

双(叔丁胺基)硅烷合成方法的研究

刘成^{1,3}, 许振良^{*1,2}, 周晓兵³, 程亮^{1,2}

(1.华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室,化学工程研究所,膜科学与工程研发中心,上海 200237;

2.上海电子化学品创新研究院,上海 200237;3.江苏南大光电材料股份有限公司,江苏 苏州 215126)

摘要:以价廉易得的叔丁胺(BTA)与硅烷(SiH_4)为原料,在二丁基镁(DBM)催化下发生脱氢偶联反应合成了双(叔丁胺基)硅烷(BTBAS),一步合成产率可达60%以上,精馏后产品纯度达98.72%。通过核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)、气相色谱(GC)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对产物进行定性定量分析。讨论了脱氢偶联法合成BTBAS工艺中投料比、压力、反应温度和催化剂的影响,优化了工艺参数。实验结果表明,当投料时硅烷过量、 $m(\text{催化剂}):m(\text{叔丁胺}) \approx 1:30$ 、反应温度为15℃和反应压力为0.8~1.5 MPa时,可得到高产率、高纯度的BTBAS。

关键词:双(叔丁胺基)硅烷;叔丁胺;硅烷;脱氢偶联;合成

中图分类号: O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)04-0117-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0485

Study on Bis (tert-butylamine) Silane Synthetic Method LIU Cheng^{1,3}, XU Zhen-liang^{*1,2}, ZHOU Xiao-bing³, CHENG Liang^{1,2} (1. Membrane Science and Engineering R&D Center, Institute of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Innovation Institute of Electronic Chemicals, Shanghai 200237, China; 3. Jiangsu Nata Opto-electronic Material Co., Ltd., Suzhou 215126, China)

Abstract: Bis (tert-butylamine) silane (BTBAS) was synthesized by dehydrogenation coupling reaction from readily available materials including tert-butylamine (BTA) and silane (SiH_4) under the catalysis of dibutyl magnesium (DBM). The one-step synthetic yield can reach over 60%, and the purity of BTBAS reached 98.72% after vacuum distillation. Qualitative and quantitative analysis of intermediate & final products was conducted by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum ($^1\text{H NMR}$), gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of the ratio of reaction raw materials, pressure & temperature of reactor and catalyst using were discussed while the process parameters were optimized after experiment. The experimental results showed that when the reaction conditions were as follows: feeding excessive silane, adding catalyst at about 1/30 (mass ratio) of BTA, the setting temperature of reactor at 15℃ and the pressure between 0.8 and 1.5 MPa, BTBAS with high yield and purity can be obtained.

Key words: bis (tert-butylamine) silane; tert-butylamine; silane; dehydrogenation coupling; synthesis

半导体行业中,特殊结构的氨基硅烷可用作硅源和氮源的前驱体,通过原子沉积法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积法等方法制备氮化硅或氧化硅薄膜^[1],实现半导体器件的表面钝化。常用的前驱体有双(叔丁胺基)硅烷(BTBAS)、双(二乙氨基)硅烷、三(二甲胺基)硅烷、三甲硅烷基胺、二异丙胺基硅烷等^[2,3],其中BTBAS是一种用于较低温度下沉积氮化硅或氧化硅薄膜的硅基前驱体,具有无氯、成膜致密性良好等优点^[4,5]。

目前,氨基硅烷类前驱体的合成方法有胺化法^[6]、有机锂法^[7]、聚硅烷分解法^[8]等,其中BTBAS合成的报道较少。BTBAS的传统合成方法是胺化法,如Tsui^[9]以二氯硅烷和叔丁胺为原料合成BTBAS,主要副产物叔丁胺的盐酸盐需过滤去除,后处理困难,原料引入的氯是半导体行业

中的严重污染物,会损害半导体材料的电性能、腐蚀设备或导致其他类型的缺陷^[10,11]。脱氢偶联法是一种氨基硅烷类前驱体的新型合成方法,与胺化法相比具有原子经济性佳^[12]、低氯、三废处理简便等优点。文献[13]提出一种脂肪胺与硅烷之间发生脱氢偶联反应的催化方法,表明以脂肪胺和硅烷为原料通过脱氢偶联反应合成氨基硅烷的可行性。Nguyen等^[14]以自制锰系催化剂催

