

电子元件应用丛书

结构陶瓷及应用

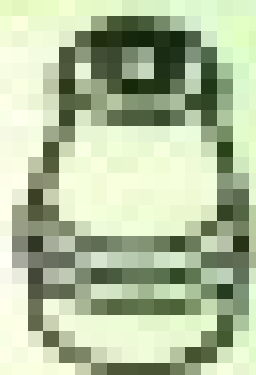


沈鸿才 等编著

104.6

国防工业出版社

结构陶瓷及应用



中国轻工业出版社

中国轻工业出版社

内 容 简 介

本书共分四章 第一章、第二章和第三章扼要地介绍结构陶瓷的发展过程、性质和制造技术 第四章着重介绍结构陶瓷的应用。书中采用了大量的图表,文字简练,深入浅出,通俗易懂。

本书适合于从事结构陶瓷材料及器件生产、设计的工程技术人员和具有高中文化程度的工人阅读,亦可供电子设备的生产、设计人员在选用陶瓷元器件时参考,亦可作为中专以上的专业院校师生的参考书。

电子元件应用丛书

结 构 陶 瓷 及 应 用

沈鸿才等 编著

责任编辑 杨其眉

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京昌平展望印刷厂印装

787×1092 1/32 印张 4³/₄ 101 千字

1988年4月第一版 1988年4月第一次印刷 印数 00,001—1800册

ISBN 7-118-00177-5/TM3 定 价: 1.00 元

前言

电子技术的广泛应用是现代技术进步的重要标志，是经济振兴的必要条件和重要措施。电子元件是电子整机的基础。由于电子整机线路及结构要求的不同，需要各种类型的元件，如：阻容元件、机电组件、敏感元件及传感器、混合集成电路、石英晶体、电子陶瓷与压电、铁电器件、传输线、微特电机以及新型的声光及表面波器件等。它们在电子线路中有控制、传输、耦合、转换、隔离、显示等各种不同的特定功能，满足电子整机的各种要求。随着电子设备日益提高的精确性、可靠性和多功能要求而使线路更复杂，组装密度也更高，因此对电子元件的选用变得越来越重要了。只有合理地选用电子元件，才能充分发挥它们在电子线路中应有的作用，保证和提高电子线路的精确效能和整机的可靠性。

中国电子学会电子元件学会为了宣传和推广电子元件的广泛应用，组织编写了一套科普性质的电子元件应用丛书。此丛书为广大整机工作者、应用电子元件的科技人员、无线电业余爱好者乃至家用电器使用者介绍各种电子元件的一般机理、性能、结构、用途，提供合理选用的科学知识，以减少由于选用不当造成的不必要的故障和损失，进一步提高电子整机的性能和质量水平，取得更高的经济效益。

首批陆续出版的有以下十一册：

怎样选用电容器；

怎样选用电阻器；

怎样选用电位器；

IV

怎样选用继电器;

压敏电阻器及应用;

厚薄膜混合集成电路及应用;

石英谐振器及应用;

结构陶瓷及应用;

信息传输线及应用;

电子变压器及应用;

家用微电机。

根据情况今后将增加新的书目, 满足各方面读者的需要。

编辑出版电子元件应用丛书是一次尝试, 缺乏经验, 望广大读者提出宝贵意见, 以便改进。

中国电子学会电子元件学会

主任委员 陈克恭

编 者 的 话

电子元器件用的结构陶瓷是重要的工程材料之一，是电子技术中不可缺少的一类材料，在电子和电气设备中均广泛地大量使用，它对现代电子技术的发展起着越来越重要的作用。

本书全面、系统地介绍了电子元器件用的结构陶瓷材料的基本性质、种类、制造工艺和应用，是一本颇具参考价值的科普读物。

编写本书的目的是为了使从事电子技术、电子材料和其它行业的工程技术人员和工人对电子元器件用的结构陶瓷的基础知识、发展现状和应用有个全面了解，并进而促成其进一步发展和更加广泛的应用。

本书主编人为沈鸿才，主审人为李学文、周东莱。参加各章编写人为：第一章，李学文；第二章，杨富祥；第三章，杨永泰、沈鸿才；第四章，沈鸿才。本书编写过程中还得到国营红星无线电器材厂很多同志的帮助，本书写好后还承蒙山东大学物理系秦自楷教授审阅，并对原稿提出了许多宝贵意见和建议，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，错误和不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 概述

