

硅化学及其应用



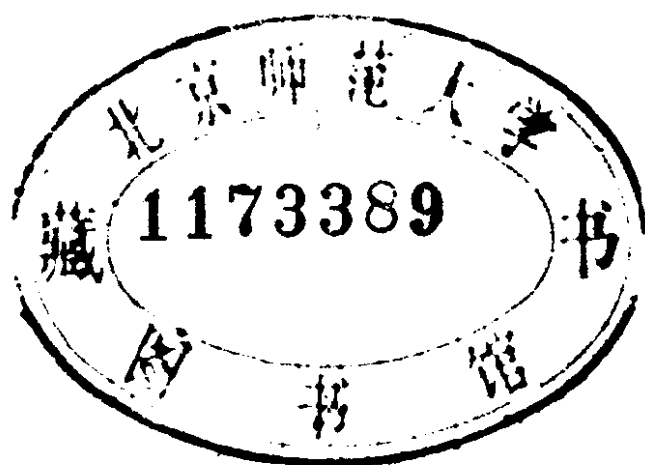
上海教育出版社

（英）C. A. 皮尔斯著 华东师范大学化学系翻译组译

硅化学及其应用

〔英〕 C. A. 皮 尔 斯 著
华东师范大学化学系翻译组译

JY1190/23



上海教育出版社

内 容 简 介

本书根据英国皇家化学学会组织编写的中学教师参考丛书中的第二十册《硅化学及其应用》(1972年)译出。本书系统地介绍硅化学方面的新资料,包括元素硅、硅的金属化合物、碳化物和氧化物等,硅酸盐以及硅氧烷等。其中着重介绍硅酸盐和硅氧烷。前者从古老的粘土、石棉、云母等到最新的材料,如用作分子筛、离子交换剂的沸石。后者比较详细地介绍了硅油、硅脂、硅橡胶和有机硅树脂等新材料。在叙述这些内容时,很多从它们的结构来阐明它们的性质和用途。

本书可以供中学化学教师用作教学参考书,也可以供高等师范学校化学系学生作学习无机化学的参考书。

C. A. Pearce

Silicon Chemistry and Application

The Chemical Society, London, 1972

硅化学及其应用

〔英〕 C. A. 皮尔斯 著

华东师范大学化学系翻译组译

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 江苏南漕印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 2.75 字数 57,000

1984 年 1 月第 1 版 1984 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—4,700 本

统一书号: 7150·3004 定价: 0.24 元

代 序

1959年英国皇家化学学会创办了发表教师专题论文的书。该丛书一开始就以中学教师为对象，并针对中学教师的特点，深入浅出地介绍化学专业知识，以提高中学化学教学质量。但是，后来这些书的对象和内容都远远超过中学的范围。到目前为止，该丛书已经出版三十多种，有的还多次修订再版。根据我国的实际情况，我们选择了其中的《氧化还原原理》、《硅化学及其应用》、《生物化学引论》等，陆续出版，供广大中学教师参考。本书由戴环(上海教育学院)翻译，由桂君协(上海师范学院)最后校阅。由于时间和水平的限制，难免有不妥之处，谨请读者指正。

华东师范大学化学系翻译组

1983年4月

目 录

1. 硅在周期分类里.....	1
2. 元素硅.....	6
3. 硅铁和金属硅化物.....	12
4. 碳化硅和氮化硅.....	15
5. 硅石和一氧化硅.....	22
硅石的形态(22) 石英(24) 石英玻璃(25) 硅胶(27)	
沉淀硅石(29) 发烟硅石(烟雾硅石)(29) 胶状硅石(30)	
一氧化硅(30)	
6. 硅酸盐.....	31
结构类型(31) 不溶性硅酸盐(33) [1. 粘土(33) 2. 石	
棉(37) 3. 云母(40) 4. 蛭石(41) 5. 硅酸盐玻璃(42)	
6. 合成的不溶性硅酸盐(45) 7. 钙和镁的硅酸盐(47)]	
可溶性硅酸盐(49)	
7. 硅的卤化物和醇盐.....	53
硅的卤化物(53) 硅的醇盐(53)	
8. 硅氧烷和硅烷基化剂.....	55
硅氧烷(55) [1. 结构和性能的一般关系(55) 2. 硅氧烷	
的制造(58) 3. 硅油和硅脂(64) 4. 硅氧烷的防水和透气	
处理(68) 5. 硅橡胶和密封剂(71) 6. 有机硅树脂(76)]	
硅烷基化剂(79)	

