

洗净技术基础

刘玉岭 王娟 张西慧 编著



化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

洗净技术基础/刘玉岭, 王娟, 张西慧编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 5
ISBN 7-5025-7049-7

I. 洗… II. ①刘… ②王… ③张… III. 清洗-
技术 IV. TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 046392 号

洗净技术基础

刘玉岭 王娟 张西慧 编著

檀柏梅 审校

责任编辑: 王斌 陈丽

责任校对: 顾淑云 李军

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 493 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7049-7

定 价: 58.00 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

洗净科学与技术涉及物理、化学、化学物理、物理化学、机械工程、电子工程、生物工程、环境工程、材料科学等多学科的知识与理论，是一门知识密集与技术密集的新学科。

随着人类历史的发展，文明的进步，洗净技术也飞速发展。由人自身洁净清洗、家庭清洗到工业生产产品洁净清洗，发展到超精密加工中的超洁净清洗。如各种金属零件及设备的表面清洗，微纳机械系统、微电子器件设备及零件、军械、汽车、火车、轮船和飞机的清洗，还包括塑料薄膜、玻璃及陶瓷等材料的清洗等。涉及电子、轻工、化工、机械、航天、航空、石油、汽车等 30 多个行业，数万家企业。

清洗工艺与技术很大程度上影响着产品的优品率、质量、价格及竞争力等，在科技发展与社会进步中发挥着举足轻重的作用。信息产业是国民经济的支柱产业，为人民日常生活提供丰富的电子信息产品，为国防和国民经济建设提供可靠的电子装备，并承担着改造传统产业的重要使命。微电子器件是信息产品的核心，洗净又是微电子器件制备工艺中的关键技术。如果一道工序清洗不好，就会影响优品率、成品率、可靠性，如导弹发射中常因器件可靠性失效而导致失败。许多电子产品、机电产品包括汽车、手机的制造过程中均要求高质量的清洗工序。在某种意义上讲，没有高质量的清洗，就没有超大规模集成电路的发展，也就没有现在的信息化。

随着人们环保意识的提高，世界范围内的环境保护正成为国际性课题，以电子工业为代表的工业清洗中清洗剂、清洗过程与排放物的绿化已成为清洗技术中首先应考虑的问题。当今危害人类生存环境的全球性问题之一是臭氧层破坏。按照国际公约逐步淘汰消耗臭氧层物质，保护臭氧层，加快淘汰 ODS 进程是我们应尽的国际义务，也是我国经济建设可持续发展的迫切要求，所以在清洗中要首先考虑保证《中国清洗行业 ODS 整体淘汰计划》的执行与落实。

目前我国洗净专业人才匮乏，全国还没有一个大专院校设立专门的洗净科学与技术专业。目前虽有一部分工程技术人员在从事清洗工艺与技术研究，但国内尚无一本详细介绍洗净技术基础理论方面的教材。为满足从事清洗技术工程人员的研发需求和洗净人才培养的需要，急需编著出版此方面书籍。

本书知识面广、针对性强、涉及学科多，具有综合性和系统性等的基础理论，各部分主要内容如下。

第一部分首先对洗净主体材料的基本性能进行了综述，继而对常用的有机试剂、无机试剂的基本性能进行了分述，最后讲述了污染物的分类与性能，是清洗的基础理论部分。

第二部分重点论述了洗净环境的净化，包括环境净化技术原理，高纯水的制备原理，洗净中替代 ODS 物质技术原理，有机高分子降解等，这些是高精密清洗中的首要问题。

第三部分重点论述了几种典型的清洗方法与技术原理。在这部分中首先讲述了要求最严格、水平最高的集成电路制备过程中的清洗技术原理与方法，包括去除有机物、金属离子和颗粒等三个重要方面，它对研发与提升各行业清洗水平有着重要的促进作用；然后讲述了清

洗中的重要沾污物——油污的清洗原理与方法，继而对常用的工业清洗方法作了简述；最后对替代 ODS 物质的清洗新方法 with 试剂作了一些介绍。

本书得到多边基金赠款的捐助以及国家环保总局对外经济领导小组办公室的大力支持。主要编著者有刘玉岭、王娟、张西慧。参与编撰的还有檀柏梅、李薇薇、王胜利、周建伟、张存善、孙良欣、张建新、尹睿、赵之雯、袁育杰等。编写过程一直在中国洗净协会徐顺城、孙良欣、熊康、李永红、王荣年、孙芳娟等领导直接指导下进行，并由李平英、张之圣、严如岳、杨保和、常明、张镜容、韩恩山等教授专家进行了认真审核。

