

全氢聚硅氮烷-氧化硅的转化过程研究*

王丹^a 郭香^{a,b} 李鹏飞^a 张昱临^{a,b} 徐彩虹^{a,b} 张宗波^{*,a}

(^a 中国科学院化学研究所 中国科学院极端环境高分子材料重点实验室 北京 100190)

(^b 中国科学院大学 化学与化工学院 北京 100049)

摘要 利用全氢聚硅氮烷(PHPS)转化制备的氧化硅材料在存储芯片、柔性显示封装等领域展现出较高的应用价值。本工作系统研究了 PHPS 在高温加热条件下的氧化硅形成过程,考察了转化过程中化学组成和微观结构对体积收缩、折射率和力学性能的影响。研究表明:转化温度低于 180 °C 时,PHPS 的转化以 Si—H 和 Si—N 的水解缩合反应为主,转化程度较低,形成的是氧化硅为分散相、PHPS 为连续相的海岛结构;转化温度在 180~300 °C 区间内,转化以氧化反应为主,氧化硅相逐渐生长,形成双连续的相结构,且在温度高于 200 °C 时发生相反转,氧化硅相成为连续相。转化温度在 300~600 °C 区间时,氧化硅网络骨架基本形成,在高温的作用下进一步致密化。PHPS 转化样品的体积收缩、折光指数和力学性能与其转化程度和相分布有关。

关键词 全氢聚硅氮烷; 氧化硅; 转化过程; 微观结构; 双连续相

Conversion Process of Perhydropolysilazane to Silica*

Wang, Dan^a Guo, Xiang^{a,b} Li, Pengfei^a Zhang, Yulin^{a,b} Xu, Caihong^{a,b} Zhang, Zongbo^{*,a}

(^a Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Perhydropolysilazane (PHPS) derived silica materials have received extensive attention due to their potential applications in fields of memory chip and flexible display encapsulation. However, the current understanding of PHPS conversion process is not deepened yet, which is unfavorable to further research. To clarify PHPS conversion process, this work systematically studied conversion mechanism from PHPS to silica, and investigated the influence of chemical composition and microstructure on volume shrinkage, refractive index and mechanical properties in the conversion process. The coating samples were prepared by hydrolysis and condensation reaction of PHPS under conversion condition of heat. Chemical composition and microstructure of the obtained samples were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectrometer and peak table mode of atomic force microscope. It is found that, when the conversion temperature is below 180 °C, the conversion of PHPS is dominated by the hydrolysis and condensation reaction of Si—H and Si—N bonds, and its conversion degree is low. The formed samples show sea-island structure, which is composed of a dispersed silica phase and continuous PHPS phase. When the conversion temperature is in the range of 180~300 °C, the transformation depends on oxidation reaction. It results in growth of silica phase, formation of bi-continuous phase, phase reverse between PHPS and silica phase with the temperature above 200 °C, and formation of continuous silica phase. When the conversion temperature is in the range of 300~600 °C, the silica network is basically formed, and it is densified by further treatment at higher temperature. The volume shrinkage, refractive index, and mechanical properties of PHPS converted samples depend on the conversion degree and phases' distribution.

Keywords perhydropolysilazane; silica; conversion process; microstructure; bi-continuous phase

1 引言

氧化硅作为二元氧化物的一种,是最为常见、应用领域最为广泛的无机氧化物^[1-12],其主要制备方法包括物理气相沉积^[13-14]、化学气相沉积^[15-16]、原子层沉积^[17-18]和液相的溶胶-凝胶法^[19-21]。近年来,全氢聚硅氮

烷(Perhydropolysilazane, PHPS)转化制备氧化硅不断引起研究者关注,并逐渐发展为一种新方法^[22-23]。相比气相沉积方法,PHPS 转化法工艺简便,易于实施;与传统的溶胶-凝胶法相比,PHPS 转化的氧化硅在致密性方面有明显的优势^[24]。目前 PHPS 转化制备的氧化硅材料已

*Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

* E-mail: zongbo@iccas.ac.cn

Received December 31, 2021; published April 15, 2022.

Project supported by National Defense Basic Scientific Research Program of China (JCKY2020203B019), and Excellent Member of the Youth Innovation Promotion Association, Chinese Academy of Sciences (CAS).

