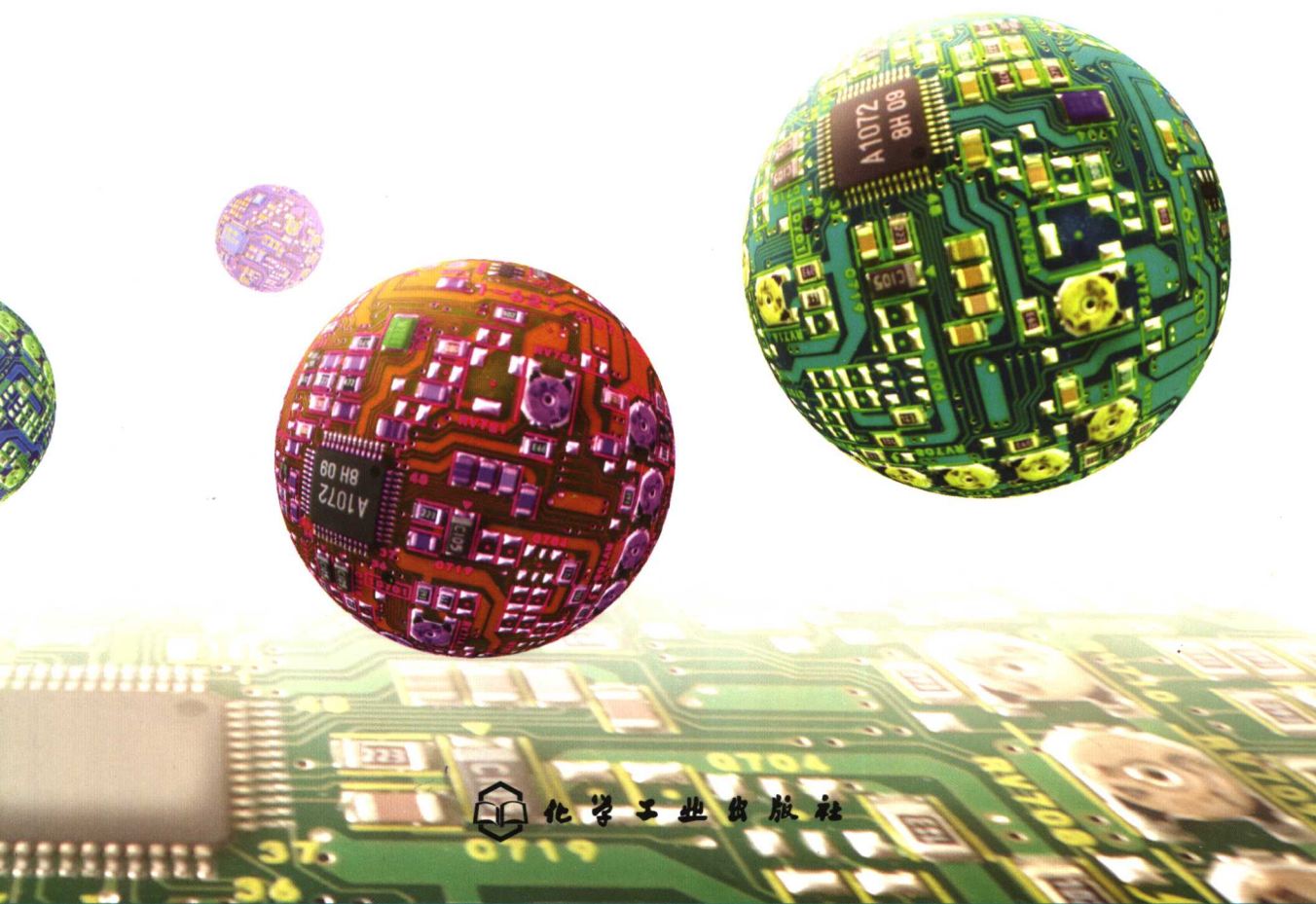


微电子工艺基础

李薇薇 王胜利 刘玉岭 编著



 化学工业出版社

微 电 子 工 艺 基 础

李薇薇 王胜利 刘玉岭 编著
檀柏梅 主审



化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

微电子工艺基础/李薇薇, 王胜利, 刘玉岭编著.

北京: 化学工业出版社, 2006. 10

ISBN 978-7-5025-9520-3

I. 微… II. ①李…②王…③刘… III. 微电子
技术-生产工艺 IV. TN405

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 130236 号

微电子工艺基础

李薇薇 王胜利 刘玉岭 编著

檀柏梅 主审

责任编辑: 陈丽

文字编辑: 刘砚哲

责任校对: 陈静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{2}$ 字数 421 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9520-3

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

微电子技术作为信息产业的核心，在国民经济中占有相当大的比重。近些年来，随着微电子技术迅猛发展，集成电路规模不断增大、集成度日益提高、器件尺寸逐年减小，已经迈入 GLSI 时代，同时也标志着人类进入了一个高度信息化的时代。

近年来与微电子工艺技术相关的文献、资料较多，技术领域越来越宽，但有关微电子工艺技术原理方面的著作较少。在这种情况下，高等院校、有关科研单位和企业工程技术人员很难在较短的时间内掌握和了解 IC 制备工艺中有关的物理、化学基础知识，并对其有一个全面的认识，本书的编写宗旨就是要满足这类需求。

本书仅从物理、化学的角度对集成电路制备工艺的原理进行了论述，对工艺过程本身仅作一般性介绍。共分 10 章，主要内容涉及半导体硅材料的化学性质、清洗技术、IC 制备工艺中有关的物理、化学知识等。各章节之间在技术上既有独立性，又和其它章节相关联。在编排上基本以 IC 制备工艺为主线，并以工艺中的化学原理为重点，同时还介绍了最新的技术成果。第 1 章简要概述了半导体硅材料的化学性质及其高纯硅制备的化学原理；第 2 章介绍了微电子技术工程中高纯水的制备原理及方法；第 3 章详细介绍了晶片表面清洗的重要性、基本原理和方法、常用清洗技术、表面活性剂的应用及新型清洗新技术等；第 4 章至第 10 章是本书的重点，在这一部分中详细叙述了氧化、扩散、刻蚀、制版、外延、金属化处理、电子封装等微电子工艺技术的物理、化学原理，描述了用于集成电路制备的工艺设备，还介绍了目前 IC 制备中的一些新技术、新方法。

本书是编者在参阅和整理国内外大量资料，并总结作者多年教学和科研实践经验的基础上编写而成的，选材注意了条理性、系统性、实用性和先进性，希望本书不仅成为高等院校学生、研究生入门书，也能供广大从事微电子相关领域的工程技术人员参考之用，同时也希望本书对我国微电子技术发展，工艺水平提高能起到良好的促进作用。本书编著者有：李薇薇、王胜利、刘玉岭，河北工业大学檀柏梅担任主审。