编写过程中参考了著名专家徐滨士、梁治齐、陈旭俊、窦照英等人的著作，在此表示衷心感谢。由于水平和知识所限，书中不妥之处敬请读者及相关学者多多指教。

编著者
2005 年 1 月

目 录

第一部分 洗净主体材料的基本性能

第一章 晶体材料与非晶体材料基本性能	2
第一节 晶体材料结构与性能	2
第二节 非晶体材料特性	7
第三节 有机固体材料基本性能	9
第四节 液晶材料结构与性能	12
第五节 固体材料的表面与界面	15
第二章 金属材料基本性能	20
第一节 钢铁材料基本性能	20
第二节 铜及铜合金材料基本性能	26
第三节 其他合金材料基本性能	28
第三章 半导体硅与化合物的基本性能	32
第一节 硅材料化学性能	32
第二节 硅材料物理性质	34
第三节 硅的化合物	48
第四章 常用非金属材料	66
第一节 非金属材料特性	66
第二节 有机非金属材料分类与特性	68
第三节 常用无机非金属材料	73
第四节 复合材料	76
第五章 有机试剂基本性能	77
第一节 醇类的基本性能	77
第二节 苯酚、醛、羧酸基本特性	86
第三节 羧酸衍生物——羧酸酯基本特性	95
第四节 糖类及蛋白质	99
第六章 常用无机试剂基本性能	101
第一节 常用酸的基本性能	101
第二节 常用碱的基本性能	106
第三节 清洗常用的氧化剂	111
第四节 金属离子螯合剂	112

第二部分 清洗的环境净化

第七章 环境洁净技术原理	118
第一节 厂房的洁净技术基础	118

第二节	高纯气体制备机理	126
第三节	超净高纯试剂纯化机理	156
第八章	洗净工程中净化水的制备机理	161
第一节	天然水中的杂质	161
第二节	超纯水	164
第三节	离子交换树脂	167
第四节	电渗析法制备纯水的原理	173
第五节	反渗透法制备纯水的原理	177
第六节	反渗透膜的技术现状	182
第七节	反渗透膜的污染与清洗	187
第八节	反渗透膜生物污染与防治	190
第九章	在清洗技术中替代破坏臭氧层物质	200
第一节	概述	200
第二节	氯氟烷烃溶剂对臭氧层的破坏机理	202
第十章	有机高分子化合物的生物降解	205
第一节	有机高分子结构与降解	205
第二节	有机高分子材料降解理论	208
第三节	污染物可生物降解性	212
第四节	生物对污染的适应与进化	214
第五节	污染物生物降解的营养动力学	215

第三部分 清洗方法与技术

第十一章	集成电路制备过程中的清洗	220
第一节	概述	220
第二节	清洗的基本理论及方法	223
第三节	颗粒吸附状态分析及优先吸附模型	226
第四节	硅片清洗的常用方法与技术	229
第五节	清洗设备基本结构	237
第六节	溶液清洗技术的研究现状	238
第七节	兆声清洗	241
第十二章	油污的去除方法	243
第一节	有机溶剂除油	243
第二节	化学除油	245
第三节	电化学除油	249
第四节	其他除油技术	252
第五节	清洗工程中浸蚀作用机理	254
第十三章	工业清洗的一般方法	259
第一节	不锈钢和耐热钢的浸蚀	259
第二节	其他金属浸蚀	261
第三节	玻璃及其仪器的清洗	265
第四节	机械部件的清洗	268

第五节	印刷电子线路板的清洗	270
第六节	锅炉和管道等设备的清洗	272
第七节	大型运输工具的清洗	275
第八节	替代 ODS 清洗技术	277
第九节	洗净新兴技术	285
附录	通用水基金属净洗剂质量标准及试验方法	293
参考文献		302

第一部分

洗净主体材料 的基本性能

随着高科技的迅猛发展，人们物质文明与精神文明的提高，社会对洗净指标的要求愈来愈严格。清洗方法、清洗技术在国际上竞争也愈来愈激烈。企业急需将现有洗净技术优化与提高，并发明出更新换代的新技术、新方法，以便提高产品质量、成品率、降低成本，同时不破坏环境，提高产品竞争力。要达到此目的，洗净研发人员首先应洗净主体材料的基本性能进行学习和掌握，这包括：①常用的晶体材料与非晶体材料，金属材料与非金属材料及高科技半导体材料；②洗净剂中的主要试剂，有机试剂与无机试剂的主要性质；③污染物的分类与基本性能。

虽然洗净涉及到数万家企业，上万种产品，但是只要对这些主体材料基本性能有较好的掌握，就可为实现优化提升现有洗净技术，研发新的洗净技术与方法打下坚实基础。

第一章 晶体材料与非晶体材料基本性能

在设计清洗时首先要了解清洗主体是什么材料，在确定材料成分的同时，还必须充分注意到材料的表面和界面、材料结构和性能、工艺与结构间的关系，这是一个协同工程的问题。为此，这一章中除了讨论固体材料的一般性能外，还着重讨论了材料的表面与界面、材料的微观分析问题。清洗对象中有无机固体材料和有机固体材料，对此分别讲述。

第一节 晶体材料结构与性能

无机原子或小分子组成的固态材料有一定的形状和体积。通常根据组成固体的原子、离子或分子在空间的排列是否有周期性和对称性，将它们分为晶体和非晶体两大类。本节对无机固体材料作简要介绍，有些结论也适用于有机固体材料。