* 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

项目受国防基础科研项目(JCKY2020203B019)和中国科学院青年创新促进会优秀会员项目资助。

在电子器件介质层^[25-29]和封装^[30-33]领域得到应用。

PHPS 由 $[-SiH_2NH-]$ 重复单元构成, 具有活泼的 Si—H 和 Si—N 键. Matsuo 等^[34]采用 450 °C 高温热处理的方式, 由 PHPS 转化得到了密度接近无定形氧化硅. Shimizu 等^[35]进一步研究了温度对 PHPS 转化过程的影响. 研究发现, 热处理温度低于 300 °C 时, 主要是 Si—H 和 Si—N 键的水解, 伴随着 NH_3 和 H_2 的脱除; 400~500 °C 区间, Si—OH 之间的缩合作用占主导. 为降低 PHPS 的转化温度, 研究者们在热处理过程中引入湿气^[36-37], 并发展了多种催化转化的方法, 氨催化^[38-41]、过氧化氢催化^[42]、有机胺和钨催化剂催化^[43-45]等. 已有的研究中报道了多种促进 PHPS 向氧化硅转化的方法, 但是对于氧化硅微观形成过程鲜有报道. 其一, 从动力学角度分析, PHPS 的转化是由表及里的过程, 因此在转化过程中会出现深度方向转化程度的不同. Kozuka 等^[46]研究了氨催化转化的 PHPS 涂层厚度方向的组成分布, 发现涂层在 500 nm 厚度范围内组成一致. 而大于 500 nm 的涂层厚度方向氧化硅形成过程仍不清晰. 其二, 已有的研究多是关于水解机理的研究^[35,46-49], 氧化硅网络涂层面内形成过程尚无相关报道. 其三, 所形成氧化硅材料的化学组成、微观结构和材料性能的关系尚不明确. 因此, 深入开展 PHPS 转化过程研究, 对于促进该方法的广泛应用具有重要意义.

本工作以实验室自制的 PHPS 为原料, 研究了温度等因素对 PHPS 转化过程的影响, 分析了氧化硅的形成机制, 并考察了转化过程中体积收缩率、折光指数、力学性能的变化.

2 结果与讨论

2.1 PHPS 转化过程中的化学组成变化

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

图 1a 为不同温度加热处理后所得样品的傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR). 其中, 3360 和 1180 cm^{-1} 为 N—H 的振动峰, 2180 和 840 cm^{-1} 分别为 Si—H 和 Si—N 的振动峰; 950 cm^{-1} 是 Si—OH 的振动峰; 1080 和 450 cm^{-1} 归属于 Si—O 的振动峰. 随着温度的升高, Si—N 和 Si—H 峰强度逐渐降低, Si—O 峰出现, 强度逐渐增加, 说明 Si—N 和 Si—H 键向 Si—O 键转化. 热转化温度为 80 °C 时, 出现了 Si—OH 峰, 说明转化过程是通过 Si—N 和 Si—H 水解产生 Si—OH^[24], Si—OH 间进一步缩合形成 Si—O—Si 键进行的, 相应的反应过程如反应式(1~6)所示. 随着转化温度的升高, 样品中 Si—O 吸收峰(1089 cm^{-1})出现了先向低波数移动(1050 cm^{-1})、后移向高波数(1080 cm^{-1})的变化趋势. 根据文献报道, Si—O—Si 键角(θ)越大, 氧化硅的环越大, 红外光谱中的 Si—O 峰向高波数移动^[50], 可推断出: 随温度升高至 250 °C, 以 Si—O

四面体为基本单元的六元氧化硅环在局部逐渐形成; 温度高于 300 °C 时, 六元氧化硅环发生重排和扩环反应, 生成更稳定、更大的氧化硅环.

将不同温度所得样品红外图谱中 Si—H、Si—N 和 Si—O 峰吸收强度(A 为不同温度红外峰的吸收强度, A_0 为 PHPS 红外峰的吸收强度)参考厚度归一化作图(图 1b). 可以发现, 样品红外峰强度变化分为三个阶段, 分别为 80~180 °C、180~300 °C 和 300~600 °C. 80~180 °C 阶段以 Si—H 和 Si—N 水解缩合为主, Si—H 强度变化速率明显大于 Si—N, 这是因为 Si—H 发生了脱氢偶联反应^[51](反应式 7). 与 80~180 °C 阶段相比, 180~300 °C 区间 Si—H 和 Si—N 峰吸收强度随温度升高降低速率加快, Si—O 峰吸收强度增加明显. 在该温度范围内, 水分含量较低, 此时的结构变化主要是 Si—H 和 Si—N 氧化造成的, 反应过程如反应式(8~10). 热处理温度为 300~600 °C 时, 由于大部分 Si—H 和 Si—N 已反应完毕, 氧化硅骨架基本形成, Si—O 峰强度随温度升高增加缓慢. 450 °C 转化的样品(H450)中基本无 Si—H 和 Si—N 的残留, 只剩下 Si—O 的峰, 说明此时 PHPS 的转化趋于完全.