1. 硅在周期分类里

硅在地壳中是仅次于氧的第二丰富元素。在自然界中，它以硅石存在于砂和石英里，又以硅酸盐存在于大多数岩石中。正象碳在有生命物质的化学中占主要地位那样，碳的同族(IVA族)邻居硅，是岩石和许多矿物的关键元素。

工业上重要的含硅化合物包括存在于自然界的(象粘土、石棉和云母)和经提取或合成的(如元素硅、玻璃和硅酮)两类。

硅的位置在周期表第四族第二行，这使它的化学性质跟碳、锗、锡和铅的化学性质类似，跟第三族中的硼有对角线的关系。

人们可以预料硅元素在它化合物的激增和多样性上可以跟碳相比。然而，粗略地考察这方面，也充分显示这种比拟是严格地受到限制的，而考虑碳和硅的这些差别的理由倒是很有趣的。

(a) 从整个IVA族非过渡元素来看，碳原子和硅原子的性质比任何其它相邻两元素间的性质差别更大，如表1所示。这表使人预料在碳和硅的化合物之间有较大的性质转变。

(b) 跟碳不同，硅在它次外价电子层上有 d 轨道，它们处于有利成键的能级上。这使硅有形成五配位和六配位化合物的可能性。但是，在这方面更主要的是，它容易形成有较低活化能的五配位硅这种过渡状态，从而在温和条件下发生反应，而这对碳是不可能的。在这方面特别有关的却是有 Si-H 、 Si-N 和 Si-O 基团的化合物遇水易水解的事。在上

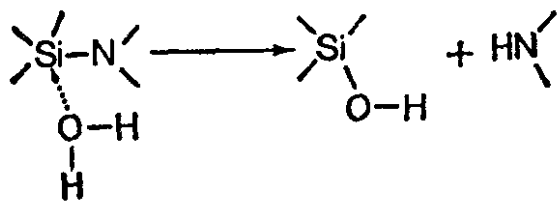
表 1 第ⅦA族元素的性质

元 素	第一电离势 eV(1.602×10^{-9} 焦)	共价半径 Å [*] (10^{-10} 米)	电负性**
C	11.26	0.77	2.50
Si	8.15	1.17	1.74
Ge	7.88	1.22	2.02
Sn	7.33	1.40	1.72
Pb	7.42	1.54	1.55

* sp^3 四价

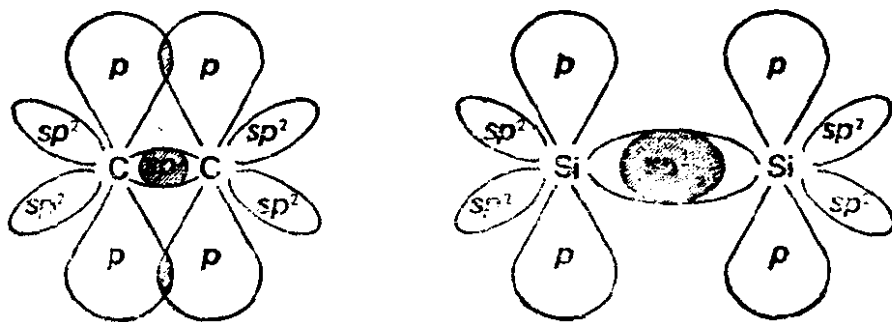
** 阿尔雷得(Allred)和罗寿(Rochow)值。本书都用 eV 和 Å 作单位。