一、晶体的特征

20 世纪初通过 X 射线对晶体的内部结构进行研究发现，一切晶体的内部质子（分子、原子或离子等）都在空间有规则地排列着。

图 1-1 所示是食盐（NaCl）的晶体结构。从图 1-1 中可以看出， Na^+ 离子和 Cl^- 离子在三维空间交错排列，它们在不同的方向上，都按着一定的间距重复出现。这种规则的排列，使得食盐晶体能够形成规则的几何外形。

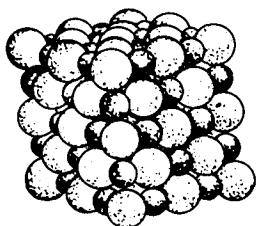


图 1-1 食盐（NaCl）的晶体结构

上述情况适用于所有的晶体。所不同的只是不同的晶体其内部质点的种类不同、排列方式不一或质点间距不同，可以说，内部质点在三维空间周期性重复的排列是晶体结构的最突出的特点，是晶体同晶体以外的其他固体的最根本的区别。

晶体的这种周期性结构，使其具有某些共同的基本性质。晶体的主要特征如下。

（1）晶体的自限性

晶体均具有自发地形成封闭的几何外形能力的性质。晶体的这种性质决定于晶体内部结构的周期性。这是由于晶体在生长过程中自发地形成晶面，晶面相交称为晶棱，晶棱会聚成顶点，从而形成具有多面体的外形，把它们自身封闭起来。

必须指出，自然生长和人造矿物晶体中呈现规则的几何多面体外形的不多。这是由于晶体在生长时受到空间的限制。不过，如条件许可让它们继续生长时，它们还是可以自发地形成规则的几何多面体外形的。

（2）晶体具有固定的熔点

固体晶体在通常状况下具有固定的熔点，如硅单晶熔点为 1420°C 。这里由于晶体中原子、离子或分子间作用力是固定的。

（3）晶体的均匀性

一切晶体内部各个部分的宏观性质是相同的，例如有着相同的化学组成、相同的密度等。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期排布的周期很小，宏观观察分辨不出微观的不连续性。

气体、液体和玻璃体也具有均匀性，那是由于原子杂乱无章地分布，其均匀性来源于原子分布的统计规律。

(4) 晶体的各向异性

在晶体中，不同的方向上具有不同的物理性质，如电导率、折射率和机械强度等在不同的方向上存在着差异。晶体的这种特性是由于在晶体内部原子的周期性排列结构中，不同方向上原子或分子的排列情况不同，因而反映出物理性质具有异向性。

晶体的均一性和异向性说明了在晶体的相同方向上具有相同的性质，而在不同方向上便具有不同的性质。这是一个问题的两个方面，它既说明了晶体内部构造均一性，又说明了在均一性的内部构造中，包括着在不同的方向上构造不相同这一异向性。

(5) 晶体的对称性

晶体的理想外形和晶体的内部结构以及晶体的物理化学性质都有对称性。晶体的对称性是由于晶体内部质点作有规则排列的原因造成的。根据空间点阵规律，在任一晶体结构中的任一行列方向上，总是存在着一系列为数无限的作周期性重复排列的等同点，这本身就表现出一种对称性，所以说对称性在晶体中是普遍存在的。晶体外部形态的对称性，是晶体的宏观对称；晶体的内部构造，也具有对称性，这种对称性是晶体的微观对称。

(6) 晶体的稳定性

同具有相同化学成分但处于不同状态下的物体（如气体、液体、非晶态固体）相比，晶体是最稳定的，即在相同的热力学条件下，晶体的内能最小。

上述晶体的特征是由晶体内部原子或分子排列的周期性所决定的，是各种晶体所共有的，是晶体的基本特征。

二、晶体结构

1. 空间点阵、晶胞和晶面的表示

在研究晶体结构时，通常将原子（分子、离子）中的一些位置（如重心等）抽象成一些点，这些点的集合称为点阵；由于晶体是三维结构，所以称为空间点阵。晶体的对称性反映了其中原子的周期性与对称性。

因为晶体中原子排列具有周期性，因此可以选出一个最小单位，由它作上下、左右、前后的移动，可以得到整个空间点阵，这个最小单位称为晶胞。晶胞的尺寸用 a_1 、 a_2 、 a_3 （或 a 、 b 、 c ）表示，它们称为晶格常数。通常将点阵加上一个空间坐标，此坐标的原点在点阵上的某一点上。这个坐标系一般不是直角坐标，而且其基本单元的长度 a_1 、 a_2 、 a_3 （或 a 、 b 、 c ）不一定相等。根据 a_1 、 a_2 、 a_3 间夹角和长度关系，从对称性的角度，可将晶体分为七类晶系，它们之间的关系如表 1-1 所列。

表 1-1 七类晶系的特征

名 称	晶格常数	夹 角	必须确定的参数
三斜系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
单斜系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	a, b, c, β
正交系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
六角系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
正方系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
三角系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, α
立方系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a