收稿日期:2024-12-13;修回日期:2024-12-19

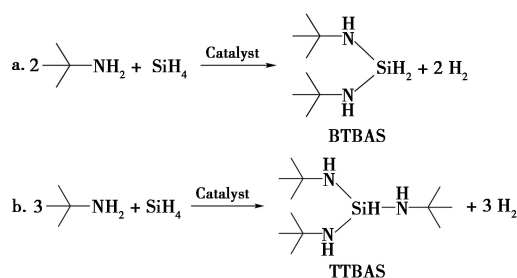
基金项目:国家重点研发计划课题项目(2021YFB3801103);中国石油化工有限公司课题项目(222254)。

作者简介:刘成(1987-),男,江苏苏州人,硕士,工程师,主要研究方向为有机硅前驱体合成。

通讯作者:许振良,E-mail:chemxuzl@ecust.edu.cn。

化甲硅烷和叔丁胺发生脱氢偶联反应,产物为物质的量比 1:1 的 BTBAS 和三叔丁胺基硅烷(TTBAS)。

本文以价廉易得的化工原材料叔丁胺和甲硅烷为原料^[15,16],在二丁基镁催化下,通过脱氢偶联反应首次以较高的产率合成了高纯度的双(叔丁胺基)硅烷(BTBAS),合成原理见图 1a;主要副反应见图 1b,生成副产物 TTBAS^[14]。与之前的方法相比,该工艺原料成本更低,催化剂简单易得,产率更高。采用 HNMR、GC、GC-MS 对原物料和产物的化学结构和组成进行表征;研究了投料比、压力、温度、催化剂对 BTBAS 合成的影响。



a. BTBAS 的合成原理; b. BTBAS 合成的主要副反应

图 1 BTBAS 的合成原理

Fig.1 Synthetic principle of BTBAS

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

YT-MA-250ML 型不锈钢压力反应釜(上海研途实验仪器有限公司);SiH₄-GC 型气瓶柜(深圳融科半导体装备有限公司);定制双层手套箱(苏州威格科技股份有限公司);iXH 200H 型真空泵(上海玺词真空设备有限公司);GCMS2400 型气相色谱-质谱联用仪(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司);Agilent 8890 型气相色谱仪(配备热导检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)(美国安捷伦科技有限公司);400 MHz 型核磁共振波谱仪(氘代氯仿为溶剂,TMS 为内标,北京布鲁克科技有限公司)。

硅烷(SiH₄, ≥99.9999%, 苏州金宏气体股份有限公司);叔丁胺(BTA, ≥97.5%)、二丁基镁(D-1A, 1 mol/L 正己烷溶液)、正己烷(N-hexane, ≥96.5%)(安徽泽升科技股份有限公司);双(三甲基硅烷基)氨基钾(D-1B, 0.5 mol/L 甲苯溶液)、双(三甲基硅烷基)氨基钙(C-2, 0.5 mol/L 甲苯溶液)(兰州红胜精细化工有限公司);双(叔丁胺基)硅烷(BTBAS, ≥97%, 北京百灵威

科技有限公司)。

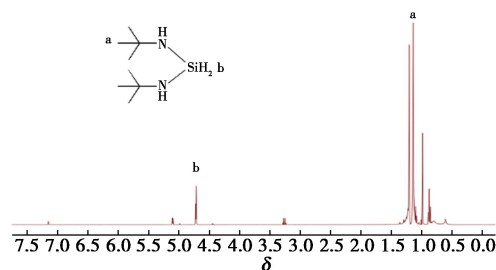
1.2 BTBAS 的合成

正己烷、叔丁胺采用 4A 分子筛除水;反应釜用正己烷清洗并烘干,抽真空,氮气置换 3 次;在手套箱中称取 14.6 g(0.2 mol)叔丁胺和 0.5 g D-1A,混合搅拌 0.5 h(200 r/min),取样分析;将上述混合液加入反应釜,关紧釜盖;反应釜与气路管线连接,氮气置换 3 次,开启搅拌(600 r/min),通入 3.2 g(0.1 mol)硅烷(投料后釜压 0.8 MPa,釜温 25.3 ℃);硅烷管线用氮气置换 3 次,抽真空;反应 3 h(反应结束时釜压 1.2 MPa,釜温 30.2 ℃),停止搅拌;反应釜泄压至常压、氮气置换 3 次,在手套箱内打开釜盖,取样分析;反应后混合物(浅黄色浑浊液体)转移到精馏装置,精馏,取样分析。