- 1.1 何谓陶瓷和结构陶瓷 (1)
- 1.2 电子元器件用的结构陶瓷的发展 (2)
- 1.3 电子元器件用的结构陶瓷之展望 (3)

第二章 结构陶瓷工艺原理

- 2.1 结构陶瓷的工艺特点 (8)
 - 2.2 结构陶瓷的原料 (8)
 - 2.2.1 矿物原料 (9)
 - 2.2.2 化工原料 (12)
 - 2.3 成型前原料的处理 (14)
 - 2.3.1 原料处理 (14)
 - 2.3.2 配料 (16)
 - 2.3.3 粉碎及混合 (17)
 - 2.4 结构陶瓷生坯的成型 (24)
 - 2.4.1 热压铸成型 (24)
 - 2.4.2 干压成型 (26)
 - 2.4.3 注浆成型 (29)
 - 2.4.4 轧膜成型 (30)
 - 2.4.5 挤制成型 (31)
 - 2.4.6 流延成型 (33)
 - 2.5 结构陶瓷的烧成 (34)
 - 2.5.1 结构陶瓷的组织结构 (34)
 - 2.5.2 结构陶瓷烧成过程中的变化 (36)
 - 2.5.3 结构陶瓷的烧成设备 (40)
 - 2.6 结构陶瓷的烧后处理 (43)
 - 2.6.1 机械加工 (43)
 - 2.6.2 表面上釉 (43)
-

2.6.3 金属化	(45)
-----------------	------

第三章 结构陶瓷的类别及其主要特性

3.1 结构陶瓷的类别	(47)
3.2 结构陶瓷的主要性能	(47)
3.2.1 介电常数	(47)
3.2.2 比体积电阻	(48)
3.2.3 介质损耗	(49)
3.2.4 击穿强度	(49)
3.2.5 机械强度	(51)
3.2.6 线膨胀系数	(52)
3.2.7 导热系数	(52)
3.2.8 热稳定性	(53)
3.2.9 致密性	(54)
3.3 各种结构陶瓷	(54)
3.3.1 氧化铝陶瓷	(54)
3.3.2 刚玉-莫来石瓷	(55)
3.3.3 氧化铍瓷	(57)
3.3.4 滑石瓷	(58)
3.3.5 镁橄榄石瓷	(59)
3.3.6 堇青石瓷	(60)
3.3.7 透明氧化物陶瓷	(61)
3.3.8 氮化硅陶瓷	(62)
3.3.9 氮化硼陶瓷	(63)
3.3.10 碳化硅陶瓷	(64)
3.3.11 氮化铝陶瓷	(65)

第四章 结构陶瓷的应用

4.1 一般的结构陶瓷零件	(68)
4.1.1 陶瓷绝缘子	(68)
4.1.2 线圈骨架	(70)
4.1.3 其它陶瓷绝缘子	(71)
4.2 陶瓷旋转式开关和电子管管座	(72)

4.3 电阻器用的陶瓷基体	(75)
4.3.1 一般电阻器用的陶瓷基体	(75)
4.3.2 其它电阻器用的陶瓷基体	(79)
4.3.3 陶瓷加热器	(80)
4.4 结构陶瓷在电真空器件中的应用	(81)
4.5 混合集成电路用的陶瓷基片	(85)
4.5.1 混合集成电路对陶瓷基片的要求	(85)
4.5.2 厚膜混合集成电路用的陶瓷基片	(89)
4.5.3 薄膜混合集成电路用的陶瓷基片	(89)
4.5.4 陶瓷多层布线基片	(93)
4.6 集成电路用的陶瓷封装外壳	(101)
4.6.1 叠层陶瓷封装外壳 (DIP)	(102)
4.6.2 陶瓷低温玻璃熔封外壳	(113)
4.7 火花塞陶瓷绝缘子	(119)
4.8 陶瓷催化载体	(122)
4.9 透明陶瓷的应用	(126)
4.9.1 高压钠灯用的陶瓷发光管	(126)
4.9.2 电子元器件用基体和绝缘子	(128)
4.9.3 高温耐热材料	(128)
4.9.4 红外线用的光学材料	(129)
4.9.5 激光材料	(131)
4.9.6 透明陶瓷的其它应用	(132)
4.10 非氧化物陶瓷的应用	(133)
4.10.1 高温耐腐蚀用的坩埚和“舟”	(133)
4.10.2 半导体器件用的扩散源	(135)
4.10.3 半导体器件散热片	(137)
4.10.4 在热机方面的应用	(137)
4.10.5 泵用端面机械密封环和阀门球阀	(141)
参考文献	(142)

