

正硅酸甲酯制备的研究进展

胡国涛¹, 黄家兴², 柳陈军², 陈广鹏²

(1. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550000; 2. 厦门大学, 福建 厦门 361102)

[摘要] 国家对集成电路行业的投入引来电子级化学品的快速发展。正硅酸甲酯(TMOS)广泛应用于化工、光学玻璃、电子电气等诸多领域。介绍工业级与电子级TMOS的质量, 概述工业级和电子级TMOS制备工艺研究进展, 以期对电子级TMOS的制备工艺提供技术思路。

[关键词] 正硅酸甲酯; 工业级; 电子级; 提纯

[中图分类号] TQ264.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566(2024)12-0050-06

Research progress on production of TMOS

HU Guotao¹, HUANG Jiaying², LIU Chenjun², CHEN Guangpeng²

(1. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China; 2. Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The national investment in the integrated circuit industry has led to rapid development in electronic grade chemicals. TMOS is widely used in various fields such as chemical, optical glass, electronic and electrical field. The quality of industrial grade and electronic grade TMOS are introduced, the research progress on industrial grade and electronic grade TMOS production are focused on, aiming to provide technical ideas for the preparation process of electronic grade TMOS.

Key words: tetramethyl orthosilicate (TMOS); industrial grade; electronic grade; purification

正硅酸四甲酯(tetramethyl orthosilicate, TMOS), 又名正硅酸甲酯、四甲氧基硅烷, 化学式为 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, 是一种有机硅化合物, 其结构如图1所示。TMOS外观呈无色液体, 含刺激性气味, 具有易潮解、易燃等特性, 可混溶于多数有机溶剂, 不溶于水。TMOS属于有机硅源, 在光学玻璃、电子电气、有机硅合成, 以及精密铸造等领域具有广泛应用。在光学玻璃领域, TMOS可用于生产凝结剂及处理剂^[1]; 在电子电气领域, 可用于制备有机硅胶黏剂, 是电子器件的制造原料之一^[2]; 在建筑领域, 可用于生产有机硅气凝胶, 其终端产品包括保温板材、绝缘管道等^[3]。此外, TMOS在高温下还表现出优异的稳定性和机械强度, 因此常在高温硅酸盐陶瓷的制备过程中用作先驱体材料。

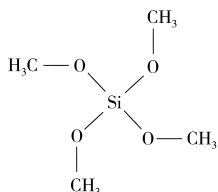


图1 正硅酸甲酯结构

Fig. 1 Structure of tetramethyl orthosilicate

我国在2014年出台《国家集成电路产业发展推进纲要》, 集成电路产业在政策和资金的推动下飞速发展。该产业中的电子级化学品由于工艺复杂性、产品高纯度等特点, 已成为高投入、高附加值的高新技术产品。电子级TMOS作为电子级化学品之一, 主要应用于电子工业的绝缘材料。一方面, 其作为硅源材料, 可通过溶胶-凝胶工艺制备高纯度的二氧化硅薄膜, 用于芯片制造和微电子机械系统(MEMS)。另一方面, 电子级TMOS在制造液晶显示器(LCD)和有机发光二极管显示器(OLED)中, 也有潜在的应用前景。随着国家对集成电路行业不断投入人力、物力和财力, 电子级化学品产业迎来了快速发展的大好时机, 电子级TMOS也因此展现出巨大的市场潜力。近年来, 尽管国内外开展了大量TMOS制备的研究工作, 但对于工业级TMOS合成方法的综述和电子级TMOS制

[收稿日期] 2024-08-08

[作者简介] 胡国涛(1987-), 男, 湖北洪湖人, 高级工程师, 主要从事磷化工及下游产品研发与管理工作。E-mail:280892968@qq.com

[基金项目] 电子级磷酸多级耦合纯化关键技术研究(黔科合支撑[2023]一般408)

备工艺的研究报道却极少。笔者概述工业级TMOS和电子级TEOS的质量要求及TMOS制备研究进展,最后提出展望,旨在推动电子级TMOS制备技术的进步,促进其在高端电子化学品领域的广泛应用。

1 工业级正硅酸甲酯的制备和质量

1.1 工业级正硅酸甲酯的制备

目前,真正实现工业级TMOS工业化量产的方法有两种,分别是四氯化硅法和硅粉直接法。四氯化硅法为四氯化硅和甲醇在常温、常压下反应,生成TMOS和大量氯化氢气体。硅粉直接法则是由硅粉和甲醇直接反应生成TMOS和H₂。两种方法制备TMOS的一般合成路线如图2所示。

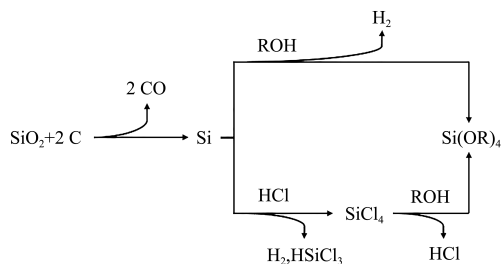


图2 制备工业级TMOS的一般合成路线

Fig. 2 General synthesis route for the preparation of industrial-grade TMOS

1.1.1 四氯化硅法

EBELMEN^[4]在1846年首次开发了工业化生产TMOS的方法,他将SiCl₄与甲醇进行醇解反应制得TMOS,但该方法存在若干缺点,其中最主要的是:(1)原料SiCl₄和释放的HCl都具有高毒性、腐蚀性,同时存在环境污染问题^[5];(2)原料SiCl₄在生产过程中能耗和原料消耗较高,导致成本较高。

该法制备TMOS的反应方程式如式(1)至式(4)^[6]所示:

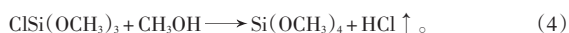


表1 工业级正硅酸甲酯的技术指标(T/FISI 152—2024)

Table 1 Technical indicators of industrial-grade tetramethyl orthosilicate (T/FISI 152—2024)

项目	w(正硅酸甲酯)/%	色度(Pt-Co)/Hazen	密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	折光率	w(可水解氯)/(mg·kg ⁻¹)
优等品	≥99.5	≤20	1.018 0~1.028 0	1.360 0~1.370 0	≤50
合格品	≥99.0	≤20	1.018 0~1.028 0	1.360 0~1.370 0	≤50

表2 某公司工业级正硅酸甲酯的产品组分

Table 2 Composition of industrial-grade tetramethyl orthosilicate product of a company

项目	外观	w(正硅酸甲酯)/%	w(甲醇)/%	密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	折光率
检测值	无色透明液体	99.5	0.01	1.029 3	1.367 7

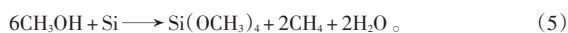
注:w(正硅酸甲酯)、w(甲醇)根据GB/T 9722—2023方法测定;密度根据GB/T 4472—2011方法测定;折光率依据GB/T 6488—2022方法测定,下同。

在上述反应过程中,除了会有大量HCl气体产生,强酸环境往往会引发一系列副反应,产生CH₃OCH₃、H₂O、CH₃Cl、SiO₂等副产物^[7],这导致工业级TMOS含有较多的水分以及氯离子等杂质^[8]。

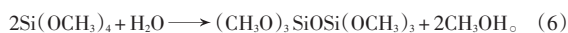
1.1.2 硅粉直接法

ROCHOW^[9-10]发现一种无SiCl₄的TMOS制备方法,在金属Cu的催化作用下,硅粉与CH₃OH在200~325℃下反应可以生成TMOS。WANG等^[11]先将CuCl催化剂与硅粉混合,在340℃下预处理,然后将所得的Cu、Cu₃Si和Si混合物在220~260℃下与CH₃OH反应合成TMOS。

该法制备TMOS的反应方程式如式(5)所示:



副产物H₂O作用于TMOS上会使反应进一步复杂化,形成缩合的甲氧基硅烷,反应方程式如式(6)所示:



综上所述,四氯化硅法作为制备TMOS的经典方法,存在较大的缺陷,该工艺原料消耗高、生产周期长、收率低、产品质量不稳定,且反应生成的HCl气体对环境污染大。硅粉直接法相比于四氯化硅法更环保和清洁,更加受到人们的青睐。硅粉直接法通常需要预处理过程:一种是催化剂与硅粉预处理后再与CH₃OH反应,另一种则是催化剂本身是由多种物质组成,需进行预处理后再加硅粉和CH₃OH反应。并且硅粉直接法常采用铜系氧化物或碱金属醇化物作为催化剂。

1.2 工业级正硅酸甲酯的质量

根据中国氟硅有机材料工业协会标准,工业级TMOS可分为优等品和合格品两种等级,优等品的纯度≥99.5%,合格品的纯度≥99.0%(如表1所示)。此外,由于生产条件和工艺的影响,工业级TMOS中的金属离子杂质含量也较高,目前暂无明确的金属离子杂质含量指标。

表2和表3分别为某公司工业级TMOS的产品

为电活性杂质，会削弱沉积在半导体器件的SiO₂薄膜层的绝缘性能，导致微米级电路互联而造成电路板短路。而水分、有机物等非电活性杂质，则会影响沉积膜层的均匀性和平整性^[19]，直接影响产品品质。笔者认为电子级TMOS的国家质量标准可以参考电子级TEOS来制定，该标准的确立将有利于

推动TMOS技术的进一步成熟。

表5和表6为某公司电子级TMOS产品的质量情况。该公司生产的电子级TMOS目前已达到平板显示用(8N)水平，纯度较高，但未给出水分含量和颗粒数量情况，整体检测情况仍需进一步完善。

由以上数据对比可以看出，工业级TMOS与电

表5 某公司电子级正硅酸甲酯的产品组分

Table 5 Composition of electronic grade TMOS product of a company

检测项目	外观	w(正硅酸甲酯)/%	w(阳离子)/(μg·kg ⁻¹)	w(Cl ⁻)/(μg·kg ⁻¹)	色度(Pt-Co)/Hazen	密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	折光率
检测值	无色透明液体	99.98	<10	<17	5	1.023 3	1.366 5

注:w(阳离子)根据GB/T 39486—2020方法检测;w(Cl⁻)根据GB/T 34672—2017方法检测;色度根据GB/T 3143—1982方法检测。

表6 某公司电子级正硅酸甲酯的杂质含量

Table 6 Impurity content of electronic grade TMOS of a company

产品批次	w(Cl ⁻)	w(阳离子)	w(Li)	w(Na)	w(K)	w(Cr)	w(V)	w(Mn)	w(Fe)	w(Ni)	w(As)	w(Sb)	w(Ba)	w(Zr)
批次A	<17	2.97	0	0.87	0.17	0.02	0.14	0.04	0.97	0.03	0.56	0.13	0	0.01
批次B	<17	6.65	0.02	5.13	0.11	0	0.05	0.01	0.36	0.02	0.79	0.07	0.05	0

注:w(Mg)、w(Al)、w(Ca)、w(Cu)、w(Zn)、w(Sn)、w(Pb)、w(W)均为0。

子级TMOS在纯度、杂质、颗粒度以及其他关键品质参数方面存在显著差异，因此有必要采取一系列有效的提纯方法将TMOS从工业级提高到符合电子级要求的高纯度水平。

2.2 电子级正硅酸甲酯的制备工艺

工业级TMOS的纯化过程较为复杂，需要通过多级纯化步骤来去除原料中的各种杂质，包括有机物、水分、金属离子等。目前未见有针对工业级TMOS提纯至电子级的研究论文，仅有万化化学集团股份有限公司和厦门大学的两篇相关专利。吴传明等^[20]提出了一种连续生产电子级TMOS的提纯方法，通过使用螯合树脂和抛光树脂初步提纯工业级TMOS，并用精馏塔除去轻组分和重组分，最后使用高效过滤器，去除颗粒杂质，得到纯度高达5N或6N、单一金属离子质量分数小于1 μg/kg的电子级TMOS(见表7)，该技术工艺流程简单，成本较低，且电子级TMOS性质稳定。

郑艳梅等^[21]通过精馏-吸附除杂-精馏的制备工艺，第一次精馏去除TMOS中的部分重组分和轻组分杂质，吸附去除金属离子杂质，第二次精馏可进一步去除重组分和轻组分杂质，得到纯度高达5N、单一金属离子质量分数小于1 μg/kg的电子级TMOS(见表8)。整个制备工艺既保证产品纯度，又可进行连续生产。

鉴于电子级TMOS的研究报道极少，笔者补充借鉴了关于电子级TEOS的相关研究，旨在对电子

表7 各实施例样品TMOS的测试数据

Table 7 Test data of TMOS samples

检测项目	原料	实施例1	实施例2	实施例3
w(正硅酸甲酯) ^①	96.95	99.999	99.999 9	99.999 9
色度(Pt-Co) ^②	5	5	5	5
w(H ₂ O)	5	0.20	0.15	0.17
w(B)	33	0.05	0.01	0.56
w(Na)	47.80	0.62	0.35	0.01
w(Mg)	1.43	0.41	0.27	0.03
w(Al)	25.65	0.98	0.87	0.02
w(P)	213	0.12	0.45	0.16
w(S)	13	0.13	0.30	0.23
w(K)	35.94	0.05	0.45	0.85
w(Ca)	9.13	0.95	0.23	0.12
w(Ti)	18	0.15	0.27	0.01
w(V)	5	0.21	0.31	0.02
w(Cr)	4.571	0.22	0.45	0.13
w(Mn)	1.78	0.31	0.30	0.44
w(Fe)	1 457.43	0.45	0.87	0.05
w(Cu)	1.81	0.95	0.45	0.08
w(Zn)	7.71	0.04	1.00	0.45
w(As)	51	0.18	0.97	0.03
w(Sr)	13	0.35	0.85	0.44
w(Zr)	24	0.21	0.39	0.08
w(Mo)	15	0.15	0.14	0.07
w(Cd)	212	0.22	0.15	0.03
w(In)	12	0.17	0.21	0.05
w(Sn)	2	0.22	0.24	0.20
w(Sb)	5	0.10	0.15	0.09
w(Hf)	8	0.41	0.33	0.03
w(W)	11	0.24	0.22	0.33
w(Pb)	13	0.38	0.40	0.45
w(Bi)	15	0.77	0.63	0.43

注:①单位为%;②单位为Hazen。

表8 各实施例样品TMOS的测试数据

Table 8 Test data of TMOS samples				μg/kg			
检测项目	实施例1	实施例2	实施例3	检测项目	实施例1	实施例2	实施例3
w(正硅酸甲酯) ^①	99.999	99.999	99.999	w(Cu)	0.32	0.29	0.65
w(Li)	0.15	0.39	0.22	w(Zn)	0.17	0.44	0.23
w(Be)	0.38	0.51	0.36	w(Ga)	0.34	0.27	0.57
w(Na)	0.73	0.26	0.16	w(As)	0.55	0.58	0.37
w(Mg)	0.59	0.17	0.45	w(Se)	0.15	0.45	0.56
w(Al)	0.88	0.12	0.33	w(Rb)	0.26	0.66	0.45
w(K)	0.36	0.57	0.56	w(Sr)	0.23	0.40	0.27
w(Ca)	0.94	0.93	0.27	w(Ag)	0.50	0.11	0.56
w(V)	0.25	0.65	0.32	w(Cd)	0.25	0.30	0.45
w(Cr)	0.18	0.81	0.56	w(Cs)	0.32	0.55	0.26
w(Mn)	0.54	0.35	0.13	w(Ba)	0.16	0.26	0.57
w(Co)	0.40	0.47	0.43	w(Ti)	0.08	0.18	0.43
w(Ni)	0.77	0.52	0.53	w(Pb)	0.17	0.44	0.09
w(Li)	0.29	0.61	0.54				

注:①单位为%。

级TMOS纯化提供参考。BERNHARD等^[22]将三乙醇胺、三甲醇胺及其混合物进行混合,制备一种多功能螯合剂(MCR),有效去除TEOS中的硼杂质。基于沸点差异,可分离出TEOS,得到纯度为7N、三乙基硼酸盐(TEB)质量分数小于100 μg/kg的高纯TEOS。LAXMAN^[23]采用相似的方法去除ⅢA族和VA族杂质,得到纯度大于6N、ⅢA族和VA族杂质质量分数小于5 μg/kg的高纯TEOS。尽管这些络合分离技术在去除某些杂质方面表现出色,但由于局限于特定杂质的去除,未能提升整体组分的纯度,因此仍有待完善。MULLEE^[24]通过离子交换树脂单元多次循环吸附处理TEOS,并转化为钠型阳离子和氯化物的形式,有效地将单一金属离子、硼和氯质量分数分别降低至1、10、1 μg/kg以内。除了离子交换树脂外,分子筛和改性硅铝凝胶^[25]、超纯LiH和涂有硅油的硅藻土^[26]、椰壳活性炭和碳纳米管^[27]等材料同样具有不错的吸附效果,可将工业级TEOS提纯至8N和9N,但这类工艺存在对设备要求高、能耗高、操作复杂等缺陷。XU等^[28]使用热解碳质吸附材料去除有机杂质和水分,并通过微孔过滤和精馏去除其他杂质,有效地将单一金属离子质量分数从1 μg/g降低至10 μg/kg。赵顺等^[29]采用乙二胺四乙酸(EDTA)作为络合剂,有效去除金属杂质,然后经微孔过滤、阳离子交换和蒸馏步骤去除其他杂质,得到纯度为8N的电子级TEOS,有机杂质和水质量分数分别降低至1.0、0.3 μg/g。这种多种除杂技术综合利用的方法

虽然除杂效果较好,但是同样对设备有较高的要求,同时成本也较高。

综上所述,由于电子级化学品的质量要求极为苛刻,对于电子级TMOS的制备工艺,有必要针对性地选择不同制备工艺路线进行结合,不断优化生产过程,同时也应该关注设备情况和成本问题。

3 结语与展望

随着集成电路行业的发展,超高纯电子级化学品将愈发显得重要。电子级TMOS的研究和应用对于推动集成电路技术的发展具有不可替代的作用。据此提出以下展望:

(1) 目前,四氯化硅法和硅粉直接法在工业化量产TMOS的过程中,存在能耗和原料消耗高等缺陷,而实验室的制备方法尚不适用于工业化量产,因此有必要寻找一种更加高效、环保的方法来实现工业级TMOS的量产。同时,开发循环利用技术,对生产过程中所产生的副产品进行回收和再利用。

(2) 制定和完善电子级TMOS的国家质量标准刻不容缓,同时,还应建立严格的质量监控体系,从原料到产品,严格把控所有生产环节的洁净度。

(3) 目前,关于电子级TMOS的制备工艺研究极少,国家应加强投入和研究,减少对外依赖,提高国内自给能力。未来的研究重心应放在新型提纯技术开发、应用领域拓展,以及环境友好的生产过程,早日实现电子级TMOS的国产化和量产化,满足市场日益增长的需求。

[参考文献]

- [1] 易征然,魏勇,徐杰,等.一种增透镀膜液及一种增透光伏玻璃:CN117645835A[P].2024-03-05.
YI Z R, WEI Y, XU J, et al. Anti-reflection coating solution and anti-reflection photovoltaic glass: CN117645835A[P]. 2024-03-05.
- [2] CAO X Y, ZHANG Q G, ZHENG C Y, et al. A novel approach to coat silica on quantum dots: Forcing decomposition of tetraethyl orthosilicate in toluene at high temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817:152698.
- [3] 李毅超,宋志伟,郝磊,等. TMOS-DMDMS复合型SiO₂气凝胶的透光-疏水-隔热-力学性能研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2024, 52(8):139-145.
LI Y C, SONG Z W, HAO L, et al. Study of light transmission-hydrophobicity - insulation - mechanical properties of TMOS-DMDMS composite SiO₂ aerogel [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 52(8):139-145.
- [4] EBELMEN. Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether [J]. Justus Liebig's Annalen der

- Chemie, 1846, 57(3):319–355.
- [5] KAPIAS T, GRIFFITHS R F, STEFANIDIS C. Spill behaviour using reactpool: Part II. Results for accidental releases of silicon tetrachloride (SiCl_4) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 81(3):209–222.
- [6] UKHTOMSKII V G, UTKIN O V, FROLOV A F, et al. Kinetic Investigation and A Mathematical-Model of Esterification of Tetrachlorosilane With Ethanol [J]. *Journal of Applied Chemistry of the Ussr*, 1978, 51(5): 1072–1077.
- [7] 张兴毅, 赵雄, 万焯, 等. 电子级正硅酸乙酯制备技术研究进展 [J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(4):55–60.
ZHANG X Y, ZHAO X, WAN Y, et al. Advances in the Preparation Technology of Electronic Grade Ethyl Orthosilicate [J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2023, 39(4):55–60.
- [8] 郑怀礼, 黄小红, 何强, 等. 以TEOS为硅源的聚硅硫酸铁中铁的形态分布研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(3):543–546.
ZHENG H L, HUANG X H, HE Q, et al. Study of ferric species distribution in polyferric silicate sulfate (PFSS) prepared from tetraethyl orthosilicate (TEOS) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(3):543–546.
- [9] ROCHOW E G. Methyl silicate from silicon and methanol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, 70 (6) : 2170–2171.
- [10] ROCHOW E G. Preparation of tetramethyl silicate: US2473260 [P]. 1949–06–14.
- [11] WANG A L, ZHANG M M, YIN H B, et al. Direct reaction between silicon and methanol over Cu-based catalysts: investigation of active species and regeneration of CuCl catalyst [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(34):19317–19325.
- [12] SUZUKI E, AKIYAMA M, ONO Y. Direct transformation of silica into alkoxy silanes by gas-solid reactions [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992 (2) : 136–137.
- [13] ONO Y, AKIYAMA M, SUZUKI E. Direct synthesis of tetraalkoxy silanes from silica by reaction with dialkyl carbonates [J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(4):442–447.
- [14] AKIYAMA M, SUZUKI E, ONO Y. Direct synthesis of tetramethoxy silane from rice hull ash by reaction with dimethyl carbonate [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1993, 207(2):259–261.
- [15] SCHATTMANN F J, LEWIS L N. Method for making tetraorganoxy silanes: US6288257 [P]. 2001–09–11.
- [16] LEWIS L N, SCHATTMANN F J, JORDAN T M, et al. Reaction of silicate minerals to form tetramethoxy silane [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9):2608–2615.
- [17] KURUSU A, SHIMASAKI Y, UGAMURA S. Process for producing alkoxy silanes: EP1323722(A1) [P]. 2003–07–02.
- [18] KOZHEVNIKOV I V, CHIBIRYAEV A M, MARTYANOV O N. One-pot synthesis of TMOS from SiO_2 -enriched minerals and supercritical MeOH in a flow reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131871.
- [19] GRUNIGER A, ROHR R V P. Deposition of SiO_2 -like diffusion barriers on PET and paper by PECVD [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 174:1043–1047.
- [20] 吴传明, 马吉全. 一种电子级正硅酸甲酯的提纯方法及系统: CN117304220A [P]. 2023–12–29.
WU C M, MA J Q. Purification method and system of electronic-grade methyl orthosilicate: CN117304220A [P]. 2023–12–29.
- [21] 郑艳梅, 孙静茹, 李清彪. 一种电子级正硅酸甲酯的提纯方法: CN118239971A [P]. 2024–06–25.
ZHENG Y M, SUN J R, LI Q B. A purification method for electronic-grade methyl orthosilicate: CN118239971A [P]. 2024–06–25.
- [22] BERNHARD D D, BAUM T H, BENAC B L, et al. Chemical method for removal and analysis of boron impurities in tetraethyl orthosilicate (TEOS): US6458984 [P]. 2002–10–01.
- [23] LAXMAN R K. Purification of organosilanes of group 13 (IIIA) and 15 (VA) impurities: US5902893 [P]. 1999–05–11.
- [24] MULLEE W H. Ion exchange purification of dielectric condensate precursor fluids and silicate esters such as tetraethyl orthosilicate (TEOS): US6660875 [P]. 2003–12–09.
- [25] 金向华, 孙猛, 王新喜, 等. 一种高纯正硅酸乙酯的生产方法及生产系统: CN109438495B [P]. 2023–05–26.
JIN X H, SUN M, WANG X X, et al. Production method and production system of high-purity ethyl silicate: CN109438495B [P]. 2023–05–26.
- [26] POTTS T M. Purified tetraethoxy silane and method of purifying: US5840953 [P]. 1998–11–24.
- [27] 李禾禾, 毛鸿超, 董岐, 等. 一种高纯正硅酸乙酯的制备方法和生产系统: CN116903653B [P]. 2024–05–24.
LI H H, MAO H C, DONG Q, et al. Preparation method and production system of high-purity ethyl silicate: CN116903653B [P]. 2024–05–24.
- [28] XU M, SAYASANE T, GIRARD J. Purification of silicon-containing materials: US2005054211 [P]. 2005–03–10.
- [29] 赵顺, 王天喜, 孙刚, 等. 一种电子级正硅酸四乙酯的制备方法: CN103772424A [P]. 2014–05–07.
ZHAO S, WANG T X, SUN G, et al. Preparation method of electronic grade tetraethyl orthosilicate: CN103772424A [P]. 2014–05–07.