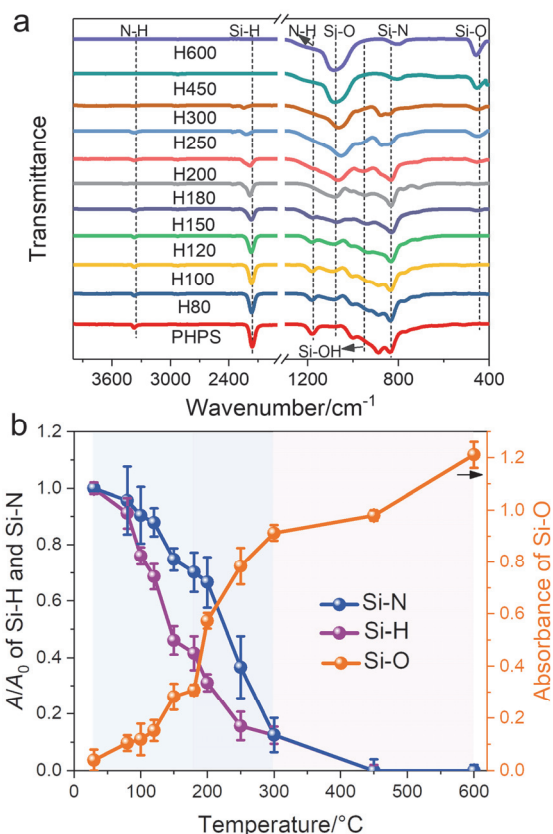
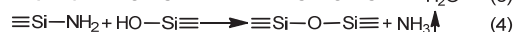
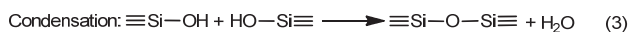
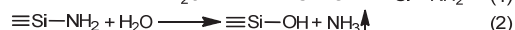
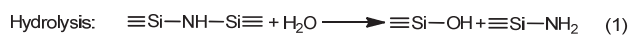


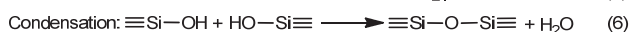
图 1 (a)不同温度转化样品的 FT-IR 图; (b)样品中红外吸收峰归一化强度随温度的变化

Figure 1 (a) FT-IR spectra of samples obtained at different temperatures; (b) normalized FT-IR absorbance intensity of the samples as a function of temperature

Hydrolysis and condensation of Si-N



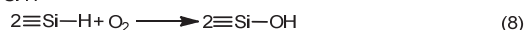
Hydrolysis and condensation of Si-H



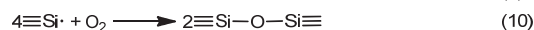
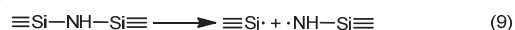
Dehydrocoupling reaction:



Oxidation of Si-H



Oxidation of Si-N



2.1.2 X 射线光电子能谱分析

采用 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 表征了 PHPS 转化样品的表面元素组成(图 2). 转化温度低于 180 °C 时, 样品表面氧、硅二元素含量比值(O/Si) 增加缓慢; 转化温度为 180~300 °C 时, O/Si 显著增加, 验证了红外分析中此阶段氧化为主的推论; 300~600 °C 区间, 表面 O/Si 随温度升高缓慢增加, N 含量缓慢降低. 样品表面 O/Si 随温度的变化趋势与红外光谱中 Si—O 基团的吸收峰强度变化相一致. PHPS 经过 600 °C 转化后, 样品表面的 O/Si 为 1.91, N 元素的摩尔含量仅为 0.28%.

上述分析表明, 温度低于 180 °C, PHPS 中 Si—H 和 Si—N 键以水解缩合反应为主, 转化速率较慢; 温度升至 180~300 °C 时, 以 Si—H 和 Si—N 键的氧化反应为主; 300~600 °C 区间, 氧化硅骨架基本形成, 形成的氧化硅环发生扩环反应进一步致密化, 生成更稳定的氧化硅结构.

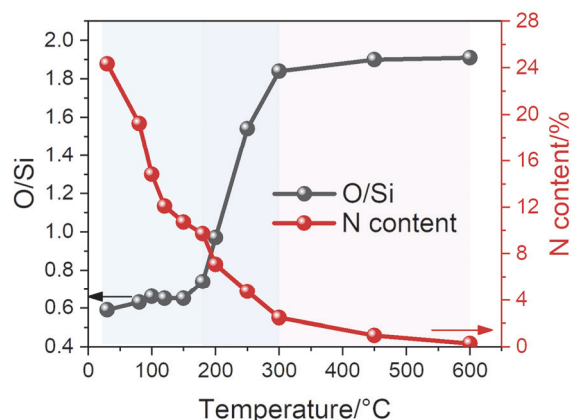


图 2 PHPS 不同转化温度样品的 XPS 分析

Figure 2 XPS analysis of PHPS derived samples obtained at different temperatures

2.2 微观结构

2.2.1 表面形貌

首先采用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 对 PHPS 转化样品的形貌进行了观察, 发现: 不同温度所得样品表面均较为光滑(图 3), 随着转化程度的提高, 粗糙度均方根值呈现增大的趋势, 但都小于 2 nm, 没有明显的分相. 需要注意的是: 样品表面出现直径为 50~150 nm 的孔洞. 这些均匀分布的孔洞可能是由溶剂和 PHPS 低聚物挥发或反应过程中气体释放造成^[52].