第一章 概 述

1.1 何谓陶瓷和结构陶瓷

陶瓷是我国于1000多年前发明的。其原始定义是指含有粘土矿物原料而又经高温烧结的制品。但自20世纪初以来，由于化学工业、冶金工业、电气和电子工业的迅速发展，迫切需要使用性能优良的陶瓷材料，但是，依靠现存的含有较多杂质且其含量不定的天然原料，是难以控制陶瓷材料的组成、结构和性能的。所以，采用化学方法制备的高纯度原料以及自然界不存在的人工合成原料（例如氮化物和碳化物等）被广泛用于陶瓷中。因此，现在除普通陶瓷或称传统陶瓷尚使用粘土类原料外，而在众多的新型陶瓷中粘土早已被摒弃。所以，当今陶瓷之含义业已推广，凡固体无机材料，不管其含粘土与否，也不管用什么方法制造，均通称为陶瓷。这样，连单晶、无机薄膜和纤维等也属陶瓷之列，但本书只论述用烧结法制得之多晶陶瓷及其应用。

陶瓷的种类很多，其分类方法也有多种。不过，鉴于本书的论述主题是电子陶瓷的一部分，所以不详细讨论陶瓷的分类。

电子陶瓷，或称电子工业陶瓷，是指应用于电子技术中的各种陶瓷材料。电子陶瓷按其性能和用途可分为两大类：结构陶瓷和功能陶瓷。

所谓结构陶瓷是指作为工程结构材料使用的陶瓷材料，

主要用于高机械强度、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦，以及高硬度等性能。本书主要讨论电子元器件中用的结构陶瓷，它包括装置瓷和电真空瓷等。电子元器件用的结构陶瓷，主要用于制造电子元件、部件和电路中的各种基体、结构件、绝缘零件、电真空器件的密封零件、安装固定和保护其他电子元件的零件，以及载流导体的绝缘支撑件等。典型的电子元器件用的结构陶瓷有滑石瓷、氧化铝瓷、镁橄榄石瓷、莫来石瓷、刚玉-莫来石瓷和氧化铍瓷等。另外，还有氮化硅、氮化铝、氮化硼和碳化硅等非氧化物陶瓷、堇青石瓷，以及各种透明陶瓷等。为方便叙述，本书以下提到的结构陶瓷，均指电子元器件用的结构陶瓷。

凡具有电、磁、光、声、热、力等功能效应的电子陶瓷均称为功能陶瓷。诸如压电陶瓷、铁电陶瓷、热释电陶瓷和半导体陶瓷等。本书不讨论功能陶瓷。

1.2 电子元器件用的结构陶瓷的发展

电子元器件用的结构陶瓷从本世纪初出现以来，在几十年的时间内获得了很大的发展，其间有很多发现和发明，制造技术也有了长足的进步。下面列举主要电子元器件用的结构陶瓷的发展时间。

1901年	滑石瓷
1928年	氧化铍瓷
1931年	氧化铝瓷
30年代	发明 Mo、W 等难熔金属烧结法，用之于陶瓷表面金属化
1940年	制成85% Al_2O_3 陶瓷以及氧化铝陶瓷应用于飞机上

1946年	发现氧化铍极高的导热系数
1950年	制成96% Al_2O_3 陶瓷
50年代	氧化铝瓷用于电真空器件中
50年代中期	氧化铍瓷在电子技术中应用
1959年	制成氧化铝透明陶瓷
1960年	制成99.5% Al_2O_3 陶瓷以及厚膜电路用氧化铝陶瓷基片
1962年	制成上釉96% Al_2O_3 陶瓷基片，用于薄膜电路
1966年	制成薄膜电路用99.5% Al_2O_3 陶瓷基片
1969年	制成集成电路用多层氧化铝陶瓷封装外壳
1970年	制成薄膜电路用99.65~99.95% Al_2O_3 细晶粒陶瓷
70年代	用热压法制成氮化硼陶瓷
1980年	制成碳化硅陶瓷导热基片
1982年	制成多层多功能陶瓷电子电路基片
1985年	制成超大规模集成电路和大功率晶体管用的高导热氮化铝陶瓷基片