述各例中，设想在硅原子上作亲核进攻而生成五配位的过渡化合物。



(c) 硅跟硅自身或跟其它元素不形成双键。跟 C—C 比较，Si—Si 较大的原子间距离可能阻止发生 sp^2 杂化时在硅原子上的 p 轨道间的有效重叠。

这样就不可能存在几类典型有机物(例如芳烃类、杂环化合物、烯烃、炔烃、羰基和硫羰基化合物和亚胺)的硅的类



对于 Si, 找不到象 C=C 双键中的 p^{π} 重叠

似物，以及以这些物质为中间体的广泛合成反应领域。

硅没有通常的双键，在很大程度上，它以Si—Si化合物中的 $d\pi-d\pi$ 键，Si—O 和 Si—N 化合物中的 $d\pi-p\pi$ 键^{*}，用键能来补偿的。

虽然要结论性地说明和度量出这次级键的程度是困难的，但是已累积的间接的有关它存在的证据是令人信服的。在最近 12 年内出版大量这方面的论文，反映了当代硅研究中的重要理论要求。

(d) 硅的电正性比碳大，因此 Si—H 键的极性跟正常的 $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ 相反，方向是 $\overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$ ，所以硅原子容易受到亲核进攻。

因此烃基是稳定的，在很多有机反应中不变化；相反，当存在亲核物质时硅烷基是很不稳定的，含有 SiH_3 基的化合物必须在真空管道装置里在严格的情性条件下处理。

Si—H 化合物的活动性用于一些硅氧烷的交联，它跟烯烃的加成反应为合成一系列有机硅化合物提供很重要的途径（见第 8 章）。

硅的电正性，部分地由于硅的卤化物比碳的卤化物有更高活泼性。

(e) 从热力学角度看，Si—Si、Si—H 键比碳的同类键弱。这些差别比本题中(a)到(d)各因素来说，是次要的。

平均键能(千焦/摩)

C—C	325
Si—Si	272
C—H	415
Si—H	302

^{*} 这跟在 $\text{B}=\text{N}$ 和 $\text{B}=\text{O}$ 键中更显著的 $p\pi-p\pi$ 反馈键是正好类同的。

虽然含 Si—Si 键的化合物在多样性和广泛性上不如含 C—C 键的化合物，但是硅确实能跟碳、氧形成化学上和热力学上都很稳定的键。这就使有机硅和有机硅氧烷化合物和多聚物变成一个迅速成长的化学领域，其中包含许多工业有用的物品(如硅氧烷，见第 8 章)。又 Si—O 键(452 千焦/摩)的高度稳定性造成多种硅酸盐结构，其中有天然的，也有合成的(见第 6 章)。

石墨形式的碳有接近金属的高导电率，这是它的层状结构和产生离域电子的直接结果。硅有金属光泽，高导热率，很纯的硅是电的半导体。近年来，这使它在电子工业上的用途迅速增长(见第 2 章)。这些金属特性使硅在分类上属于类金属。锗也是类金属，而锡、铅是典型金属。

碳和硅在几乎所有它们的化合物中是四价的，碳烯 >C: 和硅烯 >Si: 等不稳定物质是有趣的例外。锗形成少数明确而稳定的二价化合物(如 GeS 、 GeCl_2 、 GeBr_2 和 GeI_2)。锡的二价态和四价态几乎同等重要，而铅以二价态为主(是“惰性电子对”概念的一个实例)。

在这族内从上到下，同种原子的成链能力迅速下降。碳很容易成链，硅的成链能力就差得多，直到目前能分离的纯净物中，最长的一 Si—Si—Si—链只包括 12 个硅原子。比起任何根本理由来说，这在某种程度上可能是合成和净化这类化合物的困难的原因。

硅能形成六配位络阴离子，这一点象锗、锡，有些象铅，但不象碳，例如 SiF_6^{2-} 、 GeCl_6^{2-} 、 SnBr_6^{2-} 、 PbCl_6^{2-} 。可以预料，四价卤化物形成络离子的可能性，跟卤素的电负性次序相同 $\text{MF}_4 > \text{MCl}_4 > \text{MBr}_4 > \text{MI}_4$ 。