2.2.2 氧化硅相的形成过程

PHPS 转化为氧化硅是从聚合物向无机物转化的过程, 其中必然经历聚合物、聚合物/无机物、无机物的转化过程. 为了明确转化过程中聚合物和无机物的组成分布, 我们采用 AFM 的力学模式进行了研究. 图 4 为不同温度转化所得各样品表面模量分布. 根据 PHPS 与其转

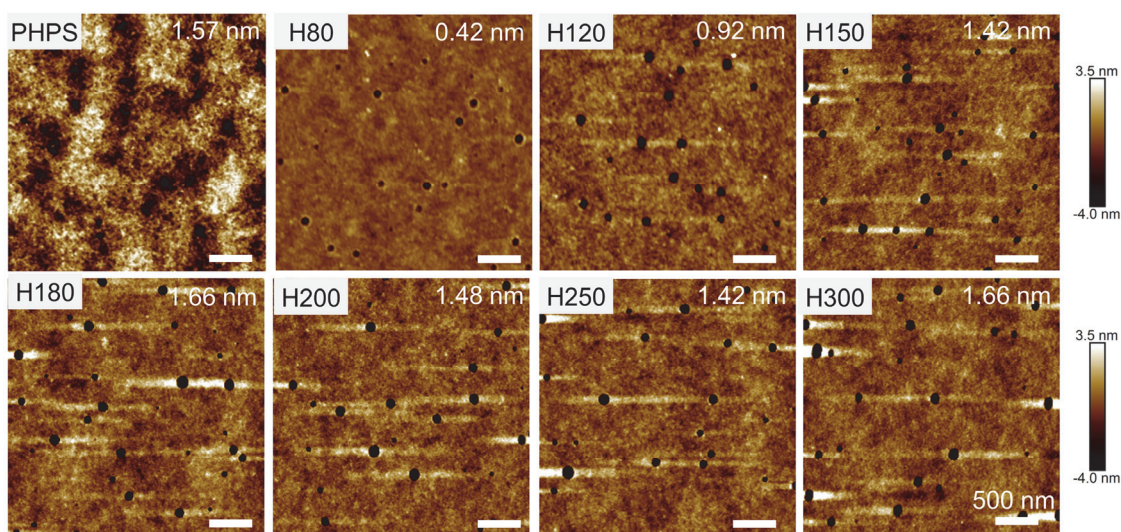


图 3 不同温度转化样品的 AFM 照片, 图片右上角的数据为粗糙度均方根值

Figure 3 AFM images of samples obtained at different temperatures. The data in the top right of the image is root mean square value of the roughness

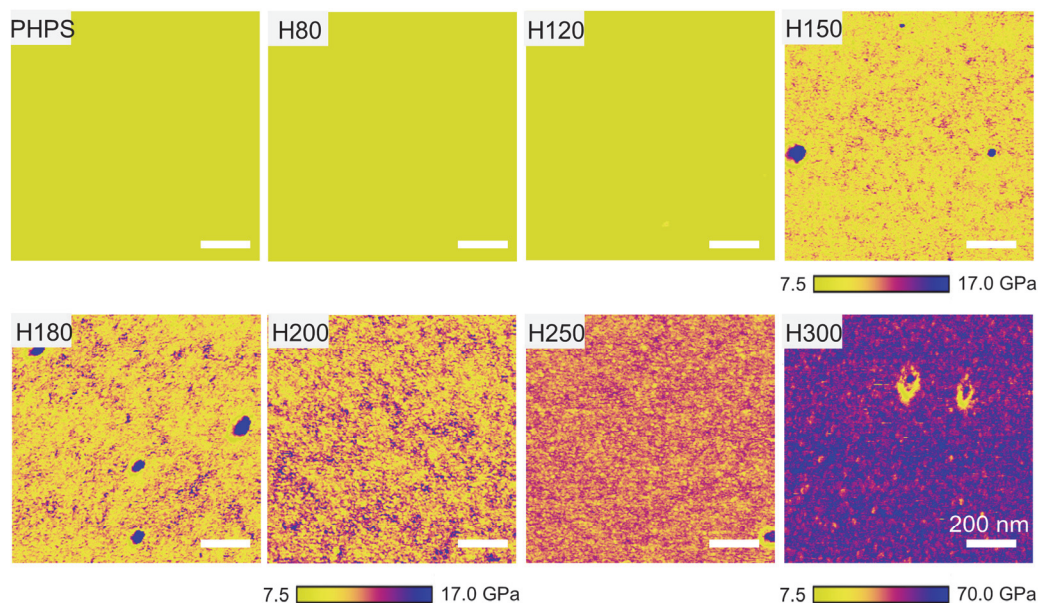


图4 不同温度转化样品的 AFM 模量图

Figure 4 AFM modulus mappings of samples obtained at different temperatures

化所得无机物的力学性能,并结合 PHPS 的转化过程,可以判断,黄色的低模量区域为 PHPS 相,紫色的高模量区域为氧化硅相,蓝色区域则为部分转化的结构.样品 H80、H120 模量较低,主要组成仍为 PHPS 相.随温度升高, H150 和 H180 呈现出 PHPS 为连续相、氧化硅相和中间相为分散相的海岛结构. H200 则呈现出由 PHPS、中间相和氧化硅组成的双连续相结构,其中中间相包裹着氧化硅相.随着转化温度继续升高, H250 和 H300 样品组成分布发生了反转,氧化硅成为连续相, PHPS 相为分散相,且呈海岛状.