1.3 电子元器件用的结构陶瓷之展望

在陶瓷发展的历史长河中，滑石瓷被最早应用于电子技术中，继而是氧化铝瓷。但由于结构陶瓷的发展和应用历史最长，其理论基础和制造技术也比较成熟，因此，今天它的发展与其他电子陶瓷相比，显得不那么活跃。但是，我们回过头来看，四十年代氧化铝瓷就成功地应用于飞机上，五十年代用于电真空器件中，60年代制成了半导体集成电路用的

多层氧化铝陶瓷封装外壳，七十年代制成烧后不加工的薄膜电路用的氧化铝陶瓷基片。在长达几十年的时间内，结构陶瓷对促进电子技术的发展起了巨大的作用，是一类很重要的材料，如果没有这些材料，今天先进发达的电子工业是不可思议的，甚至就不可能存在。随着时代的发展，结构陶瓷也在不断地变革和进步。

诚然，展望结构陶瓷今后的发展也很难。大家知道，当1925年用介电常数为7的滑石瓷制成第一个管形瓷介电容器时，没有人预测到今天能发现介电常数高达30,000的钛酸钡基瓷料；当1931年发现氧化铝瓷时，也没有预料到今天氧化铝基片事业的盛况，更没有料想到由于集成电路的发展，出现了它所必须的氧化铝陶瓷封装外壳。虽然如此，但眼下看来，今后结构陶瓷的研制和应用的开发，主要有以下几个方面：

1. 发展无毒或低毒高导热系数陶瓷

为发展大规模和超大规模集成电路和提高晶体管的应用功率和工作寿命，长期以来使用了高导热性的氧化铍瓷来制造大规模集成电路和微波集成电路基片，以及大功率晶体管外壳、管座和散热片等。但氧化铍粉末有剧毒，故需研究和寻找无毒或低毒的高导热系数的陶瓷，以代替氧化铍瓷。目前已初步研制成两种新型的高导热性陶瓷，其一是无毒高导热氮化铝陶瓷，其导热系数比氧化铝陶瓷高10倍，而与氧化铍陶瓷相近，且导热系数不随温度的上升而降低；其二是以碳化硅为主，加入少量氧化铍制成的高导热性陶瓷，其导热系数比氧化铍瓷还高。但这两种陶瓷能否完全代替氧化铍瓷还需进一步加以研究。总之，研究开发无毒的高导热系数的新型陶瓷，是电子元器件用结构陶瓷发展的一种趋势。

2. 发展非氧化物系陶瓷

目前，非氧化物系陶瓷的研究非常活跃，其目的是为了获得一系列耐高温和高强度的陶瓷材料。这类陶瓷预计可用于制造大型真空开关，燃气轮机叶片，发电机陶瓷转子，切削用陶瓷刀具和高导热性的电子元器件等。目前正在研究的非氧化物陶瓷有氮化硅（ Si_3N_4 ）陶瓷、氮化硼（BN）陶瓷、氮化铝（AlN）陶瓷等。

氮化硅陶瓷一般用反应烧结法或热压法制造。这种陶瓷具有很高的硬度，极高的机械强度和很高的使用温度。因此，氮化硅陶瓷适用于制造燃气轮机叶片，以代替目前使用的以镍基为主体的高温合金，这不仅可以提高燃气轮机的效率，节省燃料，而且还可以节省大量的高温合金。另外，氮化硅陶瓷可用于制造大型真空开关和作为电子元器件的结构陶瓷使用。