编写分工如下：

第 6、7、9、10 章由李薇薇执笔

第 1、2、3、4 章由王胜利执笔

第 5、8 章由刘玉岭执笔

在编写过程中，王娟博士、牛新环博士、周健伟博士给予了大力支持并提出许多宝贵意见，编者在此对他们表示诚挚的感谢。

由于本书涉及知识面广，编者水平有限，难免存在不足之处，殷切希望广大读者批评指正。

编者

2006 年 9 月

目 录

1 硅材料及硅化合物化学性质	1
1.1 硅单晶的化学性质	1
1.2 硅化合物的化学性质	3
1.3 高纯硅制备的化学原理	20
参考文献	23
2 微电子技术中的高纯水制备	24
2.1 天然水中的杂质	24
2.2 微电子技术工程用水	27
2.3 离子交换法制备纯水	31
2.4 电渗析法制备纯水的原理	37
2.5 反渗透法制备纯水的原理	41
参考文献	50
3 微电子技术中的化学清洗	52
3.1 晶片表面清洗的重要性	52
3.2 晶片清洗的基本理论和方法	55
3.3 颗粒吸附状态分析及优先吸附模型	58
3.4 表面活性剂在化学清洗中的应用	61
3.5 硅片清洗的常用方法与技术	63
3.6 清洗工艺设备和安全操作	71
3.7 溶液清洗技术的现状和发展方向	73
3.8 新型清洗技术	76
参考文献	79
4 氧化工艺技术	81
4.1 二氧化硅膜在器件中的作用	81
4.2 二氧化硅的结构和性质	82
4.3 二氧化硅膜制备的化学原理	85
4.4 二氧化硅-硅界面的物理性质	101
4.5 二氧化硅玻璃中的杂质	102
4.6 杂质在二氧化硅中的扩散	106
4.7 二氧化硅膜质量的检验	109
参考文献	113
5 扩散工艺技术	114
5.1 扩散原理与模型	114

5.2	常用扩散杂质的化学性质	119
5.3	扩散分布的测量分析	123
	参考文献	127
6	刻蚀工艺技术	129
6.1	湿法刻蚀	129
6.2	干法刻蚀	133
6.3	刻蚀技术新进展	142
	参考文献	146
7	制版工艺技术	148
7.1	制版工艺过程	148
7.2	超微粒干版制备的化学原理	151
7.3	铬版制备技术	157
7.4	氧化铁版制备的化学原理	161
	参考文献	168
8	外延生长技术	169
8.1	硅外延技术在 IC 发展中的作用	169
8.2	硅外延生长的化学原理	173
8.3	外延生长动力学	176
8.4	外延层中杂质浓度分布	180
8.5	硅烷热分解法外延与选择外延	184
8.6	外延层上的缺陷及检验	185
8.7	硅外延自掺杂效应及控制	190
8.8	硅外延片滑移线产生及消除技术	193
8.9	硅外延生长的工艺优化——反向补偿法	196
	参考文献	199
9	金属化处理技术	201
9.1	化学气相沉积金属过程	201
9.2	物理气相沉积金属过程	214
9.3	电极制备	218
	参考文献	231
10	电子封装技术	234
10.1	封装技术概述	234
10.2	陶瓷封装	237
10.3	塑料封装	242
10.4	封装的化学原理	247
	参考文献	257

1 硅材料及硅化合物化学性质

在微电子技術中应用最多的是硅材料，集成电路（integrate circuit，简称 IC）制备中，许多工序都需要进行高洁净的清洗，这涉及硅与其化合物的化学性质，但在有关微电子技术相关资料与著作中涉及硅及其化合物的化学性质很少，这对微电子工作者及学生掌握微电子技术 and 研究开发较为不利。在半导体器件制备中出现的许多问题，是因对硅的化学性质缺乏认识而造成的。为此我们把硅及其化合物的化学性质作为一个重要章节介绍。

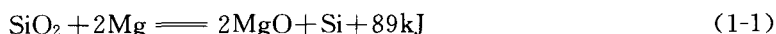
1.1 硅单晶的化学性质

硅在地壳中含量很大，大约占地壳重量的四分之一。硅是构成各种岩石的主要成分，在自然界中没有游离态单质硅，它主要存在于化合物如石英、硅酸盐矿物中。

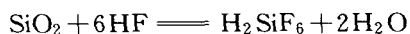
在常温下，固体硅有无定形和结晶形之分。在无定形硅中，硅原子的排列是无序的、不规则的。结晶形态的硅，从外观看来，是一种银灰色的、带有金属光泽、硬而相当脆的晶体，密度为 2.4g/cm^3 ，熔点 1420°C ，沸点 2360°C 。

硅晶体分为单晶体和多晶体两种。在单晶体中，所有原子都按一定规律整齐地排列。多晶体则是由许多取向不同的小粒单晶杂乱排列而成的。

单质硅可用镁或铝等金属在高温下将 SiO_2 还原而制得。与镁反应之前，需将反应物磨碎混合。这个反应按式(1-1)进行：



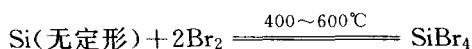
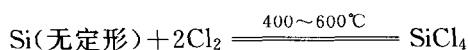
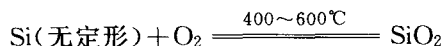
为了除去生成物 MgO 和过剩的 SiO_2 ，需用盐酸和氢氟酸加以处理：

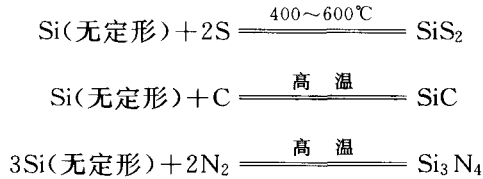


硅的性质大大依赖于其颗粒的大小。由 SiO_2 和 Mg 反应而生成的无定形硅呈棕色粉末状。

硅的化学性质比较稳定，主要表现在：

(1) 硅的化学活性与温度有关。一般地说，物质的活性是随着温度升高而增加的，硅的表现尤为明显。在常温下，硅的化学性质稳定，它仅能与氟发生作用，生成四氟化硅。在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 高温时能和氧、氯、溴和硫发生反应，在半导体材料生产中就是利用硅在高温下与氯作用来制备高纯硅的重要原料四氯化硅。在更高的温度下，硅还可与氮及碳起反应，但反应不完全。



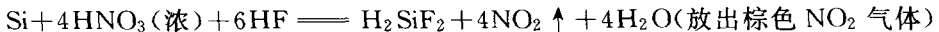
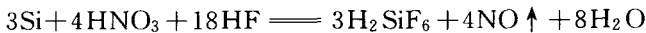