根据 PHPS 的水解缩合反应,样品中氧化硅相随温度的演变过程如下: PHPS 样品(图 5a)表面的 Si—H 和 Si—N 随机发生水解缩合反应,形成反应中心.反应中心逐渐扩展为中间相,继而形成氧化硅相.温度高于 180 °C, PHPS 的转化以 Si—H 和 Si—N 的氧化为主,随机的氧化反应容易造成多个位点反应,形成 PHPS 为连续相、氧化硅为分散相的海岛相结构(图 5b).温度为 200 °C 时,反应中心的形成和生长达到平衡,形成 PHPS、中间相、氧化硅的双连续相(图 5c).随着温度的进一步升高,反应位点进一步增多且氧化硅环变大,相应地,样品中氧化硅相增多,并连接成片,导致 H250 和

H300 发生“相反转”,形成氧化硅相为连续相的相结构(图 5d).此分析与 PHPS 转化过程中化学组成变化行为研究结果一致.

2.2.3 转化深度与温度的关系

因 PHPS 是在旋涂成膜之后再进行转化,而其转化依赖于与空气中湿气、氧气的接触,因此,该过程由表及里进行.为研究涂层厚度方向的组成分布,我们分别选取转化温度为 200 °C 和 600 °C 的样品(H200 和 H600,厚度约为 900 nm),采用电子能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)进行分析.从图 6 中可以看出, H200 的 O 含量由表及里约 500 nm 范围内较为均匀,尔后逐渐降低,说明 H200 样品厚度方向氧化硅梯度降低. H600 的 O 含量沿厚度方向呈现出较均匀分布,说明该样品中氧化硅分布相对均匀. H600 的 O/Si 显著高于 H200,证明了高温有助于 PHPS 氧化和氧化硅相的生长,这与 FT-IR、XPS 和 AFM 模量分析得到的结论一致.而 H200 样品氧化反应占主导,加热使得样品表面快速氧化,表面首先形成致密的氧化层,阻碍了空气中 O₂ 扩散^[53]进入样品,继而呈现出氧化硅的梯度分布.当转化温度较高时,高温加速 O₂ 的扩散,使氧化硅在厚度方向组成相对均匀.

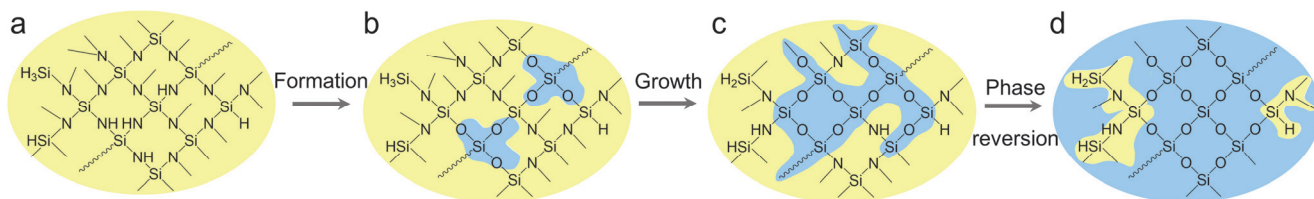


图5 PHPS 转化过程中的相演变示意图: (a) PHPS 相, (b) PHPS 相为连续相的海岛结构, (c) 双连续相结构, (d) 氧化硅相为连续相的海岛结构

Figure 5 Schematic of phase evolution from PHPS to silica: (a) PHPS phase; (b) sea-island structure with continuous PHPS phase; (c) bi-continuous structure; (d) sea-island structure with continuous silica phase

氧化硅的形成过程包括反应中心随机形成、生长得到中间相及氧化硅相、PHPS 相与氧化硅相相反转、形成氧化硅连续相的过程。但 PHPS 的转化深度与温度有关。转化温度低时,受到表面氧化层的限制,样品内部的氧化反应受阻,氧化硅呈梯度降低现象;当转化温度较高时,氧化反应受阻缓解,氧化硅分布相对均匀。

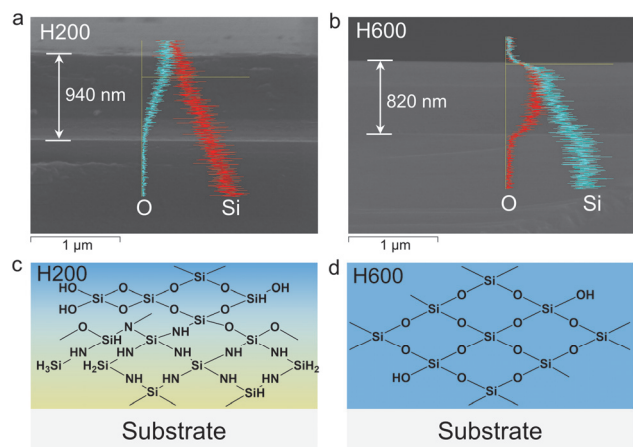


图6 不同温度转化样品的截面 EDS 分析(厚度约 900 nm): (a) H200 和(b) H600; 样品中组成成分示意图: (c) H200 和(d) H600