由不同位置原子组成的平面称为晶面；原子的线列方向称为晶向。由于晶体的各向异

性，不同晶面和晶向的性质不同，所以有必要将它们表示出来。为下面讨论方便，以正交晶系（晶胞尺寸为 a 、 b 、 c ）为例来说明晶面的表示方法。

选出晶面族中不经过原点的晶面，确定它在各坐标轴上的截距 ra 、 sb 、 tc ，取倒数比后整数化

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l$$

h 、 k 、 l 可用来表示该晶面，以 (hkl) 表示； h 、 k 、 l 称面指数，又称密勒指数。必须指出，由于晶体的周期性，表示的晶面和晶向并非一个，而是一族（它们彼此平行）。所以以密勒指数 h 、 k 、 l 表示一族晶面。

由于存在对称性，晶体中的一些体晶面，它们的性质相同，如立方系中的 (100) 、 (010) 、 (001) 以及与它们平行的 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ ，一般可以表示为 $\{100\}$ 晶面族。

密勒指数较小的晶面的原子密度大，表面能小，它们经常暴露在外面。在立方晶系中，常见的晶面有 (100) 、 (110) 和 (111) 等。图 1-2 为立方结构中的主要晶面的晶面指数。

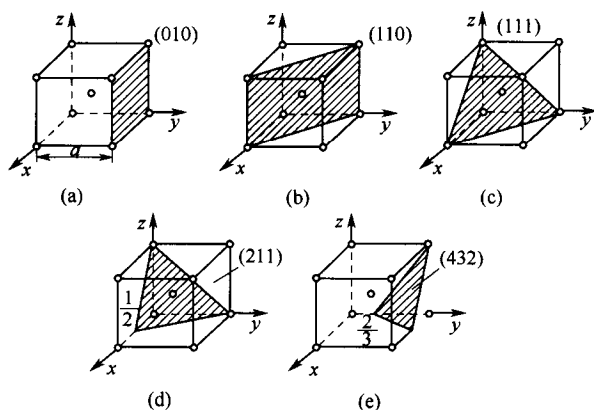


图 1-2 立方结构中的晶面指数

2. 无机晶体的分类

物质能以晶态存在的原因是由于组成晶体的原子、离子或分子之间的相互作用。在一个稳定的晶体中，存在着两类作用力：吸引力和排斥力。吸引力把原子、离子或分子结合在一起，防止它们分散；排斥力阻止它们无限接近，只有这样，才能使晶体保持一定的形状和体积。

组成晶体的吸引力的来源是各种键力，它们是离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键、氢键。排斥力的来源有两种，一是同性电荷间的库仑斥力（主要是原子核之间的排斥力）；二是相邻原子的电子云重叠后由泡利原理引起的排斥力。排斥力只有在距离很短时才起作用，这种力称为短程力。

通常可以按照组成晶体时原子间的作用力（常称为键力），将无机晶体分为离子晶体、共价晶体（原子晶体）、金属晶体、分子晶体和氢键晶体等五类。

(1) 离子晶体

当电负性小的原子（金属）与电负性大的原子（非金属）接近时，发生价电子转移，前者给出电子成为正离子，后者获得电子成为负离子。通常两者都会具有满壳层结构，这是正、负离子因库仑引力而接近（又称马德隆势）；当它们到一定距离后，由于闭合壳层电子云重叠而产生短程排斥力，当吸引力与排斥力平衡时就形成稳定的结构。由离子键合的晶体

称为离子晶体。ⅠA族（锂、钠、钾）和ⅥA族（氟、氯、溴）等一价离子所生成的化合物，均为典型的离子晶体。

离子的大小通常以离子半径来表示，这表示离子的电子分布范围。在离子晶体中，一个离子的电子云的分布除了决定于本身的电子结构（如 $1s^2 2s^2 2p^1$ 、 $1s^2 2s^2 2p^2 \dots$ ）外，还跟周围相反电荷的离子数有关。一个原子（离子）周围最近邻原子（离子）的数目称配位数（CN）。对于同一种离子来说，其配位数为8时的离子半径比配位数6的大3%~5%；配位数为12时，则增大8%~10%；若配位数从6变为4，则离子半径减小4%~6%。离子半径随配位数变化的原因是由于异性电荷的吸引。因此，在引用原子半径的数据时应考虑到它的配位数。离子的相对大小，除决定于配位数外，还跟晶体的结构有关。

离子晶体导电性能差，膨胀系数小，熔点高，大多数离子晶体对可见光是透明的。

（2）金属晶体

元素周期表中Ⅰ，Ⅱ族和ⅢB族元素，由于电荷负性小，易于失去电子，当这些原子接近组成晶体时，原子都可以提供电子，形成电子的公有化，这时金属原子则成为带电的原子实（离子芯），金属的结合就是由原子实和电子云间的互作。以上称为胶冻模型，金属结合力的定量计算要用到量子力学。

因为价电子在金属内是均匀分布（公有化）的，对纯金属而言，它们的原子大小相同，所以可能形成紧密堆积结构。实际上，大多数金属的确如此。对于作这种紧密堆积的材料，可能表现出良好的延展性，所以许多金属在断裂之前，能延展40%~60%。