在高温下硅的化学活性增加的特点给拉制单晶带来一定的困难。由于拉单晶的温度必须在硅的熔点以上，因此必须防止有害杂质（如氧、氮、碳等）的沾污，所以制备多晶硅或拉制单晶硅时必须在氢气氛或真空条件下进行，不能用氮作保护气，更不能与氧接触。因为在高温下石墨将与熔融状态的硅反应生成碳化硅，所以拉单晶也不能用石墨坩埚，而多用石英坩埚，且石英坩埚纯度要高，否则在高温下杂质将与硅反应而影响硅的纯度。

(2) 硅很容易溶解于许多熔融的金属中。一种情况是硅能溶解在熔融的 Zn、Al、Sn、Pb、Au、Ag 等金属中形成合金。合金中硅和金属的含量可在一定范围内变动，它们之间并不发生化学反应。在半导体器件生产中的蒸铝工艺就是 Al 经蒸发后沉积在硅片表面，再升温到 450℃ 左右，使铝与硅形成 Al-Si 合金，形成欧姆接触；在工业上，将 SiO₂、铁矿和炭剧烈加热，就得到硅与铁的合金（硅铁）。在鼓风炉中制得的合金含硅量可达 20%，如希望含更多的硅，则需要在电炉中制造。利用硅铁可以制耐酸材料，因为铁中只要含 15% Si，则除盐酸以外，与通常的酸都不反应，而如含 50% Si，则与盐酸也不反应。硅铁最重要的应用是在冶金方面，利用它可以做成含硅的各种特种钢和特种铁。

而另一种情况在高温下硅与 Mg、Ca、Cu、Fe、Pt、Bi 等金属也能形成具有一定组成的化合物（如 Mg₂Si），称为硅化物。在某些情况下，硅以通常的价态与金属化合（如 Mg₂Si、Mn₂Si、MnSi、Cr₂Si₃），而在其它情形中，硅的价键情况尚不了解（如 VSi₂、Cr₂Si、CrSi₂、ReSi₂、MnSi₂）。硅化物具有硬度高、热稳定性好等特征。仅仅是与某些最活泼金属化合的硅化物（如 Li₃Si、CaSi₂、Ca₃Si₂、Mg₂Si）才容易被水或稀酸分解，大多数硅化物对于这两种试剂是很稳定的。然而，多数硅化物（尤其是含硅量大的）极易被强碱所分解。

(3) 硅单晶和酸在通常条件下不起反应，只与 (HF+HNO₃) 混合酸反应。

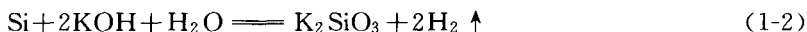


在反应中，硝酸起氧化剂作用，而氢氟酸则起络合剂的作用。因此 (HF+HNO₃) 混合酸可作硅的腐蚀液。

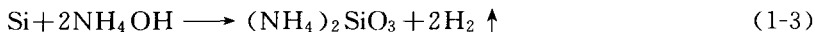
在有氧化剂的情况下，Si 与氢氟酸也起反应，如 CrO₃、KMnO₄、K₂Cr₂O₇、(NH₄)₂Cr₂O₇ 水溶液加氢氟酸。用化学方法显示硅单晶的晶体缺陷就采用这个化学原理，如 1975 年河北工业大学刘玉岭教授研究成功并被硅材料厂及器件厂检验所采用的重铬酸铵缺陷显示剂：配制 20% (NH₄)₂Cr₂O₇ 溶液为标准液与 40% HF 按 1:1 混合，可有效显示硅单晶不同晶面的位错、层错、杂质条纹、微缺陷、外延缺陷及各种雾缺陷。(NH₄)₂Cr₂O₇ 为氧化剂，因单晶片表面缺陷部位应力大，能量高，优先被氧化，氧化产物 SiO₂ 与 HF 反应生成可溶的六氟硅酸络合物，通过扩散进入溶液使未反应硅裸露出来，再被氧化；氧化产物又被络合溶解，扩散离开表面，因反应放热，溶液的热流动，加速了产物外扩散，而硅单晶的完美处，因能量低，反应较慢出现了速率差，反应与络合周而复始进行，出现了缺陷蚀坑。其反应如下：



(4) 强碱能和硅反应，生成硅酸盐并放出氢，例如下式：



弱碱同样能有这种反应：



半导体器件制程中，用 1 号液（氨水：双氧水：水 = 1：1：5），就存在该反应。

最有特征的和最稳定的硅化物是二氧化硅（ SiO_2 ），它由元素合成时反应放出大量的热：

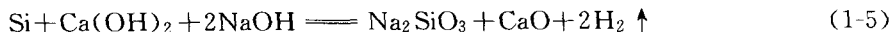


在高温时，气态氟化氢与硅进行反应：



浓度极度小的 OH^- 离子已经足够能与硅起反应，甚至从玻璃中溶解出来的含有极少量强碱的水也能和硅慢慢起反应。因为弱的硅酸所成的盐，其稀溶液又复水解，致使实际上在反应过程中， OH^- 的浓度并不减小。因此，这反应的实质是水被硅分解，极少量的强碱起了催化作用，如欲制得 1m^3 氢气，仅须消耗 0.63kg 硅，而如用铁，则需要 2.5kg（尚未计及反应所需大量的酸）。

许多硅化物如硅化铁，与单质硅相类似，也能与强碱起反应。特别是在野外的环境里，为了迅速得到氢气，可以用高浓度的硅铁粉末与干燥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 混合物反应。点着后开始闷烧，并剧烈地放出氢气，其方程式为：



这类混合物在工业上叫做生氢剂。

(5) 硅能与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等金属离子发生氧化还原反应。因此硅能从这些金属离子的盐溶液中置换出金属。例如，硅能从铜盐（如硝酸铜或硫酸铜）溶液中将金属铜置换出来，其反应式如下：



硅器件生产中，磨角染色法测量结深和铜离子化学抛光就是利用这一反应。

1.2 硅化合物的化学性质

硅在它的化合物中主要呈现 4 价，虽然通过 $\text{SiO}_2 + \text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{SiO} + \text{CO}$ 可得到一氧化硅，但在天然化合物中的硅总是 4 价的。

(1) 二氧化硅

由元素硅合成二氧化硅时，放出大量热：



这就决定了 SiO_2 的极大的稳定性。二氧化硅是无色的固体，熔点达 1713°C 。

二氧化硅（或名硅石、硅酸酐）在自然界中主要以石英矿的形式存在着。大而透明的石英常称为水晶。普通的砂子，是混有杂质的石英的岩层遭到破坏后的主要产物之一。它同时是最重要的建筑材料之一，世界上每年的消耗量约达 3 亿吨。自由的二氧化硅的质量约占地壳总质量的 12%，各种岩层的成分或多或少都和大量的 SiO_2 （约占地壳总质量 43%）有着化学的关系。总之可以说，地壳二分之一以上是由二氧化硅组成的。