Figure 6 Cross-section EDS analysis of samples obtained at (a) 200 °C and (b) 600 °C; composition schematic of (c) H200 and (d) H600

2.2.4 转化过程的体积收缩率

从前驱体聚合物转化为无机氧化硅,密度增加,必然引起转化过程中的体积变化。我们通过考察 PHPS 旋涂层在硅片上的厚度变化来反映 PHPS 转化过程中的体积收缩。图 7 为 PHPS 旋涂层经不同温度转化后,样品厚度的收缩率。转化温度低于 300 °C 时,样品厚度收缩率随温度基本呈线性增加。该阶段主要是 Si—N 聚合物骨架转化为 Si—O 网络的过程,转化程度不断增加,厚度收缩率随之增加。热转化温度高于 300 °C 时,厚度收缩速率降低,这是因为样品中氧化硅网络已基本形成。600 °C 热处理的样品厚度收缩率为 30.5%。

2.3 PHPS 转化氧化硅过程的性能变化

如前所述,随温度升高 PHPS 的转化程度随之提高,对所形成氧化硅的致密性以及力学强度有必然的影响,因此,我们对转化过程中样品的折光指数和硬度、模量变化进行了研究。

2.3.1 折光指数

折光指数与材料的组成和孔隙率有关,其变化可以反映材料密度和组成的变化。如图 8 所示,PHPS 含有较多的 N 元素,折光指数较高,可达 1.57。随着转化温度升高,折光指数呈降低的趋势,这是转化程度提高、N 含量降低造成的。600 °C 转化样品转化程度较高,其折光指数为 1.447,略低于无定形氧化硅的折光指数(1.456)^[54],这可能与样品中产生的气孔有关^[55]。PHPS 制备的氧化硅折光指数与化学气相沉积、热氧化的氧化

硅相近(表 1),表明氧化硅的组成基本相同。

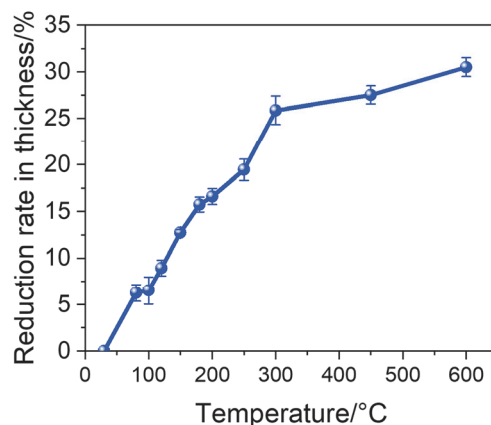


图7 样品厚度收缩率随温度的变化

Figure 7 Reduction rate in thickness of samples as a function of temperature

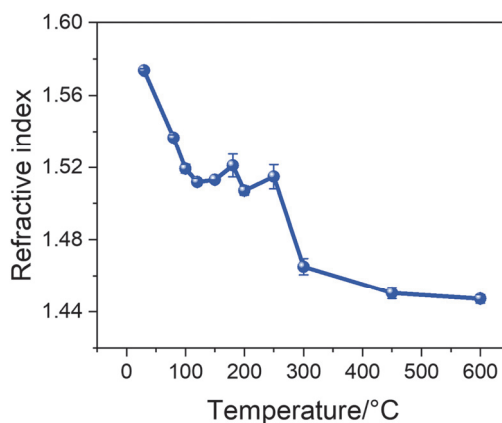


图8 不同温度转化样品的折光指数

Figure 8 Refractive index of samples converted at different temperatures

表1 PHPS 转化和其它沉积方式得到的氧化硅的折光指数对比

Table 1 Comparison between refractive index of silica prepared by PHPS conversion and other deposition methods

制备方法	折光指数 ^a	参考文献
热氧化	1.45~1.46	[56]
离子束溅射	1.47	[57]
化学气相沉积	1.45~1.46	[58]
PHPS 转化法	1.447	本工作

^a 630 nm 处测得的折光指数。

2.3.2 力学性能

样品的力学性能采用纳米压痕技术表征,为了消除基底效应,采用厚度为 900 nm 的样品测试。从图 9 可以看出,样品硬度(Hardness, *H*)和模量(Modulus, *E*)随转化温度的升高而增加。转化温度低于 150 °C 所得各样品转化程度低,AFM 模量分布图中高模量相少,因此 *H* 和 *E* 均较低,并随温度升高变化不大。温度高于 180 °C 时,PHPS 氧化程度增大,体系中氧化硅相增加,*H* 和 *E* 开始

升高. 温度高于 250 °C 时, 氧化硅相成为连续相, H 和 E 进一步升高. 样品 H450、H600 以氧化硅相为主, 其氧化硅环在高温的作用下通过扩环反应发生重排, 得到稳定、大的氧化硅环; 形成的氧化硅网络更加致密、缺陷少, 力学性能进一步提高^[59]. H600 的 H 和 E 分别为 9.7 GPa 和 80.9 GPa, 与无定形氧化硅($H=8.6\sim9.8$ GPa, $E=72.5$ GPa)的力学性能相当^[51].