1.3 BTBAS 合成产物表征

1.3.1 核磁共振氢谱(¹HNMR)

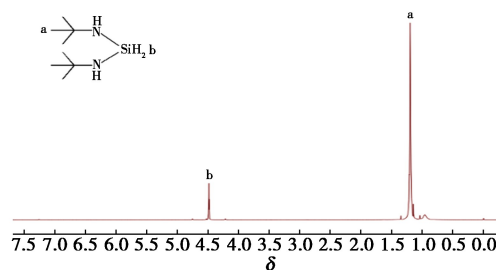
反应后混合物(CDCl₃, 400 MHz, 图 2): BTBAS: δ: 1.1 (s, 18H, —CH₃); 4.7 (t, 2H, Si—H)。TTBAS: δ: 1.2 (s, 27H, —CH₃); 5.1 (t, 1H, Si—H)。正己烷: δ: 0.6 (t, 6H, —CH₃); 0.8~0.9 (m, 8H, —CH₂—)。叔丁胺: δ: 1.0 (s, 18H, —CH₃)。未检出明显的 N—H 信号峰,可能由于氨基氢在氘代氯仿中交换太快^[17]。



a. BTBAS 中甲基信号峰; b. BTBAS 中 Si—H 信号峰

图 2 反应后混合物的 ¹HNMR 谱图

Fig.2 ¹HNMR spectra of mixture after reaction



a. BTBAS 中—CH₃ 信号峰; b. BTBAS 中 Si—H 信号峰

图 3 精馏产物的 ¹HNMR 谱图

Fig.3 ¹HNMR spectra of distillation product

精馏产物(CDCl_3 , 400 MHz, 图 3): BTBAS; δ : 1.1 (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 4.7 (t, 2H, Si—H)。未检出 TTBAS, 与图 2 相比, 杂峰明显减少, 表明精馏对产物的纯化效果显著。

1.3.2 气相色谱-质谱联用(GC-MS)

反应后混合物(图 4): 正己烷 5.706 min; BTBAS 13.115 min; TTBAS 18.154 min。

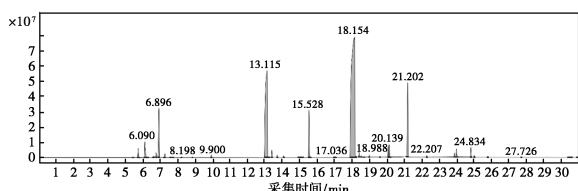


图 4 反应后混合物的 TLC 图(GC-MS)

Fig.4 TLC scan image (GC-MS) of mixture after reaction

1.3.3 气相色谱(GC)

反应前和反应后混合物的 GC 测试结果表明(表 1), 反应中叔丁胺大量消耗, 主产物为 BTBAS, 主要副产物为 TTBAS。

表 1 反应前后混合物的 GC 结果

Tab.1 GC results of mixtures before & after reaction

Chemical name	RT/min	Before reaction		After reaction	
		Area/%	Feeding/g	Area/%	Yield/g
BTA	3.0	87.3	14.61	10.1	1.46
N-hexane	3.6	10.3	—	11.5	—
BTBAS	8.9	—	—	53.8	9.70
TTBAS	12.3	—	—	22.5	4.06

精馏产物和市售 BTBAS 样品的 GC 测试结果表明(表 2), 一次精馏后 BTBAS 纯度可达 98.72%、高于市售样品(97.84%), 证明该 BTBAS 的合成方法可生产出高纯度的 BTBAS。

表 2 精馏产物及 BTBAS 样品的 GC 测试结果

Tab.2 GC results of distillation product & BTBAS sample

Chemical name	RT/min	BTBAS sample	Distillation product
		Area/%	Area/%
BTA	3.0	0.65	0.45
N-hexane	3.6	0	0.07
BTBAS	8.9	97.84	98.72
TTBAS	12.3	0.003	0.004