熔化的二氧化硅仅在 2590°C 时才沸腾。除了石英（密度为 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ ）以外，游离的 SiO_2 有时以鳞石英（密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ ）或白硅石（密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^2$ ）两种稀少矿物的形

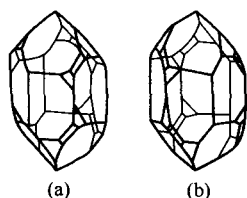


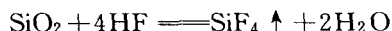
图 1-1 左旋 (a)、右旋 (b) 石英示意图

态而存在。某些不同形态的石英矿，有着特殊的名称，如大而透明的晶体常常叫做水晶，紫色的叫做紫水晶等。微晶体构成的石英与一些其它物质混合，成为玛瑙、碧玉等。

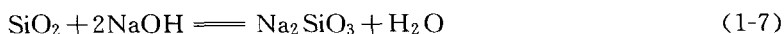
石英晶体能使偏振光面旋转，并且可以左旋或右旋。二者类型不同，并且互为镜像（如图 1-1 所示）。这种结晶构型叫做对映。

石英是制造超音波仪器的通常原料。在这一方面，石英的利用是基于从它的晶体所切出的薄片和高频率电场的特殊关系上：在此电场的作用下，石英片开始做间歇地伸张和收缩，其频率等于所加电场的频率。因此，在石英片周围的介质中引起了类似于声波的波动，但具有不同的频率。如常见的石英钟、石英表等就采用石英振子。

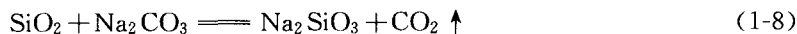
SiO_2 不溶于水，除 HF 外不和其它酸起反应，不过和 HF 的反应如下：



强碱溶液能逐渐地和 SiO_2 作用，形成相应的硅酸盐，例如下式：



当非常细的二氧化硅粉末和强碱溶液混合并加热时，能迅速溶解；通常也将 SiO_2 和强碱或碳酸盐在高温下熔化，使之相互反应而生成相应的硅酸盐，同时放出 CO_2 ，反应如下式：



反应的结果就是硅酸置换了碳酸。

(2) 一氧化硅

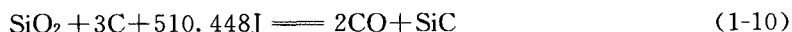
硅氧化物除了二氧化硅以外，还有一氧化硅 (SiO)，它在结构上与一氧化碳相似。它在自然界中并不天然存在，但能按下法制成：



在普通压力之下， SiO 在 1700°C 左右开始升华（在该温度，所用的原料并不挥发）。在蒸气中， SiO 是一个独立的化合物；固态是否也是这样，至今还不完全清楚。在真空中于 1800°C 时所得的 SiO 呈黄褐色，其单独的化学性是靠 X 射线分析而得知的（别列兹基和拉柏保持，1950 年）。将 SiO 蒸汽很缓慢地冷凝，分解成 SiO_2 和 Si ，得到混合物（褐色粉末）。 SiO 被空气中的氧逐渐氧化，并易溶于强碱，生成硅酸盐并放出氢气。 SiO 具有工业名称“单氧硅”，应用为绝缘材料。 SiO 具有一种有趣的性质，即摩擦时容易带强的负电。

(3) 碳化硅

碳化硅又叫金刚砂，将 SiO_2 与炭在电炉中加热到 2000°C 时，生成碳化硅 (SiC)，通常叫金刚砂。反应按下列总方程式进行：



纯净的金刚砂是无色晶体，硬度大（仅次于金刚石），化学性质很稳定，即使在高温下，不与氯、氧、硫及发烟硝酸、氢氟酸等作用（浓 HF 和 HNO_3 的混合酸除外）。但在空气中能被熔融的碱分解，其反应式如下：



碳化硅的晶体结构与金刚石大致相同，将金刚石晶体内半数的碳原子换上硅原子即得碳化硅晶体。

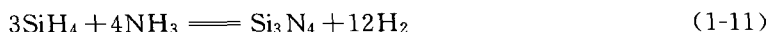
碳化硅可以在高温下 (2500°C) 升华再结晶制成单晶。碳化硅是一种半导体材料，可用

来制作高温下工作的晶体管。由于碳化硅的化学稳定性好，耐高温，抗辐射能力强，近年来国内外对用碳化硅制作半导体器件的研究工作都非常重视。

碳化硅具有很高的导电性，因此用以制造电熔炉。碳化硅还是优质的磨料，在生产中用的各种型号的金刚砂磨料就是粒度不同的碳化硅。

(4) 氮化硅

将元素硅与氮加热至 1300℃ 以上，能直接化合成氮化硅 (Si_3N_4)，并放出大量热 (656.888kJ/mol)。氮化硅是很轻的白色粉末，在 1900℃ 左右升华。与水沸腾时，它能慢慢水解成为 SiO_2 ，并放出氨。与氰及氰氨化物相似，硅能生成 $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ 和 CaSiN_2 ，它们可用硅化钙在氮气中加热而得。氮化硅是 IC 制备中抗辐射很强的介质与绝缘材料和钝化介质，在半导体器件中常用硅烷与氨反应，即化学气相沉积 (CVD) 法，其反应原理为：



(5) 硅酸盐

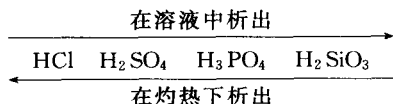
硅酸盐 (如天然硅酸盐) 通常是无色的、难于熔化、几乎不溶于水的。只有为数极少的盐 (如 Na_2SiO_3) 能溶于水，这种能溶的盐平常称为“可溶玻璃”，其水溶液则称为“水玻璃”。

可溶性玻璃中除了含有 Na_2SiO_3 以外，还有 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。可能后者由于逐渐失去 SiO_2 ，在溶液中变成了硅酸钠 (混浊，有时结成凝胶)，在保存长久时即能观察到。保存这类溶液的瓶子必须用橡皮塞，如果用玻璃塞或软木塞，都会把瓶口粘住。

偏硅酸钠水解生成二偏硅酸钠 ($2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$) 并且在 0.5mol/L 溶液中有 14% 水解；0.05mol/L 溶液中有 28% 水解；0.005mol/L 溶液中有 32% 水解；二偏硅酸钠的水解进行要弱得多：0.5mol/L 溶液仅有 2.4% 水解；0.05mol/L 溶液中有 6% 水解。

因为硅酸是一个非常弱的酸，“水玻璃”由于水解明显地呈碱性；弱酸与强碱所形成的硅酸盐则在溶液中进行的水解会是完全的。按同样理由，将硅酸盐用其它的酸 (包括碳酸) 处理时，很容易析出硅酸。