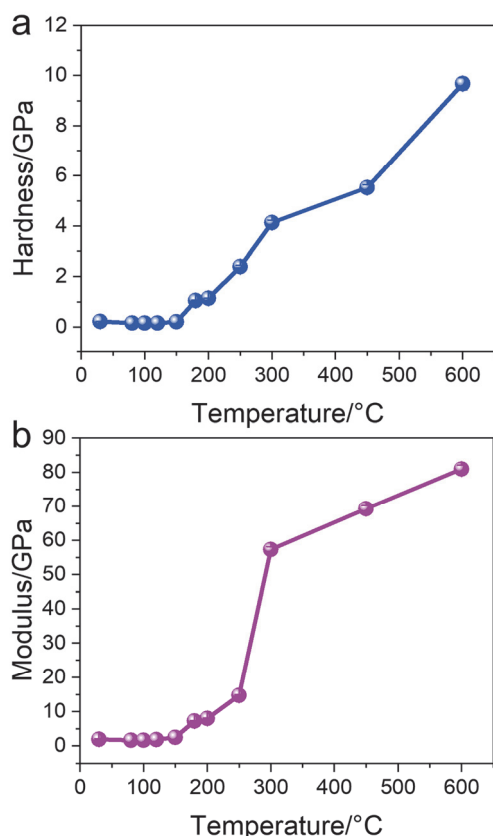


图9 样品力学性能随温度的变化: (a)硬度和(b)模量
Figure 9 Mechanical properties of samples as a function of temperature: (a) hardness and (b) modulus

3 结论

本工作研究了 PHPS 向氧化硅的转化过程, 系统考察了温度对化学组成、微观结构和基本性能的影响. 当转化温度低于 180 °C 时, PHPS 的转化以 Si—H 和 Si—N 的水解缩合反应为主, 转化程度较低, 形成的是氧化硅为分散相、PHPS 为连续相的海岛结构. 此时样品的折光指数较高、模量和硬度较低. 转化温度在 180~300 °C 区间内, PHPS 的转化以 Si—H 和 Si—N 的氧化反应为主, 氧化硅相逐渐生长, 形成双连续的相结构, 且在温度高于 200 °C 时发生相反转, 氧化硅相成为连续相, 样品的力学性能显著增加. 转化温度在 300~600 °C 区间时, 氧化硅网络骨架基本形成, 在高温的作用下进一步致密化. 600 °C 热转化的样品折光指数为 1.447, 硬度和模量分别为 9.7 GPa 和 80.9 GPa.

4 实验部分

4.1 样品的制备

为了方便研究, 我们将 PHPS 旋涂在硅片上, 在不同温度下加热得到转化后样品. 具体步骤为: 在浓度为 20%(质量分数)的 PHPS 正丁醚溶液中加入 0.3%(质量分数)的催化剂 N,N 二甲基乙醇胺(相对于 PHPS 量), 混合均匀. 以单晶硅片(100)为基底, 取配制好的溶液进行旋涂, 2000 r/min 旋涂 60 s, 室温环境挥发溶剂 30 min, 将样品置于烘箱(80、100、120、150、180、200 和 250 °C)或马弗炉(300、450 和 600 °C)中在设定温度保持 2 h, 根据转化温度不同, 所制备样品分别命名为 H80、H100、H120、H150、H180、H200、H250、H300、H450 和 H600.

4.2 结构与性能表征

材料的化学组成采用 FT-IR 和 XPS 表征. FT-IR 采用红外光谱分析仪(Bruker TENSOR-27)测定, 在单晶硅上涂膜制备待测样品, 并以单晶硅片为参考物, 测试范围为 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 64 次. 样品表面元素组成采用 XPS(ESCALab 250Xi, Thermo VG)测定, 使用 200 W 单色化的 Al K α X 射线源激发, 污染的碳氢化合物 C 1s 的结合能 284.8 eV 作为校准电荷的参考位置.

样品表面形貌和粗糙度采用 AFM(Multimode 8, Bruker)轻敲模式测定, 扫描范围为 $3\text{ }\mu\text{m}\times3\text{ }\mu\text{m}$. 样品表面模量分布采用 AFM 的峰值力模式测得, 使用 NCHV-A 和 TAP525A 型号的探针进行测试. 测量范围为 $1\text{ }\mu\text{m}\times1\text{ }\mu\text{m}$. 测量样品前, 使用标准力学样品对探针针尖进行标定. 样品厚度方向的组成采用扫描电子显微镜(S4800, Hitachi)配备的 EDS 分析.

样品厚度和折光指数采用椭圆偏振仪(M-2000 V, J. A. Woollam)测得, 柯西模型拟合数据. 样品力学性能采用纳米压痕(G200, Agilent)的连续刚度模式测定, 压头为 Berkovich 金刚石. 压入深度为 200 nm, 提取 100~120 nm 深度的数据并基于 Oliver-Pharr 方法^[60]计算得到硬度和模量.