在金属中由于电子公有化，所以有良好的电导和热导，并对各种波长光波都产生强烈的吸收和反射，所以产生特有的金属光泽。

钠、钾等碱金属在结合时主要通过外壳层s电子间的键合，键能较低，所以强度和熔点都较低，性质活泼。过渡金属除有s电子参加键合外，还有d电子，键能高，所以强度和熔点都很高。

金属材料在电子元器件中主要用作电极、引线、外壳、散热片和包封材料等。

（3）共价晶体

当电负性较大的ⅣB、ⅤB、ⅥB、ⅦB等族元素相遇，彼此难于失去电子但又易于获得电子，这时比较可能的方式是共有电子，这样就形成了共价键。

金刚石是典型的共价键，它是 sp^3 轨道杂化后形成的。 sp^3 电子云的分布集中在四面体中心向四个顶角方向，所以共价键有方向性；在每个价键处只能有两个自旋相反电子来配对，不允许第三个电子再在那里出现，故共价键有饱和性。

原子间以共价键为主组成的晶体，称共价晶体，Ge、Si是典型的元素共价晶体；SiC、GaAs等为化合物共价晶体。

以共价键合的晶体都较坚硬，强度高，熔点也高，导电性能差。微电子中常用的元素半导体材料Ga、Si，以及化合物半导体GaAs、SbIn等是共价晶体；还有很大一部分用于高温和抗恶劣环境的先进电子材料，如金刚石（C）、BN、SiC等也是共价结合。

（4）分子晶体

分子晶体靠范德瓦尔斯力结合。范德瓦尔斯力是一种电矩间的作用力，其大小正比于距离 d 的负七次方，一般称此为长程力。这是由于原子或分子的电矩（也可能由外界诱导产生的电矩）相互间会发生耦合作用，当它们作有规则排列时，处于低能状态，所以，原子或分子间存在一种引力，这种力就是范德瓦尔斯力。它的强度远小于前面三种键力，但在其他

键力不存在时，它能使原子或分子结合成晶体。

范德瓦尔斯力包括静电力、诱导力与色散力。静电力的作用能范围为 $12\sim 20\text{kJ/mol}$ ，取决于分子偶极矩的大小、分子间的距离和温度。温度越高，作用能越小。诱导力和色散力的作用能范围分别为 $6\sim 12\text{kJ/mol}$ 和 $0.8\sim 8\text{kJ/mol}$ ，与温度无关。范德瓦尔斯力永远存在于一切原子与分子之间，没有方向性和饱和性，作用距离仅零点几个纳米。上述三种作用力在总的范德瓦尔斯力中的比例，取决于分子的极性与变性。例如，在聚氯乙烯、聚丙烯腈之类典型的极性高分子之间，主要是静电力；在聚乙烯、聚丙烯之类典型的非极性高分子之间，主要是色散力。

(5) 氢键晶体

由于氢原子很小，又易失去电子，因此当它与某一原子形成共价键后，带正电的氢核就暴露在一边，这时它可以和另一个电负性大的、原子半径较小的原子结合，这种结合力称氢键。氢最容易与氧、氟、氮、氯等形成氢键。氢键晶体熔点低、硬度小，在许多有机材料中氢键起重要作用。

氢键是极性很强的 $X-H$ 键上的氢原子与另一个键上电负性很大的 Y 原子之间相互吸引而形成的 ($X-H\cdots Y$)。氢键既有饱和性又有方向性。 $X-H$ 只能与一个 Y 原子形成氢键，而且 $X-H\cdots Y$ 要在同一直线上。氢键的作用能比化学键能小得多，但比范得瓦尔斯作用能大一些，约为 $12\sim 30\text{kJ/mol}$ 。 X 、 Y 的电负性愈大， Y 的半径愈小，则所形成的氢键就愈强。

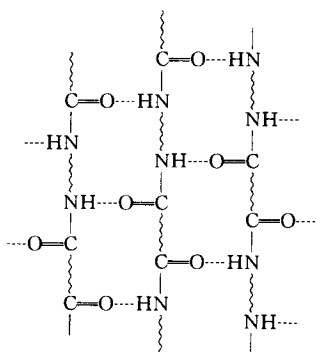


图 1-3 聚酰胺分子间的氢键

氢键可以在分子间形成，也可以在分子内形成。聚酰胺、纤维素和蛋白质等都有分子间氢键。图 1-3 示意了聚酰胺分子间的氢键。纤维素、聚酐等分子还存在分子内的氢键，称为内氢键。

(6) 结合中的复杂性

前面讨论的五种结合方式，是一种理想化和极端的情况。实际的晶体中可能同时存在几种键力。例如，范德瓦尔斯键可能在任何晶体中都有，但是因为它很弱，所以在有其他键力存在的场合，可以将它忽略，但并非所有都可如此处理。

石墨由碳元素 C 组成，碳的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，在组成石墨晶体时，有一个电子公有，另外三个电子形成 sp^2 杂化，形成层状结构， sp^2 杂化的石墨层之间则由范德瓦尔斯键结合。因此石墨由金属键、共价键和范德瓦尔斯键三种构成。石墨的高电导、高热导和金属光泽由金属键（公有电子）提供；高熔点由共价键提供；石墨的松、软、滑则是范德瓦尔斯键的结果。

由于组成晶体的原子（离子）尺寸、电负性的不等，故即使是典型的离子晶体，其中仍可有部分的共价键成分。根据同样的理由，共价晶体中也可能有部分离子键。例如， $GaAs$ 中离子键的成分为 6% ， $InSb$ 为 8% ， GaP 为 29% ，而在 AlN 中离子键高达 43% 。许多陶瓷材料也是离子键和共价键的结合。如 $CaSO_4$ ，硫氧间共价结合形成 SO_4 ，钙给出两个价电子给 SO_4 后成为正离子，再通过正负离子键结合成晶体。

3. 密堆积与空隙

在讨论点阵时，将原子或分子用一个点来代表，从晶格结构图上看，似乎晶体很“空”。实际上在形成晶体时，原子或分子彼此要尽可能靠拢，缩小它们占据的空间，以减小自由

能，所以原子或分子有作密堆积的趋势。自然界中的许多金属晶体，就是由元素金属原子作等球堆积而成。

作密堆积时，密排层每个原子靠紧，它们的邻近 $CN=6$ ，若第一层 A 层；第二层在第一层三个原子中间的空隙上放一个，也可形成密排层 B 层。第三层有两种放法。①原子排列与第一层一样，这样排列为 ABABAB...，形成六方密堆（hexagonal close packde, hcp），如 Co、Be、Cd、Mg、Zn、Ti 等金属就具有这种结构。②密堆积层上的空隙（空洞）有两种形状：一种是三角形向上，一种是三角形向下。如果第三层放在 A 层和 B 层的公共空隙处而形成 C 层，于是就成为 ABCABCABC... 的排列，形成一种立方密堆，即面心立方密堆（face center cubic, fcc）Ca、Cu、Ni、Ag、Pd、Pt 等金属均为 fcc 结构。六方密堆与立方密堆的排列如图 1-4 所示。

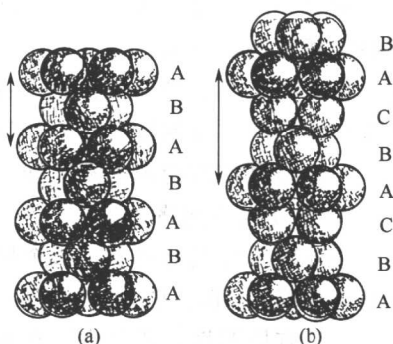


图 1-4 密排面的不同堆积方式
(a) 密排六方结构；(b) 面心立方结构

hcp 和 fcc 等密堆积的配位数都是 12，原子的空间占有率（即体积分数）为 74%，余下的 26% 为空隙。

在等球堆积中的空隙有两种：一种是由 4 个球包围的四面体空隙；另一种由第一层 3 个球（原子）与第三层 3 个球形成的八面体空隙。平均每个原子周围有 1 个八面体空隙和 2 个四面体空隙。

实际的晶体可以看作一些一定尺寸（原子半径或离子半径）的硬球的堆积：尺寸大的原子或离子尽量靠近，为了使自由能最小，它们作最紧密堆积（面心密堆积 fcc，或六方密堆积 hcp）。在形成密堆积后，还存在四面体空位（空隙）和八面体空位，一些小尺寸的原子或离子就进入这些空位。对于不等半径球作密堆积时，空隙的形状和数量就比较复杂，需根据情况具体分析。在室温下，约有 90% 以上的金属具有面心密堆积、六方密堆积和体心结构。

一般来说，负离子半径比正离子半径要大，所以在离子晶体中，通常由负离子作密堆积，正离子占据其中的空隙。例如，NaCl 中，Cl 离子形成面心密堆积（fcc），Na 占据八面体空隙；在许多金属氧化物中，大都是氧离子作密堆积，金属离子根据它们的离子半径的大小占据四面体空隙或八面体空隙。如 MgO、MnO、FeO、NiO、SrO、CaO、BaO、CdO 等氧化物均为氯化钠结构，由氧离子作面心密堆积，金属离子占据八面体空隙。对于 UO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 等氧化物，U、Zr、Ce 等离子只占一半的八面体空隙，而四面体空隙则全都是空的。在 AB_2O_4 尖晶石结构中，也是氧作面心密堆积，正离子 B 只填充八面体空隙的一半（2 个），A 离子填充四面体空隙的 1/8（1 个）。

通过上面讨论可以看到，晶体中原子（离子）排列时还是存在有较多空隙，这为原子或离子迁移、扩散运动留下了足够的空间。原子的密堆积的概念有助于我们理解电子材料的性质，工艺、环境对电子材料的影响等。

第二节 非晶体材料特性

非晶态材料中原子的空间排列不具有周期性，原子和长程序受到破坏，只有在几个原子间距的小范围内存在短程有序。

玻璃是大家熟悉的一种非晶态材料，具有各向同性，没有规则的外形和固定的熔点（只会软化）。

制备非晶体有不同的途径，除了熔体冷凝的传统方法外，可采用气相沉积、电沉积、真空蒸发和溅射等方法。

目前在金属、半导体、磁性材料等都可以形成非晶体；非晶硅、非晶金属（玻璃金属）已有广泛应用。在陶瓷材料中，氧化物玻璃也是经常遇到的一种主要非晶相。

一、非晶态结构的主要类型

1. 连续无规网络

像玻璃等非晶材料中，每个原子在三维空间排列上有大致相同的化学键特征（键长和键角基本相同），但在几何上（拓扑上）的排列是完全无序的。这类结构没有最小重复的结构单元，没有周期性，所以也不存在晶格，只有网络。许多氧化物玻璃、硫化物玻璃等，均具有无规结构。连续无规网络又称为连续随机网络，常用来作非晶硅、非晶锗和玻璃非晶材料的结构模型。

2. 无规密堆积

金属键基本上是球对称的。在金属晶体中，原子作密堆积，这样能使自由能最小。对于金属非晶态，20 世纪 70 年代后提出了一种无规则密堆积（RCP）结构的模型。

在原子作二维平面的密堆积时，其占有率为 $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \times 100\% = 90.7\%$ ，三维密排时的占有率为 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \times 100\% = 74.4\%$ 。若让同尺寸球在不平整容器中随机分布，则为了使系统的自由能最小，会形成一种紧密的无规则密堆积（Bernal 结构），它的空间占有率（填充因子）为 63.7%，是晶态密堆积的 86%。无规密堆积又称为硬球无规密堆积模型（DRPH）。这个模型主要用于金属玻璃上。

晶态密排对应的位能极小，所以有最大的空间利用率，配位数为 12，是一种稳定结构。无规密堆积是一种亚稳定排列，它也在位形空间有一个极小值（但不是最小值），它的最邻近球（典型值为 6）间因互相卡住而锁定，达到一种亚稳定状态。对于这种堆积，若要增加密度（增加空间占有率），让它从无规密堆变为晶态堆积，这在一般情况下是不可能的。这就是说，从无规密积态到晶态密堆积，中间有一个较大的势垒（ $\gg kT$ ），所以这是一种介稳定状态。为了实现亚稳定态到稳定态的转变，必须提供一定的激活能将这样结构“拆散”后再重排。所以，在发生非晶相转化成晶相时，首先形成晶核（提供激活能），这样就形成一个非晶态与晶态的界面，然后再向外扩展，晶核不断长大，非晶相缩小，直至消失。为此，在非晶转变为晶态过程中，采用适当工艺，可以控制生长纳米晶体。

3. 无规线团模型

高分子聚合物是由许多重复单元组成的一种大分子。高分子由许多链节靠共价键聚合（联结）起来，如聚苯乙烯 $(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)_n$ ，其链节为 $(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)$ ， n 为聚合度。一般的聚合物的 n 为 10^4 ，聚乙烯的 n 可达 10^5 以上。

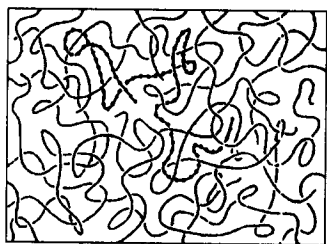


图 1-5 无规线团模型

完全延展开的高分子大体上像条毛线，其长度可达几个微米，粗为零点几个纳米，对于由聚合物形成的非晶态。P. J. Flory 提出了无规线团模型。它由一些大分子线交织在一起，如图 1-5 所示。聚乙烯、聚丙烯等聚合物材料，在一般情况下，都是非晶态。经过热处理，这些聚合物也可能晶化。

非晶态在热力学上是一种亚稳定态，可以通过快速冷却、高速淬火、气相淀积等方法来获得非晶材料。

二、非晶态材料的分类与特点

按照材料的性质，可将非晶态分为非晶态绝缘体、非晶态半导体和非晶态金属。近年来非晶态半导体已在许多领域中得到应用，非晶态金属的研究也非常活跃。

从热力学上讲，非晶态是处于亚稳定状态，而晶态是处于热平衡的稳定状态，中间相隔一个势垒。非晶态是否向晶态转变，由它们之间势垒高度 ΔE 决定；如果 $\Delta E \gg kT$ ，则在通常情况下非晶态不会向晶态转变。

由于制备方法不同，非晶态可以有一些不同的状态。通过加热、光照等可使一些不同的非晶态相互转换。在适当条件下非晶态也可能结晶。

非晶态中不存在长程有序，所以非晶态的物理性质是各向同性的。非晶的长程无序，使得组成它的元素种类可以比较广泛选择，其组成也可以大幅度地变化，某些不能合成的晶态材料，能以非晶态存在。如氧化硅，晶态时只能为 SiO_2 ，而非晶态时其成分比可以连续变化，如 SiO_x 。这样，通过改变材料的原子及组成比，就可以大幅度地改变材料的物理参数。可以改变的物理参数有密度、硬度、耐热性、导电率、折射率和禁带宽度等。