硅酸盐在溶液中用碳酸处理时能够析出硅酸，而如果在相当高温的情况下，反应就向逆反的方向进行。前者的反应是因为硅酸较弱 (离解度较小)，而后者的反应是因为硅酸在加热时的挥发性较小。一系列的酸可按照其不同的离解度和挥发性清楚地区别开来，因此游离酸析出的条件，一种是在溶液中，另一种在灼热下；这样很大的区别，可以表示为：



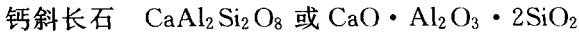
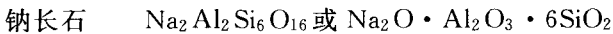
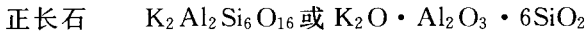
游离的硅酸几乎不溶解于水 (形成真溶液)。可是它很容易形成胶体溶液，因此通常只沉淀出一部分。硅酸的无色凝胶状的沉淀，其成分并不合乎简单的 H_2SiO_3 分子式，而是合乎一个比较普遍的通式—— $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，其中 x 和 y 两个系数随不同的沉淀条件而变化。当 $x > 1$ ，就成为各种多硅酸，很多矿石就是多硅酸的衍生物。

部分溶解了的硅酸，其离解度很小 ($K_1 = 3 \times 10^{-10}$ ， $K_2 = 2 \times 10^{-12}$)。在它的水合形式 (具有不同的 x 和 y) 中，具有或多或少的稳定性并成为一定的化合物而能单独存在的，仅有偏硅酸—— H_2SiO_3 ($x=1$ ， $y=1$)，二偏硅酸—— $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x=2$ ， $y=1$)，正硅酸—— H_4SiO_4 ($x=1$ ， $y=2$)， $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x=2$ ， $y=3$) 和 $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x=2$ ， $y=5$)。其它的水合物大概就是上述酸的混合物，或它们与 SiO_2 或与水所成的混合物。

虽然每个 SiO_2 含有多于 $2.5\text{H}_2\text{O}$ 的水合物是不存在的, 然而其对应的盐却是已知的。有如 $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的络合物, 其中氧可被 Mo_2O_7 、 W_2O_7 等所替代, 这些化合物是杂多酸类型的盐, 例如 $\text{H}_8 [\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ 酸, P 和 As 也能形成类似的化合物。

硅没有生成过氧化物的特征, 而且它的过氧酸也从来没有制得, 但过氧化氢与 SiO_2 及硅酸盐却可以加合形成产物。又如组成为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水合晶体, 这物质呈白色粉末状, 易溶于水。

许多具有不同的 x 和 y 系数的硅酸盐的水合物是已经熟知的了。所谓简单的硅酸盐, 就是硅酸中的氢全部或部分被某种金属所取代而成的产物。在自然界中分布比较广泛得多的复杂的硅酸盐, 主要是由通式如 $x\text{a}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的酸所衍生的。其中最重要的是铝硅酸盐 ($\text{a}=\text{Al}$), 特别是长石类, 它们占地壳总质量二分之一以上。这些矿石:



可基于它们的组成部分来命名。

简单的硅酸盐根据其原来的二氧化硅水合物的类型, 可分为偏硅酸盐 (H_2SiO_3 的衍生物)、正硅酸盐 (H_4SiO_4 的衍生物) 和其它具有任何 x 和 y 系数的硅酸盐, 如在工业上重要的石棉 ($\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ 或 $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) 和滑石 ($\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 或 $3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), 都是简单的硅酸盐。具有很高的机械强度的绿色矿石——玉石 ($\text{Ca}_2\text{a}_5\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ 或 $2\text{CaO} \cdot 5\text{aO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$, 这里 $\text{a}=\text{Mg}$ 及 Fe , 其数量不定), 在石器时代常常用以制造工具。

云母类属于分布得极广的铝硅酸盐, 例如白云母 (钾云母)—— $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 或 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。具有很大工业意义的铝硅酸盐——霞石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), A. E. 费尔斯曼发现在库尔斯克半岛上很丰富的霞石矿。

沸石是一种有趣的特殊的铝硅酸盐, 其成分可以表示如下: $\text{M}_x\text{a}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 这里 $\text{M}=\text{Ca}$ 、 Na (Ba 、 Sr 、 K 比较稀少), 而 $\text{a}=\text{Si}$ 、 Al , 其互相间的关系可以变化。它们具有松的晶体结构, 而且所包含的水可被其它液体代替 (酒精、氨等等), 并且阳离子 M 也可被其它阳离子所代替。沸石所含的水与其它矿物如石棉、滑石、白云母的化合水不同, 前者所含的水是“吸合”的, 将沸石小心加热, 能渐渐失去水分, 甚至于完全失水, 但其基本结构并不破坏。

岩石常常是各种不同矿物的混合物, 从其外表就可以看出来。例如, 花岗石是由石英、长石、云母所组成的, 它所包含的 SiO_2 约占质量的 70%。

现在依靠了 X 射线的帮助, 可以知道一系列硅酸盐的立体结构。所有的硅酸盐有多种类型, 它们互相之间的区别, 就是在于四面体离子 SiO_4^{4-} 的组合关系。

有些类型的化合物属于最简单的硅酸盐型。如图 1-2 所示。由图 1-2 可见, 在第一种情形中, 一个晶格单位只有一个 SiO_4^{4-} 离子。第二种情形的晶格中有 $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$ (由两个四面体 SiO_4^{4-} 组成, 而且共享一顶点)。第三种在晶格中有环状离子 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (这是由三个 SiO_4^{4-} 四面体组成的, 每一个四面体的两个顶点与其它四面体公用)。

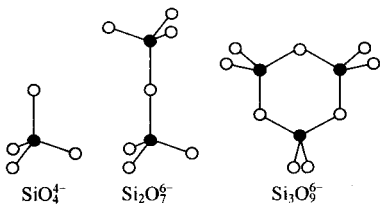


图 1-2 最简单硅酸盐阴离子的结构

硅酸盐结构的另一类型叫做硅酸盐图, 如图 1-3 所示, 因为它们是由连续不断的四面体 SiO_4^{4-} 所组成的。

这种组合可有单链、双链和平面的特征。最后，还有一种立体的。所有这些晶格，其 Si^{4+} 离子可由 Al^{3+} 等离子替代，而 O^{2-} 可由 OH^- 替代。与硅酸离子同时存在的 K^+ 、 Na^+ 等离子可以分布在链或面之间，也可以在立体结构的间隙中。

(6) 硅的卤化物

含卤素的硅化合物的通式是 $\text{Si}\Gamma_4$ ，它们可直接由下法合成： $\text{Si} + 2\Gamma_2 \rightleftharpoons \text{Si}\Gamma_4$ 。氟在通常的条件下就能起反应，对其它的卤素来说则需要加热。所有的卤化物 $\text{Si}\Gamma_4$ 都是无色的。在通常情况下， SiF_4 是气体， SiCl_4 和 SiBr_4 是液体， SiI_4 是固体。 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 是硅外延的重要材料。

卤化硅的化学性质的最大特征是能和水起剧烈的反应，其反应如下：



对于含 Cl、Br 和 I 的硅化合物，平衡向右方进行；对于含 F 硅化合物，反应向相反方向进行。卤化硅水解的结果，生成固体的 SiO_2 （准确些说是 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ）。

现将卤化硅的一些常数对比，如表 1-1 所示。

表 1-1 卤化硅的一些常数对比

项 目	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
生成热/(kJ/mol)	1506.24	627.6	393.296	125.52
熔点/°C	-77(加压)	-68	+5	124
沸点/°C	-90(升华)	+57	155	290

大量的 SiF_4 是生产磷酸盐肥料时的副产品，氟化硅毒性很大。通常用氟作用于灼热的 SiO_2 和碳的混合物，得到氯化硅 ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 + 20.92\text{kJ} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{SiCl}_4$)。这反应是由 B. И. 斯毕村 (1930 年) 详细研究而发现的。反应的速度主要依赖于二氧化硅原来的晶体构型 (布特尼科夫和克廉奇, 1936 年)。

以气态 HBr 或 HI 与 SiCl_4 蒸气反应，能方便地得到溴化硅或碘化硅。如果是以碘或溴来置换氯，就不能达此目的，而只能生成混合卤化硅如 SiCl_3Br 、 SiCl_2Br_2 、 SiCl_3I 、 SiBr_3I 等。将 SiCl_4 和 SbF_3 加热，它们相互反应而生成相似的氟氯化物—— SiFCl_3 、 SiF_2Cl_2 、 SiF_3Cl 。在高温下，这些不同类型的分子间达成平衡。例如将 SiF_2Br_2 加热到 700°C 时，在混合物中同时存在的有 SiBr_4 (4%)、 SiFBr_3 (25%)、 SiF_2Br_2 (40%)、 SiF_3Br (23%)、 SiF_4 (8%)。混合卤化物的性质具有相应于简单卤化物的过渡性质。 SiI_4 的性质与硫氰化硅 $\text{Si}(\text{NCS})_4$ 相近，后者可用 SiCl_4 和 $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ 在苯溶液中相互作用而制得。它是无色晶体 (熔点 144°C ，沸点 313°C)，容易水解。已知组成为 $(\text{SiCl})_x$ 的氯化硅，是黄色物质，在 190°C 左右变为橙红色，冷却时又恢复原状。

在硅的卤化物中， SiCl_4 是研究得比较好的。它与几种金属氧化物加热的反应，与它和水反应相似 (在个别情形中，反应进行很剧烈)。例如， SiCl_4 与 Al_2O_3 的反应进行如下： $3\text{SiCl}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{SiO}_2 + 4\text{AlCl}_3 + 28\text{kJ}$ 。以非金属氧化物与 SiCl_4 反应，氧可以同样地置换氯。例如， SiCl_4 使 P_2O_5 转变为 POCl_3 ，使 SO_3 变 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 。将 SiCl_4 与空气的混合气体通过灼热的管子，能形成挥发而不稳定的无色氯氧化硅，其组成为 Si_2OCl_6 、 $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ 等 (也知道有具有相似组成与性质的溴氧化物)。有几种相应的氟化物存在于自然界中，例如矿

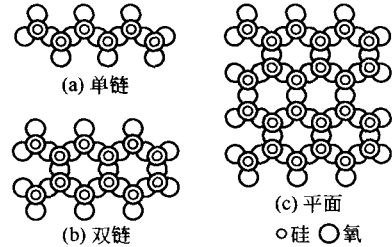


图 1-3 硅酸盐图的结构

石黄玉 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ ，成分中 F 和 (OH) 的比值变化不定。有趣的是， SiO_4 与金属钠要在极高的温度才能起反应（生成 NaCl ，并析出无定形硅），而 SiBr_4 和 SiI_4 的反应则比较容易进行。热的 SiI_4 蒸气和空气接触时容易着火，就是 SiI_4 的特性。

SiCl_4 及其同系物能与其它物质的分子形成加合产物，例如 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ， $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ， $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 。大部分硅的络合物是不稳定的。下面将讨论到的 SiF_4 衍生物和氢氟酸盐是一些重要例外。

SiCl_4 用氨水处理时，生成四氨基硅 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 。将它加热可以得到许多不同的氯化物：



前文所提到的氯化硅是最终产品。

除了最简单的卤化物 SiF_4 外，还知道有硅的卤化物 Si_2F_6 ，其一般制法是将 SiF_4 与无定形硅在高温时相互作用，反应如下： $3\text{SiF}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Si}_2\text{F}_6$ 。 Si_2F_6 是无色的液态或固态物质。具有较长硅链的氯化物或溴化物，已知可达到 $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ 和 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ ，组成为 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ （黏的液体）和 $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ （可塑体）也曾被报道过。

所有复杂的硅的卤化物容易被水分解，最后成为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和相应的氢卤酸。如果令这反应在低温与水不足的条件下进行，则生成不稳定的水解中间产物，也还在组成中保持有 Si—Si 键。如 Si_2Cl_6 在这种情况下生成叫做硅草酸的化合物 $(\text{SiOOH})_x$ ，呈白色粉末状，不溶于水，且不具酸性，当摩擦或加热时剧烈分解，能溶于强碱中并放出氢。

SiF_4 和 HF 相互作用时生成络合的硅氟酸：



在水溶液中反应向右进行，而在气态时的反应则相反。

H_2SiF_6 是一个强二元酸。其大部分的盐（称为硅氟酸盐）是无色的，且易溶于水。在通常金属所衍生的盐中，钾盐特别是钡盐，最难溶于水。

即使在常温下， H_2SiF_6 在蒸气中也有 50% 以上离解。将它的浓的水溶液冷却，可以得到无色晶体，其组成为 $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （熔点 19°C ）。其它卤素不能生成相似的络合酸。显然，氟之所以能单独地生成上述化合物，是由于 F^- 离子的体积比 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 小得多的缘故。生成的 H_2SiF_6 在稀的水溶液中有下列常数：

$$K = [\text{SiF}_4][\text{F}]^2 / [\text{SiF}_6] = 7 \times 10^{-7}$$

自由的 H_2SiF_6 在啤酒厂用作杀菌剂微溶的钠和钡的硅氟酸盐在农业上用来杀死害虫；易溶的镁、锌和铝的硅氟酸盐，在工业上叫做“氟流脱”，用于建筑材料（使得水泥表面具有防水性）。