References

- [1] Khodakarami, S.; Zhao, H.; Rabbi, K. F.; Miljkovic, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 4519.
- [2] Wu, Y. P.; Lei, X. Y.; Lu, Y. M.; Chen, H. N. *CIESC Journal* **2021**, 72, 21 (in Chinese). (吴延鹏, 雷晓宇, 陆禹名, 陈卉妮, 化工学报, **2021**, 72, 21.)
- [3] Guo, J. Y.; Zhao, Y. M.; Li, W. J.; Yang, J. Y.; Wang, R. J.; Su, L. J. *Mater. Rep.* **2021**, 35, 90 (in Chinese). (郭建业, 赵英民, 李文静, 杨洁颖, 王瑞杰, 苏力军, 材料导报, **2021**, 35, 90.)
- [4] He, T.; Yang, X. F.; Chen, Y. Z.; Tong, Z. H.; Wu, L. Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 41 (in Chinese). (何通, 杨晓峰, 陈玉哲, 佟振合, 吴骊珠, 化学学报, **2019**, 77, 41.)
- [5] Wang, K. K.; He, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 807 (in Chinese). (王凯凯, 贺军辉, 化学学报, **2018**, 76, 807.)
- [6] Guo, S.; Wang, Z.; Xu, Z.; Wang, S.; Wu, K.; Chen, S.; Zhang, Z.; Xu, C.; Qiu, W.; Li, L. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, 28, 2143.
- [7] Wang, X.; Tan, L. L.; Yang, Y. W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 303 (in Chinese). (王鑫, 谭丽丽, 杨英威, 化学学报, **2016**, 74, 303.)
- [8] Liu, D. L.; Lu, D. F.; Zhao, Q.; Chen, C.; Qi, Z. M. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 41 (in Chinese). (刘德龙, 遼丹凤, 赵乔, 陈晨,

- 祁志美, 化学学报, **2015**, 73, 41.)
- [9] Ji, Y. J.; Zhang, B.; Zhang, K.; Xu, L.; Peng, H. G.; Wu, P. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 371 (in Chinese). (纪永军, 张斌, 张坤, 徐乐, 彭洪根, 吴鹏, 化学学报, **2013**, 71, 371.)
- [10] Huang, Z. Y.; Zhang, L.; Liang, G. C. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 235 (in Chinese). (黄紫洋, 张岚, 梁广超, 化学学报, **2012**, 70, 235.)
- [11] Borisova, D.; Möhwald, H.; Shchukin, D. G. *ACS Nano* **2011**, 5, 1939.
- [12] Xu, L. G.; Li, X. Y.; He, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2648 (in Chinese). (许利刚, 李晓禹, 贺军辉, 化学学报, **2011**, 69, 2648.)
- [13] Mattox, D. M. *Met. Finish.* **2000**, 98, 410.
- [14] Reichelt, X.; Jiang, X. *Thin Solid Films* **1990**, 191, 91.
- [15] Böke, F.; Giner, I.; Keller, A.; Grundmeier, G.; Fischer, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 17805.
- [16] Mathur, S.; Shen, H.; Altmayer, J. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2007**, 15, 16.
- [17] Jen, S.-H.; Bertrand, J. A.; George, S. M. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 084305.
- [18] George, S. M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 111.
- [19] Zhao, R. T.; Han, T. H.; Sun, D. Y.; Shan, D.; Liu, Z. P.; Liang, F. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 954 (in Chinese). (赵若彤, 韩天昊, 孙大吟, 山丹, 刘正平, 梁福鑫, 化学学报, **2020**, 78, 954.)
- [20] Xiong, B. T.; Zhu, Z. Y.; Wang, C. R.; Chen, B. X.; Luo, J. Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 443 (in Chinese). (熊必涛, 朱志艳, 王长荣, 陈宝信, 骆钧炎, 化学学报, **2013**, 71, 443.)
- [21] Wang, X. W.; Wei, Q.; Hong, Z. F.; Li, Q. Y.; Nie, Z. R. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2529 (in Chinese). (王学伟, 韦奇, 洪志发, 李群艳, 聂祚仁, 化学学报, **2012**, 70, 2529.)
- [22] Zhang, Z. B.; Xiao, F. Y.; Luo, Y. M.; Xu, C. H. *Paint. Coat. Ind.* **2013**, 43, 74 (in Chinese). (张宗波, 肖凤艳, 罗永明, 徐彩虹, 涂料工业, **2013**, 43, 74.)
- [23] Zhang, Z. B.; Xiao, F. Y.; Luo, Y. M.; Xu, C. H. *Fine and Specialty Chemicals* **2013**, 21, 25 (in Chinese). (张宗波, 肖凤艳, 罗永明, 徐彩虹, 精细与专用化学品, **2013**, 21, 25.)
- [24] Kozuka, H.; Nakajima, K.; Uchiyama, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8329.
- [25] Li, P.; Wang, D.; Zhang, Z.; Guo, Y.; Jiang, L.; Xu, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 56186.
- [26] Wang, Z.; