性狀態的 Fermi 能量之差）。

減小裝置的話，局部不純物密度的變動增大會影響其特性，成為增大集積度的障壁。

第 2 章 陶瓷的微細構造與物性

2.1 前言

如圖 2.1 所示，單結晶是有固有物性的結晶質粒子集合而成，陶瓷為複雜的複合體，其組織是粒界有空孔或第 2 相等，它們很影響材料的特性。圖 2.1 所示各微結晶的結晶方位分佈於所有方向，通常無單結晶的異方性，而且，對應於粒界角，在粒界緩和格子應變，中和粒界電荷，所以不純物離子容易凝集。亦即，在燒結過程發生空孔 - 不純物離子對時，空孔把不純物離子運到粒界，不純物離子穩定於粒界的轉位位置，發生粒界偏析，不純物濃度超過固溶界限後，粒界析出結晶質或玻璃質第 2 相。

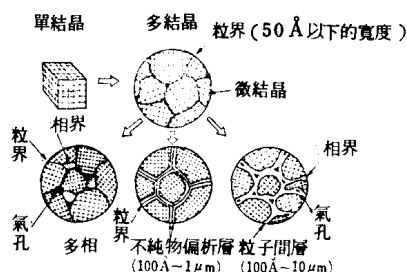


圖 2.1 陶瓷的微細構造

單一相多結晶體的物理性質與微細構造的關係：最重要的因子為空孔量與粒徑，氣孔（空孔）(p)與粒徑(G)對燒結體強度(S)的效果如圖 2.2 所示，有 $S = KG^{-a} \exp(-bp)$ (a 與 b 為常數)的關係。ferrite 瓷器的空孔量與導磁係數的關係為 $\mu = \mu_0(1 - p)^2$ ， μ 為導磁係數， μ_0 為 $p = 0$ 時的導磁係數。電氣光學瓷器 PZT 的電氣壓電特性(X)是 $X = X_0 \exp(-ap)$ ，物質的固有物理量因空孔的存在而成指數函數性下降。

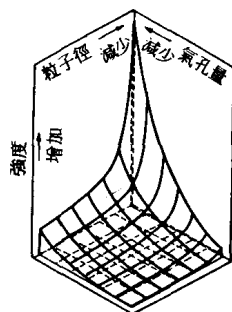


圖 2.2 陶瓷強度所受粒子與空孔的影響

陶瓷的材料特性評價取決於有效反映其主要構成物質的性質。粒界、氣孔為降