1.4 BTBAS 合成相关计算

叔丁胺转化率(CA)的计算:

$$CA = (m_{\text{BTA}} - m_{\text{BTA}}') (m_{\text{BTA}})^{-1} \quad (1)$$

其中: m_{BTA} 是叔丁胺投料量, g; m_{BTA}' 是反应后叔丁胺的残留量(来自反应后混合物的 GC 测试结果), g。

BTBAS 理论产量(m_{BTBAS}')的计算:

$$m_{\text{BTBAS}}' = 174.36 m_{\text{BTA}} (73.14 \times 2)^{-1} \quad (2)$$

其中: m_{BTA} 是叔丁胺投料量, g; 73.14、174.36 分别是叔丁胺和 BTBAS 的摩尔质量, g/mol。

BTBAS 合成产率(η)计算:

$$\eta = m_{\text{BTBAS}} (m_{\text{BTBAS}}')^{-1} \quad (3)$$

其中: m_{BTBAS} 是 BTBAS 的实际产量(来自反应后混合物的 GC 测试结果), g; m_{BTBAS}' 是 BTBAS 的理论产量(由式(2)计算), g。

纯度 $\geq 98\%$ 的 BTBAS 理论产量($m_{\text{BTBAS}(98\%)}'$)计算:

$$m_{\text{BTBAS}(98\%)}' = 174.36 m_{\text{BTA}} (73.14 \times 2 \times 0.98)^{-1} \quad (4)$$

其中: m_{BTA} 是叔丁胺投料量, g; 73.14、174.36 分别是叔丁胺和 BTBAS 的摩尔质量, g/mol。

纯度 $\geq 98\%$ 的 BTBAS 合成产率(ε)计算:

$$\varepsilon = m_{\text{BTBAS}(98\%)} (m_{\text{BTBAS}(98\%)}')^{-1} \quad (5)$$

其中: $m_{\text{BTBAS}(98\%)}$ 是一次精馏后收集到的 BTBAS 纯度 $\geq 98\%$ 的产品质量, g; $m_{\text{BTBAS}(98\%)}'$ 是纯度 $\geq 98\%$ 的 BTBAS 理论产量(由式(4)计算), g。

BTBAS 合成实验计算结果见表 3。

表 3 BTBAS 合成实验计算结果

Tab.3 Calculation results of BTBAS synthetic experiment

Batch No.	CA	η	ε
Test	90.01%	55.70%	33.21%

2 结果与讨论

2.1 BTBAS 合成的工艺参数优化

2.1.1 原物料投料比的影响

实验中按 $n(\text{叔丁胺}):n(\text{硅烷})=2:1$ (合成反应方程式见图 1a) 计量比投料, 根据合成实验计算结果(表 3), 叔丁胺转化率和 BTBAS 产率有进一步提升的空间。考虑到: 气体(硅烷)投料相比于液体(叔丁胺和催化剂)更难控制; 过量硅烷通过尾气处理装置可方便的无害化处理, 但过量的液体原料会增加精馏工作量和废液处理成本; 实际生产中提高生产效率、降低三废处理成本比控制硅烷过量造成的原料成本增加更重要, 因此将硅烷调整为稍过量, 以提高叔丁胺转化率和 BTBAS 产率。考虑到设备和安全因素, 硅烷投料量以投料后釜压不高于 1.0 MPa 为准(反应釜有效容积按 250 mL 计时, 每批次硅烷投料量上限约为 4.0 g)。

2.1.2 反应温度的影响

在常温条件下进行实验, 基于反应热力学的分析, BTBAS 合成反应为放热反应, 降低反应温度有利于反应进行; 但从反应动力学角度分析, 降低温度会降低反应速率、影响 BTBAS 产率。通过调节反应釜保温温度设定值控制反应温度, 其他条件不变, 改变该温度设定值重复实验, 反应产物

的 GC 测试结果如表 4 所示。反应温度对产物中叔丁胺和 BTBAS 含量(质量百分比)的影响如图 5 所示。随着温度降低,叔丁胺、BTBAS 含量增加,叔丁胺转化率及 BTBAS 合成反应速率下降,降低反应温度对于提高 BTBAS 产率有促进作用。反应温度对产物组成的影响如图 6 所示:随着温度的降低, $m(\text{BTBAS}):m(\text{TTBAS})$ 增加,降低反应温度对于提高反应的选择性有促进作用。为了得到较高的 BTBAS 产率和反应选择性,有必要通过反应釜温控模块或外置温控设备对反应釜进行冷却控温;为了减少制冷成本、获得良好的反应速率、保证生产效率,应避免使用过低的反应温度。综合考虑上述因素,反应釜体保温设定值宜选在 15 °C。