在这一族中，硅的卤化物跟给电子配位体如胺、酰基丙酮等显示最大的络合倾向。近年来已经测定这些络合物的结构，有的证明它们有盐的结构，如 $[\text{Me}_3\text{NSiH}_3]^+\text{I}^-$ 。在这些阳离子中，正电荷的位置在理论上值得注意。因为如果正电荷在 Si 上，那它就很象“硅正离子”，即完全证实的碳正离子的难以捉摸的硅类似物。

硅和硼之间的对角线关系是强的。这两种元素都是类金属，纯净时都是半导体。跟氮原子的结构比，有三个共价的硼缺少两个电子，这就是大多数三价硼化合物的强路易斯酸性性质的直接原因。在四价硅化合物里硅已达到氩的构型，这时路易斯酸度来自有利于成键的能级的 $3d$ 空轨道，特别是硅上连接强吸电子的原子或基团的硅化合物，例如硅的卤化物。硼酸和硅酸都是无碱性的弱酸，但是硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 是稳定而有特征的化合物，而硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 却是会立即自行聚合的物质。这两种元素的低级氢化物 B_2H_6 、 SiH_4 和 Si_2H_6 是挥发的、活泼化合物，在空气中会自燃。然而，硅不会形成任何多面的氢化物，不象高级硼化物那样有包含三中心氢桥键的氢化物。

硼和硅的卤化物，醇盐(酚盐)和氨基的衍生物，性质相似。它们容易水解，硼化物更加显著。两种元素都生成难熔的氧化物、氮化物和带有三维晶格结构的碳化物。偏硼酸盐也有跟辉石硅酸盐类似的结构。

2. 元 素 硅

硅是深灰色而带有金属光泽的元素，它的物理性质如表 2 所示。

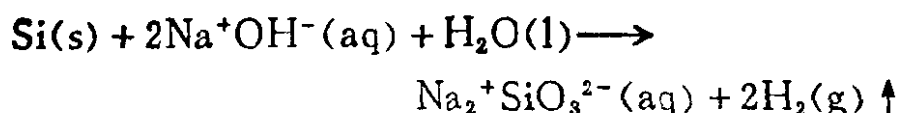
表 2 硅的物理性质

密度	2300 千克/米 ³
硬度	7 模(Moh)
熔点	1685K
沸点	3418K
熔解热	50.6 千焦/摩
蒸发热(在沸点时)	297 千焦/摩
热容	20 焦/摩
线胀系数	$2.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
热传导率	125 瓦/米·开
表面张力(在冰点时)	720 毫牛/米

碳和锡有几种同素异形体。而硅和锗虽然最近在很高的压强下也制得这两种元素的较稠密的立方体形式，但通常只有一种结构，即金刚石型的晶格。硅没有类似石墨的存在形式*。

在自然界没有游离态的硅，从硅跟氧有高的亲和力以及形成地壳时温度很高，可以推测到这一点。在常温下，硅在化学上很不活泼，部分原因是它在空气中形成极薄的氧化膜保护层。它对大多数酸是抗腐蚀的，但被浓硝酸和氢氟酸的混和物所腐蚀；因为氢氟酸除去了由硝酸形成的氧化硅薄膜层。硅容易溶解于浓、热的碱液，生成硅酸盐和氢气。

* 按反应式 $3\text{CaSi}_2 + 2\text{SbCl}_3 \rightarrow 6\text{Si} + 2\text{Sb} + 3\text{CaCl}_2$ 制得的“活性态”硅，它的活性与其说是因为同素异性，不如说是因为粉末很细。



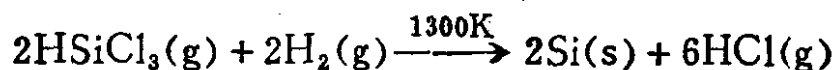
硅具有工业意义的主要化学反应有跟金属熔合，生成金属硅化物(第3章)以及跟热的气态氯、氯化氢和氯甲烷反应，分别生成四氯化硅、三氯硅烷(第7章)和氯甲硅烷(第8章)。

硅用作非铁金属熔合剂，现在又用来制造硅氧烷、半导体元件和金属陶瓷，因此硅的分离和净化在工业上相当重要。

纯度96~99%的硅是在1770K在电炉中用焦炭还原硅石而制得的。这种规格普通属于“冶金硅”，主要用于铝基合金(如作汽车发动机)。用来制备硅氧烷和有机硅化学品的(第8章)的也是这种规格的硅。“冶金硅”的其它用途还包括炼钢(第3章)、高温合金、铜合金和电接触材料。

用作半导体的硅要有超纯的规格，通常用单晶态，即在每片元件内没有晶体的界限(图1)。

各工厂制备极高纯度硅的方法不同，制法的详细情况通常是保密的。下面叙述的是一般方法。第一步，使“冶金硅”变成四氯化硅，或者更常见的变成三氯硅烷(第7章)。卤化硅用分馏法净化，再在1300 K下跟氢放在石英试管中加热而还原成硅；或者放在热的纯硅棒上，用氢在1300 K下还原，生成的硅沉积在棒上，使硅棒的直径逐渐增大。

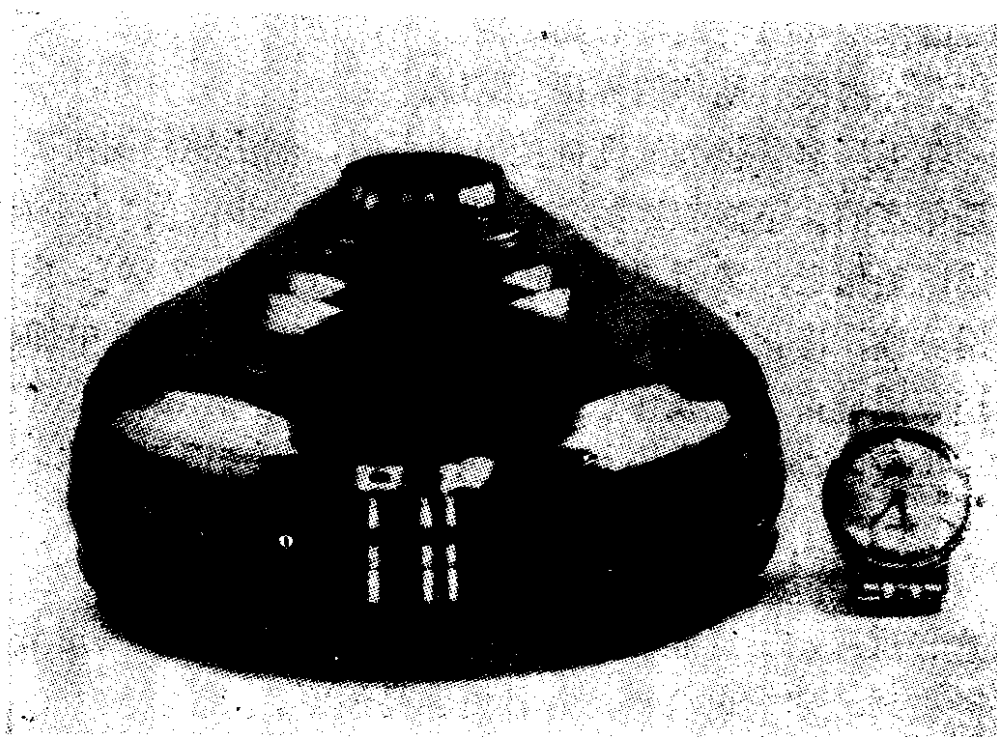


对这一反应，三氯硅烷比四氯化硅更好，因为它容易用蒸馏法除去磷和硼的化合物，并且更容易还原。

所得“纯”硅是多晶态硅，纯度大于99.9%。然而许多现代半导体元件需要的单晶超纯硅，其中杂质的等级应低于



(a) 硅片：左，单晶；右，显出晶粒边界的多晶硅



(b) 从熔融物成长起来的直径150mm的单晶硅

图 1

$1/10^9$ 。这种含杂等级用活化分析法、质谱仪测定,或者由电阻率或其它电学测试而经验估计。从卤化物还原得到的硅,再用逐区精炼法(或逐区提纯法)来提纯。这种方法是,在垂直的硅棒中使狭的区域或环熔融,并沿着高度按一定方向反复移动。已熔融的狭窄区域或环依靠表面张力而保持它的完整性。杂质优先溶解在熔融的狭窄的区域中,而且随着它被带到硅棒的一端,并在那里浓缩和集中,使硅棒的其余部分呈超纯态。为了得到 p 型或 n 型的硅,将按要求控制极微量的掺杂剂掺入到硅中。

这些“杂质”元素有两类:(i)受电子型的,通常是第Ⅲ主族元素如硼、镓或铟,由此得到含“正穴”的 p 型硅;(ii)给电子型的,例如第Ⅴ主族元素磷、砷、锑或铋,由此得到含“负穴”的 n 型硅。

在掺杂以后,从熔融物很慢地拉制正在成长的晶体,单晶硅就从小的籽晶上成长起来(图2)。这种单晶型的“掺杂硅”再切成极薄的圆片。这种制造方法的以后步骤还包括:形成 $p-n$ 结,通常把相反类型的掺杂剂通过蒸发沉积在薄硅片上;切成极薄的小片;选择性的光刻;连接引线,再用塑料封装(第11页图3)。

虽然锗是商业上第一个得到广泛应用的半导体,而且仍用于制造收音机晶体管,但硅也有这样的好处,而且更经得起当今器件工艺方法发展的考验,例如平面结构和集成电路;它还有高能火花隙(1.1 eV),使它适合于 470K 的高温,而锗(0.72 eV)的最高有用温度在 370 K 以下。在 1964 年已经生产 40000 千克的半导体级的硅,从而制造出 40 亿个元件,到 1966 年用于这方面的硅已超过锗的用量。

应用硅元素最新发展的另一类材料是陶瓷,它是由分得

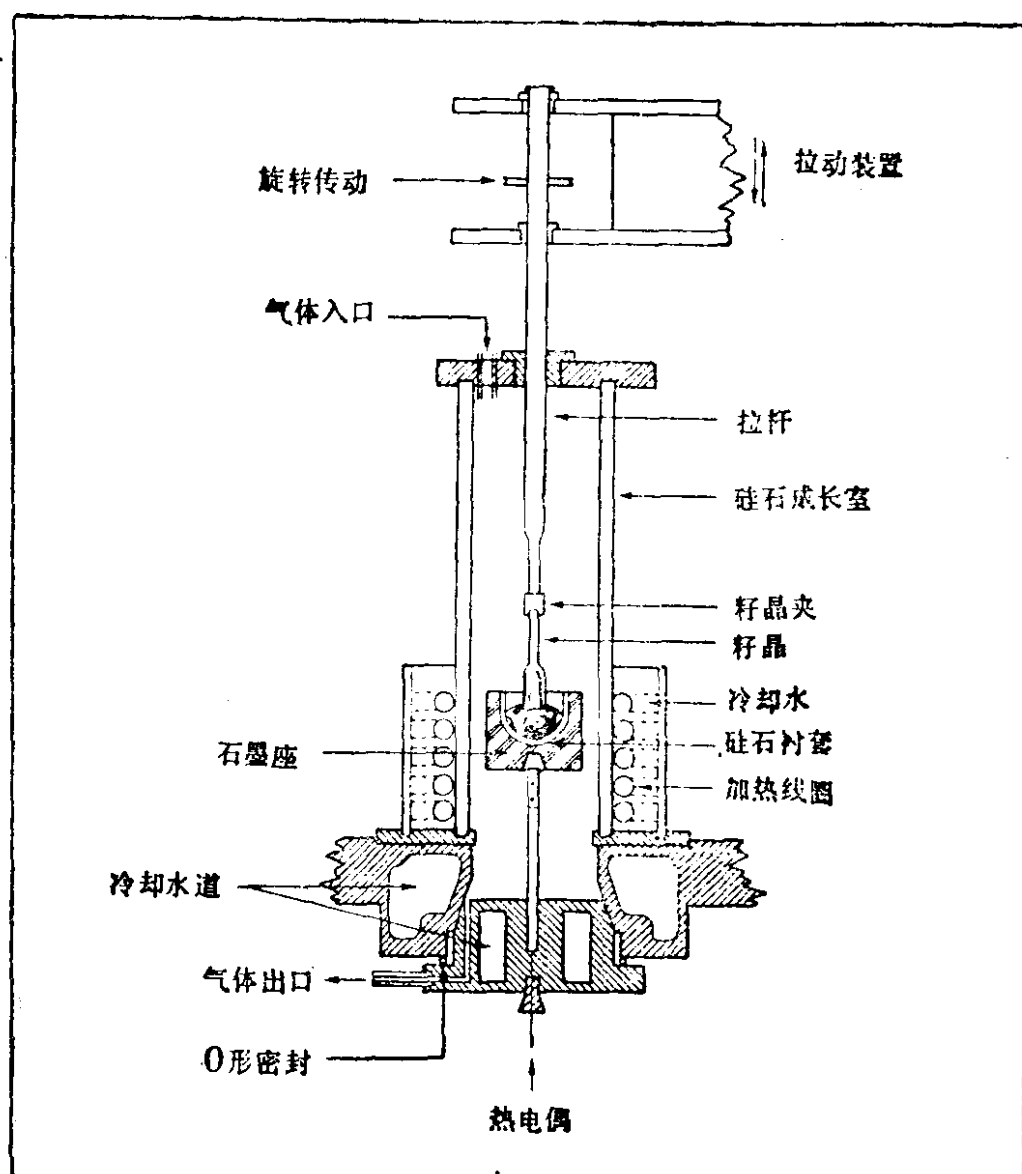


图2 从熔体中拉单晶硅的装置

极细的陶瓷颗粒和熔融硅在 2300 K 高温下结合而成的。它们是耐火材料，有比一般陶瓷更好的抗氧化性，较高的热传导和抗震性能。它们常用来制造高温轴承的套筒和刀具。硅还跟耐火材料在一起，用作酸性敞口电炉的炉衬，因为在那里由硅氧化而成的硅石可以增加炉衬的耐火性。



图3 制造硅集成电路的步骤(从上到下)

- (a) 金属引线框架, (b) 硅片的熔合和结合,
- (c) 塑料的封装, (d) 分割完整的器件, (上面)
- (e) 带塑料封装、透明可见结构的器件。

3. 硅铁和金属硅化物

硅和铁形成连续系列的合金,含硅量从6~95%重量/重量,它们合在一起总称硅铁。目前硅铁在世界上的年产量已以百万吨计。铁-硅的相图相当复杂(图4),它表明至少有 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 FeSi 、 FeSi_2 和 Fe_2Si_5 五种组成固定的硅化铁。其中没有一种单独的化合物有商业上的重要性。

含硅低的硅铁(含硅量至多12%)是高炉中在焦炭、石灰石存在下还原硅石岩,再跟铁(来自铁矿层)反应而制得的。这种规格的产品主要用于铸铁车间,在那里它们有时叫“高硅铁”。在铸造时,它们放进铁中用作“除氧剂”。少量硅跟铁熔合,大大降低氧的溶解度,从而消除在熔铁时的令人头痛的沸腾现象,帮助生产出没有气泡的铸件。在铸铁中的硅也促使石墨碳形成,改善铸铁的机械性能和延展性。

含硅量较高(13~95%)的硅铁是在电炉中加入低合金钢碎片,用碳还原高纯硅石而制得的。这种硅铁主要消耗在炼钢,这里硅铁用作除氧剂和合金化剂,来改进钢的物理性能,例如增加抗张强度、弹性限度、防锈能力和防高温氧化能力,以及改进电性。含硅75%的硅铁在生产镁时用作还原剂。

硅跟下列各元素生成固定的硅化物,其中楷体字的用于工业(经常呈合金态)冶炼钢铁:硼、钡、铍、钙、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钼、铌、镍、铅、铂、氩、锶、钽、钛、铀、钒、钨、锆和锕系元素。

制造这些合金时用跟硅铁很相似的方法,而且是在改良铁和改良钢中引进第三种元素的最经济的方法。