由于以上一些原因，非晶态材料具有许多晶态材料所不具有的光学、电学、磁学、力学和化学等性质。例如，非晶硅可以做太阳能电池材料。非晶态合金的电阻大都比相应的晶态合金高，这对于实际应用是很重要的。对于均匀的非晶磁性合金，由于原子排列长程无序，因此它们没有各向异性。由于不存在晶界，非晶磁性材料容易获得高强度、高导磁率和高耐腐蚀性。许多金属非晶体还具有优良的抗腐蚀性能。非晶合金兼有高强度和高延展性，它们的断裂强度接近理论值。

第三节 有机固体材料基本性能

由碳和氢组成的化合物及其衍生物称为有机化合物。在有机化学中，把只含碳、氢的有机化合物称为烃，并把烃看作是一切有机化合物的母体，它与其他元素（如氧、硫、氮、卤素等）生成的化合物则称为烃的衍生物。因此，有机化合物又称碳化合物或碳氢化合物。

以前人们认为，有机化合物只能由生物体产生，从 1828 年人工合成尿素后，许多有机物都可人工合成。现在已知的 1000 多万种化合物中，有机物大概占 90%，这些有机物大部分是由人工合成的。有机材料在电子元器件中应用广泛。本节就有机材料分类、有机高分子、液晶等作简要介绍。

一、高分子材料

以高分子化合物为基础的材料称为高分子材料。高分子化合物又有无机和有机之分。通常高分子化合物或高分子材料多指有机高分子化合物（或材料）。

1. 高分子与功能高分子

高分子是指其对分子质量很大（可达几千，乃至几百万）的一类有机化合物。它们在结构上是由许多简单的、相同的链节（单体）的结构单元通过化学键连接而成。高分子也称聚合物或高聚物。高分子是有机材料中的一个大类，淀粉、蛋白质、棉、麻、毛、竹以及人体的大部分组织都是由高分子构成的。从 19 世纪初第一合成高分子材料酚醛树脂诞生以来，合成高分子技术得到了迅猛的发展，一大批合成树脂、合成橡胶、合成纤维陆续出现，使高分子成为工程材料中的不可缺少的成员。

合成高分子的原料称为单体，如乙烯、丙烯等。聚合物由成千上万单体通过共聚、加聚、缩聚、配位聚合和定向聚合等方法连接而成。通常聚合物的相对分子质量在 $10 \sim 10^4$ 范围，由同一种单体组成的高分子称为均聚合物；由两种或更多种不同单体组成的聚合物称为共聚物。目前有机高分子材料的设计技术日趋成熟，人们已比较全面地认识了高分子结构与材料性能的关系，基本上可以按照特定性能的要求来设计高分子。

在高分子主链或侧链上，带有显示其某种功能的基团，使高分子材料赋予传统性能以外的各类特定功能（如化学活性、光敏性、导电性、催化性和生物相容性等）。一些具有特殊性能的高分子称功能高分子。

“高分子化合物”、“聚合物”、“树脂”和“塑料”等词在一些参考文献中通用。

2. 高分子材料的分类

(1) 按来源分类

按来源，可分为天然高分子和合成高分子。天然高分子大量存在于动物、植物和生物细胞中，如在棉、毛、丝、麻、皮革、橡胶、木材等类材料中；合成高分子是以低分子化合物（单体）为原料，用人工方法合成，如合成树脂、合成橡胶、合成纤维等。

(2) 按主链上原子的组成分类

按照主链上原子的组成为碳链高分子、杂链高分子和元素高分子。这类碳链高分子的主链全由碳原子组成，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等。若在主链上除碳原子外，还有氧、氮、硫等其他原子，则称为杂链高分子。如聚酰胺、聚酯和聚硫橡胶等即是杂链高分子。如果主链上没有碳原子而是氮、硅、铝、硼等原子，则称为元素高分子，如硅树脂、硅橡胶等属此类。

(3) 按分子链的形态分类

按高分子的形态可分为线型高分子、支链型高分子、网状高分子。线型高分子呈线形，在加热时可溶解，在适当的溶剂中能够溶解。支链型高分子在线形长链上带有支链，它可熔解和溶解。网状高分子在线型分子链上接有能反应的基团，这类高分子又称体型高分子。网状高分子可以与其他单体或基团发生交联，将长分子链以次价键（或短链）连成网状立体结构，它在加热过程中不会熔解，也不能溶于溶剂中，只能在某些溶剂中溶胀。线型和支链型的高分子都是热塑性的，称为塑性高分子；网状或体型高分子是热固性的，称为热固性高分子。

二、高分子材料的结构特征

1. 高分子材料的分子结构

高分子聚合物通常由 10^3 个以上的原子化学键相结合而成。它由一种、两种或多种小分子一个接一个地连接成线型、支化或交联的结构。

(1) 近程结构

构成高分子的单体单元的化学组成、键合方式及立体结构的差异，造成了高分子近程结构的不同。

当高分子由 A、B 两种（或多种）结构单元聚合而成时，它们可由下面四种顺序键接成不同的结构的高分子。

当高分子由不对称的结构单元（ $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ，其中 R 为非氢原子的其他元素的原子或原子基）组成时，它们由下述三种方式接成不同结构的高分子。

当沿着分子链上观察上述分子的立体结构时，取代基 R 在碳链两侧的排列有以下三种