表 4 不同保温温度下的 BTBAS 产物 GC 结果

Tab.4 GC results of BTBAS products at different holding temperatures

Temperature/°C	-10	15	25	40	60
Chemical name	RT/min	Area/%	Area/%	Area/%	Area/%
BTA	3.0	20.2	15.3	10.1	7.6
N-hexane	3.6	11.1	11.0	11.5	11.3
BTBAS	8.9	58.4	53.8	53.8	48.9
TTBAS	12.3	7.8	17.8	22.5	30.2
BTBAS/TTBAS	7.5	3.0	2.4	1.6	0.3

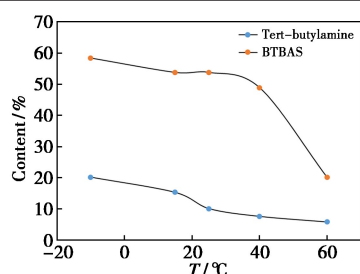


图 5 反应温度对叔丁胺和 BTBAS 含量的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on tert-butylamine and BTBAS content

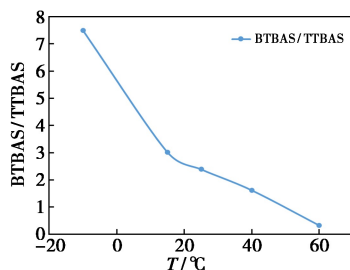


图 6 反应温度对产物组成(BTBAS/TTBAS)的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on BTBAS/TTBAS

2.1.3 反应压力的影响

实验采用憋压方式,一次硅烷充放后停止反

应。根据 2.1.1 讨论,有必要保证釜内硅烷浓度,给予反应正向推动力,但这样会导致釜压增加,由于 BTBAS 合成反应属于体积增大的反应(图 1),釜压过高不利于反应正向进行。综合考虑两方面的影响,后续实验可采用硅烷多次充放、缩短单次反应时间等措施,反应压力控制在 0.8~1.5 MPa 之间,尽可能降低硅烷投料造成的压力上升对合成反应的负面影响。

2.1.4 催化剂的影响

BTBAS 合成反应需在有机金属催化剂下催化下进行^[8,9]。相同的反应条件下,选用 3 款市售催化剂 D-1A、D-1B、C-2 进行试验(表 5),反应产物的 GC 测试结果表明(图 7、8、9 和表 6),使用 D-1A 催化反应,实验结果与表 2 一致,反应重复性良好;使用 D-1B 催化反应,叔丁胺基本消耗完全、产物众多,但未检出 BTBAS、TTBAS;使用

表 5 催化剂对比实验的投料情况

Tab.5 Feeding condition of catalyst comparison experiments

Catalyst name	Catalyst/g	BTA/g	SiH ₄ /g
D-1A	0.50	14.15	3.22
D-1B	0.61	20.03	4.40
C-2	0.82	20.05	4.41

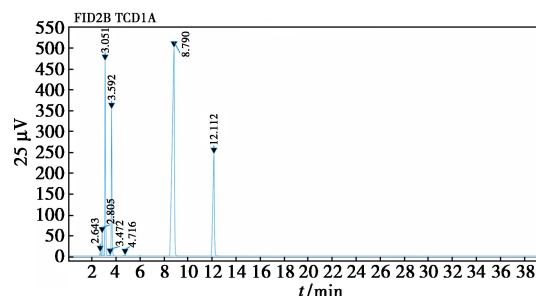


图 7 反应后混合物(添加 D-1A)的 TLC 图

Fig.7 TLC scan image of mixture after reaction with D-1A

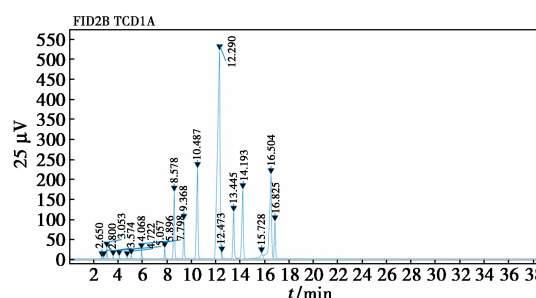


图 8 反应后混合物(添加 D-1B)的 TLC 图

Fig.8 TLC scan image of mixture after reaction with D-1B

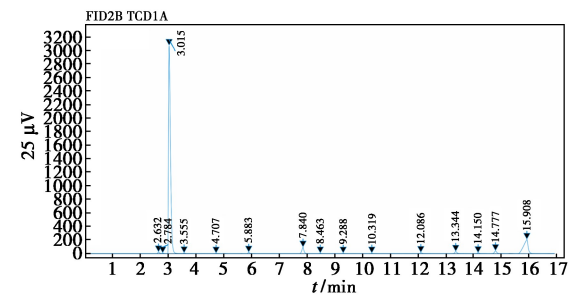


图 9 反应后混合物(添加 C-2)的 TLC 图
Fig.9 TLC scan image of mixture after reaction with C-2