立方晶型氮化硼陶瓷也是引人注目的非氧化物陶瓷之一，它的硬度仅次于金刚石，并有高的机械强度和很高的使用温度。可用作研磨、切削材料和电子元器件用结构陶瓷。

正如上述，氮化铝陶瓷具有很高的导热系数，可作为众多电子元器件的结构陶瓷使用。

非氧化物陶瓷及其应用目前还处于研究阶段，尚未到达实用化的程度。

3. 发展新型的吸收电波陶瓷

吸收电波的新型结构陶瓷主要用于侦察机、导弹和卫星上，以代替过去氧化铁制造的材料。它还可作为超音速飞机机翼顶端耐高温的理想材料。

这种新型陶瓷具有很高的机械强度和导热系数。它吸收电波范围比氧化铁广，对雷达电波和所有的高频电波都具有

良好的吸收作用，在10MHz至10200MHz的范围内，其吸收电波的能力最高可达99.2%。另外，过去使用的氧化铁材料只能用到250℃，但这种新型陶瓷能耐高温，可用到2000℃以上的高温，也不失去其吸收电波的能力。

碳化硅（SiC）陶瓷是目前研究应用的这种新型材料之一。另外，碳化硅陶瓷还是研究用作燃气轮机叶片的一种材料。

4. 发展IC用基片和多层陶瓷封装外壳

从电子陶瓷的电气性能、耐热性、散热性和可靠性等性能看，陶瓷基片和多层陶瓷封装外壳，在集成电路中的应用是很合适的，预测今后将获得大量的发展。但IC基片的表面加工费用比它本身的成本高得多，因此，IC基片的发展方向应研制烧后不加工的陶瓷基片和易于加工打孔的陶瓷基片。

5. 开发结构陶瓷的其它应用

结构陶瓷的无气孔化、多孔化和纤维化都将得到发展。例如同种氧化铝瓷、无孔的透明氧化铝瓷可用作钠灯灯管，多孔蜂窝氧化铝瓷可用作汽车排气装置的气体净化催化载体，而氧化铝纤维则可作复合材料之增强剂。

6. 发展新工艺、新技术

众所周知，多晶陶瓷是由晶粒、晶界、气孔和掺杂物而组成的集合体。因此，陶瓷的性质不仅取决于构成晶粒之晶体的性质，而且还极大地依赖于晶界，以至气孔的性质。另外，多晶陶瓷之性质与单晶不同，即使在同一条件下烧结，其性能也有差别，这说明材料的性能与制造工艺密切相关。因此，大力发展新工艺、新技术，以制造出高纯度、高密度、细晶粒、高均匀性和再现性好的陶瓷材料，并使其粒度、粒

形和基本特性可控是今后的长期任务。为了逐步地实现上述要求，相继发展了各种新工艺、新技术。目前采用的和今后将发展的新工艺，新技术主要有超细粉体制备工艺、新的成型工艺和烧成工艺等。

超细粉体制备工艺主要包括共沉淀法、喷雾干燥、化学分解、冷冻干燥、气相沉淀、化学蒸发和水热法等。新的成型工艺，包括空气中热压、通氧热压、真空热压、静水压、流延法和高温等静压等。烧成工艺主要有氧气氛烧结、液相烧结和反应烧结等。

第二章 结构陶瓷工艺原理

2.1 结构陶瓷的工艺特点

大家知道，陶瓷与金属是两种迥然不同的材料。金属是电的良导体，而陶瓷一般都是良好的绝缘体。金属一般抗拉、抗压强度都很高，是韧性材料。陶瓷虽然抗压强度相当高，但抗拉强度却很小。而且是一种脆性材料。另一方面，陶瓷对环境的化学侵蚀作用和热作用要比金属稳定得多。因此，陶瓷产品与金属产品在生产工艺上是大不一样的。陶瓷易脆不可能象金属那样用高温锻压等方法成型。陶瓷材料的熔点大多非常高，也不可能象金属那样用熔融浇铸之类方法成型。通常，陶瓷产品是在低于其熔融温度下烧成的，而产品形状则在烧成之前就已经确定。陶瓷生产工艺的最大特点就在于此。

一般情况下，结构陶瓷的生产工艺流程大致如下：

原料及其处理→（粉碎）→配料→坯料制备（粉碎与混合）→成型→烧成→烧成后处理→检验

所有陶瓷产品都要经过备料、成型、烧成三道主要工序。但是每一种产品由于用途、形状和性能等要求不同和选用的原料不同，最终的化学成分和组织结构也不同。这样一来，生产工艺上也就存在差别。

2.2 结构陶瓷的原料

按结构陶瓷的不同用途，对其性能提出了各种各样的要求。要使结构陶瓷产品具备所需各项性能，就得使它具有-定的化学成分和组织结构，正确选用原料是生产性能优良的