加热时，所有硅氟酸盐都分解成 SiF_4 和相应的金属氟化物。例如 Na_2SiF_6 的热分解反应在约 450°C 开始显著地进行： $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$ 。溶在液体 HF 中的氟硅酸盐也进行着类似的分解，反应依下式进行： $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{NaHF}_2 + \text{SiF}_4$ 。氟硅酸盐被氨分解时放出游离的硅酸，如： $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{NaF} + 4\text{NH}_4\text{F} + \text{Si}(\text{OH})_4$ 。强碱（ NaOH 或 KOH ）也能发生相似的作用，但是如果有过量的碱，则生成相应金属的硅酸盐，而不析出硅酸。

关于硅的卤化物的水解结果，在 SiF_4 的情形，因为有 H_2SiF_6 的生成，所以比较复杂，可表示如下： $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO} + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。有时用 HF 溶液与 SiO_2 或玻璃互作用，也能生成 H_2SiF_6 。 H_2SiF_6 对 SiO_2 和玻璃并不起反应。

(7) 硅的氢化物

将稀的 HCl 和硅化镁 (Mg_2Si) 在氢气中相互作用, 可以制得硅的氢化物 (硅氢化合物或硅烷)。硅氢化物的组成和结构式 (SiH_4 、 Si_2H_6 等, 已知的直到 Si_6H_{14}) 和碳氢化合物的烷族相类似。在物理性质上, 和碳氢化合物也很类似。硅烷是无色的, 其同系列中的 SiH_4 在通常条件下是气体, 其余则是液体。对一般的化学性质来说, 二者之间有着鲜明的差别。和很不活泼的碳氢化合物相反, 硅烷是非常活泼的物质。如它在空气中易燃, 生成 SiO_2 和水, 且在燃烧过程中放出大量的热能 ($1288.672kJ/mol$, SiH_4)。硅烷 SiH_4 是硅外延中氮化硅钝化膜制备中的重要原料之一。

硅烷的稳定性随着分子中硅原子的增加而迅速减小。将 Mg_2Si 与盐酸作用或在液氨中与 NH_4Br 反应 (后者能使硅烷的产率相对提高) 得到硅烷混合物, 各硅烷含量随硅原子数增加而减少。将气体混合物强烈冷却, 并在隔绝空气的情况下进行分级蒸馏, 可得到单独的硅烷一直到 Si_6H_{14} 。这同系物中开始的几个, 其熔点、沸点如表 1-2 所示。

表 1-2 硅烷的常数

项 目	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
熔点/ $^{\circ}C$	-185	-129	-117	-91
沸点/ $^{\circ}C$	-112	-14	+53	107

所有硅烷都具有特殊的气味, 剧毒, 且易燃易爆。加热时, 同系物中的高级化合物即分解, 并生成 SiH_4 、Si 和 H_2 。将 SiH_4 继续加热 (大约到 $400^{\circ}C$), 分解成硅和氢。硅烷被氧化剂氧化后, 生成 H_2O 和 SiO_2 。它们与自由卤素的反应与碳的反应相似, 卤素能连续地、一个个地转换出氢。当有催化剂 ($AlCl_3$) 存在时 (与烷烃不同), 卤化氢 (如 HCl), 也能以卤素转换出氢来: $SiH_4 + HCl \rightleftharpoons H_2 + SiH_3Cl$ 。

硅烷与浓硫酸不起反应 (与碳氢化合物相似), 但是它们能被水解, 例如: $SiH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + SiO_2$ 。然而在石英容器中用经过仔细提纯的水, 则反应非常缓慢, 几乎觉察不到。如有微量的碱存在, 尤其是强碱的存在, 反应速度便迅速增加。在普通情况下, 一天后, 反应物的 20% 被水分解了。

类似不饱和碳氢化合物的不饱和硅氢化合物, 略有研究过的仅有二氢化硅多聚物—— $(SiH_2)_x$, 可将 $CaSi$ 用无水醋酸分解而制得。它是浅棕色固体物质, 在空气中能自燃。加热到 $380^{\circ}C$ 时, $(SiH_2)_x$ 分解成硅和硅烷的混合物。

过量的 $SiHCl_3$ 蒸气 (熔点 $-118^{\circ}C$, 沸点 $-39^{\circ}C$) 与氨互相作用: $3SiH_3Cl + 4NH_3 \rightleftharpoons 3NH_4Cl + N(SiH_3)_3$, 生成三甲硅烷基氯, 它是在空气中能自燃的液体 (熔点 $-106^{\circ}C$, 沸点 $+52^{\circ}C$), 并能强烈地被水所分解。

在硅烷中的氢被卤素所部分地替代的化合物中, 最有趣的是硅氯仿 ($SiHCl_3$)。 $SiHCl_3$ 可由氯化氢在 $380^{\circ}C$ 时与粉细的单质硅反应而制得。它是易流动的无色液体 (熔点 $-128^{\circ}C$, 沸点 $32^{\circ}C$)。硅氯仿非常容易被水所分解。将它与 SnF_4 在闭管中加热, 能得到硅氟仿 ($SiHF_3$), $SiHF_3$ 为无色气体 (熔点 $-131^{\circ}C$, 沸点 $-97^{\circ}C$)。 $SiHBr_3$ (沸点 $115^{\circ}C$) 和 $SiHI_3$ (熔点 $8^{\circ}C$) 在通常为液体。

卤代硅氢化合物经部分水解后, 得到一系列的硅化合物, 叫做含氧硅氢化合物, 在其分子中具有 $\equiv Si-O-Si \equiv$ 官能团。以醚的形式出现的含氧硅氢化合物有 $(SiH_3)_2O$ 、 $(Si_2H_5)_2O$ 等等, 是无色的气态或液态物质, 在空气中容易变色, 遇强碱则迅速分解。它被水分解的反应则较慢 (生成中间产物)。已知许多含氧硅氢化合物的卤衍生物, 并知也有其中氢被有机根代替的产物。

许多其它的含氧氢的 Si 化合物是从环状的含氧硅氢化合物 $(\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3)_x$ 衍生出来的, 后者可用 CaSi_2 与 HCl 的酒精溶液互相作用而得。它是白色固体物质, 具有强的还原性, 并可迅速地被水所分解。它具有环状结构, 在空气中并不自燃。这化合物中的氢原子能被卤素替代 (也可以被羟基或氨基替代), 例如: $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Si}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ 。与原来的化合物相反, 其替代产物通常带有颜色。反之, Si-Si 键的裂开 (例如由于氯的作用) 导致生成无色分解产物。