表 6 催化剂对比实验的反应结果(GC)

Tab.6 GC results of catalyst comparison experiments

Catalyst	Chemicals	BTA	BTBAS	TTBAS	Others
	RT/min	3. 0	8. 9	12. 3	
D-1A	Area/%	9. 9	53. 9	22. 4	13. 3
D-1B	Area/%	0. 2	0	0	98. 8
C-2	Area/%	81. 3	0	0	18. 2

C-2 催化反应,大量叔丁胺未反应,产物中未检出 BTBAS、TTBAS。对比这 3 组实验数据,初步选定 D-1A 作为 BTBAS 合成反应的催化剂。

其他条件不变,改变 D-1A 的添加量重复实验,反应产物的 GC 测试结果表明(表 7),一定范围内催化剂用量越大,反应后混合物中叔丁胺残留量越小、叔丁胺转化率越高,当催化剂用量超过叔丁胺的 1/30(质量比)后,叔丁胺转化率基本保持不变;催化剂用量越大,反应后混合物中正己烷含量越高,过多的正己烷会增加后续纯化的工作量,影响生产效率;随着催化剂用量增加,反应后混合物中 BTBAS 含量先上升再下降、催化剂用量为叔丁胺的 1/30(质量比)时最高。综合考虑反应效果、生产成本、生产效率等因素,确认适宜的催化剂用量为 $m(\text{D-1A}):m(\text{叔丁胺})\approx 1:30$ 。

表 7 不同催化剂用量下 BTBAS 产物的 GC 结果
Tab.7 GC results of BTBAS products with different catalyst feeding

Feeding/g		GC inspection				
BTA	D-1A	Chemical	BTA	N-hexane	BTBAS	TTBAS
		RT/min	3. 0	3. 6	8. 9	12. 3
14. 62	0. 13	Area/%	35. 21	1. 14	60. 33	0. 49
14. 60	0. 25	Area/%	24. 64	1. 57	64. 34	1. 27
14. 61	0. 49	Area/%	14. 31	2. 91	65. 75	1. 38
14. 61	0. 74	Area/%	13. 98	3. 76	62. 26	1. 13
14. 65	0. 99	Area/%	13. 62	4. 23	57. 09	1. 00

2.2 优化成果

利用优化后的工艺参数连续合成 5 个批次

(T01~T05)的 BTBAS,相关反应计算结果表明(表 8),各生产指标批次间波动较小,实验稳定性良好,叔丁胺转化率可达 90% 以上,BTBAS 产率可达 60% 以上,纯度 $\geq 98\%$ 的 BTBAS 一次精馏产率在 30% 以上。

表 8 BTBAS 合成实验计算结果(优化后)
Tab.8 Calculation results of BTBAS synthetic experiments (after optimization) %

Batch No.	CA	η	ε
T01	89. 67	57. 57	34. 01
T02	83. 81	54. 91	33. 28
T03	85. 17	60. 92	31. 47
T04	86. 66	59. 41	34. 27
T05	90. 68	60. 99	32. 75
Average	88. 66	58. 69	33. 15

3 结论

3.1 采用脱氢偶联法合成了双(叔丁胺基)硅烷(BTBAS),叔丁胺转化率可达 90% 以上,一步合成产率可达 60% 以上,精馏产物纯度达 98. 72%,高于市售一般 BTBAS 产品标准,说明该合成方法可行,可利用叔丁胺、硅烷、二丁基镁等常见化工原料生产出高纯度的 BTBAS,原料成本较低;由于脱氢偶联法相比于传统的胺化法在 BTBAS 合成方面具有原子经济性佳、原料利用率高、副产物易处理等优势,判断该合成方法具有工业化应用潜力。

3.2 通过实验获得了脱氢偶联法合成 BTBAS 的适宜工艺条件:硅烷过量, $m(\text{催化剂 D-1A}):m(\text{叔丁胺})\approx 1:30$,反应温度 15℃,反应压力 0. 8~1. 5 MPa。

参考文献:

[1] Liu Q Y, Dong H, Wu C, Qu Z R. *Zhejiang Chem. Ind.*, 2020, **51**(9): 16-22; 26.
刘清月,董红,伍川,瞿志荣. *浙江化工*, 2020, **51**(9): 16-22; 26.