关于硅, 已知有许多不同的含硅有机化合物, 不少是相应于碳的衍生物。例如, 正硅酸乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 和正碳酸乙酯 $[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 是无色液体, 其沸点分别为 166°C 和 158°C 。前者与水在沸腾时反应, 可得到没有电解质存在的 SiO_2 胶体溶液。

含硅有机化合物在空气中都很稳定, 并且不溶于水。这种类型的高分子化合物, 其合成法已被广泛地应用在油漆和树脂的生产上。它们在高温下是稳定的, 并且有许多有用的性质。某些产品在很大的温度范围内, 其黏度仅有非常小的改变。制备含硅有机化合物通常是以 SiCl_4 为原料的。

各种硅键的平均能量比较如表 1-3 所示。

表 1-3 各种硅键的平均能量

键	Si-Si	Si-H	Si-O	Si-S	Si-C	Si-F	Si-Cl	Si-Br	Si-I
键能/(kJ·mol)	42	75	89	61	58	143	86	69	51

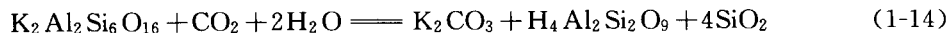
关于硅的化学性质和碳的化学性质在本质上的区别, 首先是 Si-Si 键的不稳定性: Si 原子组成的链与碳链比较, 前者容易被破坏, 尤其是当有可能组成与氧的键时。因此, 稳定的硅化合物的数目与碳化合物比较少得多。从有机物与矿物的种类的比较上, 也可以反映出来。到现在为止, 已经研究过的有机物的种类已超过百万, 而各种矿物据现在所知, 仅约两千种。

由于 Si-O 键的高稳定性, 因此所有硅的化合物中几乎都有它。硅与碳相反, 碳酸 H_2CO_3 是唯一的碳氧化物的水合物, 而硅却有一系列二氧化硅的水合物。这些化合物 (天然硅酸盐) 的多样性, 主要是基于 Si-O-Si 键的稳定性, 这在硅化合物中是非常重要的, 就像 C-C 键在有机化合物中一样。

(8) 玻璃

微电子器件与硅材料制备与加工过程中要用到各种各样的玻璃, 为了按不同用途选择不同的玻璃, 现将玻璃类型简述如下。

地球表面上的天然硅酸盐和铝硅酸盐等, 在受到主要是碳酸和水等自然因素的共同作用后, 就逐渐分解 (“风化”), 其可溶性产物就被水带到海洋中, 而不溶性产物一部分积在原地, 另一部分沉淀于河床或海底。分布最广的天然铝硅酸盐的不溶性分解产物, 主要是以砂的形式而积聚的石英 (SiO_2) 以及高岭土 ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。后者是普通黏土 (掺杂着氧化铁, 故呈棕色) 的主要组分, 也是组成较纯净的黏土矿床的主要化合物。铝硅酸盐分解为石英的过程可举下式来表示:

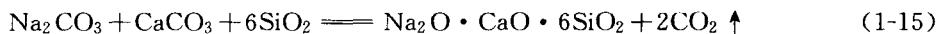


砂和黏土是所有土壤型矿藏的主要组分。

远在古代即为人类所熟知的玻璃是最重要的人工制造的不溶性硅酸盐。“普通”玻璃的成分可以 $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 来表示。普通窗玻璃的成分与此式颇为接近。调配钠、钙和硅及其它元素的比例, 可根据种种实际应用所需要的特殊性能, 制成各种类型

的玻璃。

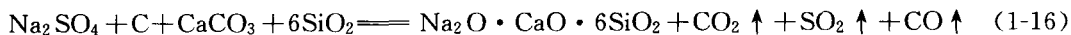
碳酸钠和砂是制造玻璃的主要原料。“普通”玻璃的生成过程可以用下列方程式来表示：



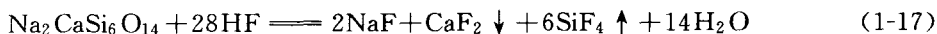
将反应物质的混合物放在特种的炉子内加热到接近 1400℃，并使气体由熔化物中完全排出；然后可以把玻璃作进一步的加工。

虽然玻璃可认为是不溶解的，但事实上水能使玻璃的表面部分地溶解，主要是由于钠盐溶出了。酸（除氢氟酸外）能和玻璃同水和玻璃一样地反应，在接触后的一定时间以后，玻璃的溶解反应就中止。与此相反，由于玻璃成分中 SiO₂ 占着很大的比率，玻璃和强碱的反应就显出持久的特征。因此，贮存在玻璃器皿中的强碱液体中常常含有可溶性硅酸盐的混合物。

制造玻璃时，常用比较廉价的硫酸钠和碳的混合物（前者代替了苏打）。其反应按下列方程式进行：



“普通”玻璃与 HF 的作用可以下式表示：



与此相似，HF 也与其它玻璃及天然硅酸盐发生作用。在天然硅酸盐中，某些火山的熔岩，具有与玻璃极度相似的性质。

各种玻璃之间的成分有着很大的变化，如表 1-4 所示。

表 1-4 各种玻璃的化学成分（质量分数%）

玻璃的种类	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃
“普通”	75.3	13.0		11.7								
窗	71	16		8		3.3			1.5	0.2		
瓶(绿)	70	15	2.8	10					3	2		
电灯泡	71	14	3	5		3		3.5	0.3	0.2		
实验室用	69.8	8.8	5.6	8.2					4.9		2.7	
玻璃管	70	12	6	6			3		3			
耶那玻璃	65.3				12.0		4.2		3.5		15.0	
石英	44.44	痕量	0.2	0.4					2.1		11.9	0.5

分析了无色透明的古埃及玻璃（约公元前 1500 年），得到下列结果（质量分数/%）：SiO₂ 63.4；Na₂O 22.4；K₂O 0.8；CaO 7.8；MgO 4.2；Al₂O₃ 0.6；Fe₂O₃ 0.7；MnO 微量。

耶那玻璃和派来克司玻璃的特点是对于水和酸具有很大的稳定性，以及具有这样较小的膨胀系数（尤其是派来克司），使它们能很好地耐热。因此这两种玻璃是优良的实验室用的化学仪器材料。因为派来克司型玻璃的特点是很高的机械强度，现在不仅用以制造日常用品，而且用作工业上进行化学反应的容器。因为这些器皿的膨胀系数小，且可以直接用火加热。按机械强度和对温度变化的抵抗而言，派来克司玻璃比耶那玻璃强得多，但对强碱的稳定性则较差。某些特种玻璃能加热至 2000℃ 而不熔化，并且具有非常好的机械强度。

将水蒸气（利用压力）吹进液体玻璃，能得到玻璃棉花，这是制作保暖设备的优良材料。新的建筑材料“泡沫玻璃”具有高的机械强度，并且能不透声音。将玻璃的粉末和一