[2] Chang X, Wan Y, Zhao X, Yan D Z, Yuan Z J, Guo S H. *Semicond. Technol.*, 2020, **45**(6): 409-418.
常欣,万烨,赵雄,严大洲,袁振军,郭树虎. *半导体技术*, 2020, **45**(6): 409-418.

[3] CN202311106962.0. ADChem Semi-Tech. Inc. 2023-12-01.
CN202311106962.0. 合肥安德科铭半导体科技有限公司. 2023-12-01.

- [4] Putkonen M, Bosund M, Ylivaara O, Puurunen R, Kilpi L, Ronkainen H, Sintonen S, Ali S, Lipsanen H, Liu X W, Haimi E, Hannula S P, Sajavaara T, Buchanan I, Karwacki E, Vähä-nissi M. *J. Thin Solid Films*, 2014, **558**: 93-98.
- [5] Cheng H P, Geng F, Liu M C, Zhang Q H, Li Y G. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2021, **41**(7): 2 307-2 313.
程海鹏, 耿锋, 刘民才, 张清华, 李亚国. 光谱学与光谱分析, 2021, **41**(7): 2 307-2 313.
- [6] CN201810130894.4. BRITECH. 2020-11-10.
CN201810130894.4. 浙江博瑞电子科技有限公司. 2020-11-10.
- [7] CN201410486674.7. Foshan Materials. Inc. 2020-10-30.
CN201410486674.7. 弗萨姆材料美国有限责任公司. 2020-10-30.
- [8] CN202111211363.6. BRITECH. 2022-02-25.
CN202111211363.6. 浙江博瑞电子科技有限公司. 2022-02-25.
- [9] US20040138491. Tsui Y P. 2004-07-15.
- [10] Wang G, Ren S K, Li Z K, Zhu Q R, Zhao P D, Fang J C, Liu Y H. *Low Temp. Spec. Gases*, 2024, **42**(4): 1-5.
王刚, 任少科, 李子宽, 祝全仁, 赵鹏德, 方建朝, 刘禹含. 低温与特气, 2024, **42**(4): 1-5.
- [11] CN 105793270A. Sanchez A, Itov G, Zhang P, Stephens M D, Kandorovo M. 2016-07-20.
CN 105793270A. A·桑切斯, G·伊托夫, P·张, M·D·斯蒂芬斯, M·坎多尔沃. 2016-07-20.
- [12] Leland B E, Mondal J, Trovitch R J. *J. Chem. Commun.*, 2023, **59**(25): 3 665-3 684.
- [13] CN201780079489.8. Nata Optoelectronic Semiconductor Materials Co., Ltd. 2021-11-23.
CN201780079489.8. 南大光电半导体材料有限公司. 2021-11-23.
- [14] Nguyen T T, Mukhopadhyay T K, Macmillan S N, Michael T J, Trovitch R J. *J. ACS Sust. Chem. Eng.*, 2022, **10**: 4 218-4 226.
- [15] Ma D L, Wang C P, Meng Q Y, Meng X K, Wen Y L, Zhao Z W, Li Y F. *Shandong Chem. Ind.*, 2023, **52**(11): 129-131; 148.
马德龙, 王才朋, 孟庆勇, 孟祥克, 温以亮, 赵振伟, 李云飞. 山东化工, 2023, **52**(11): 129-131; 148.
- [16] Sun F N, Yu D Q. *Low Temp. Spec. Gases*, 2019, **37**(6): 1-5.
孙福楠, 于大秋. 低温与特气, 2019, **37**(6): 1-5.
- [17] Yang J, Zhang S P, Sun W, Bai Y J. *J. Univ. Chem.*, 2019, **34**(1): 7.
杨婕, 张世平, 孙伟, 白银娟. 大学化学, 2019, **34**(1): 7.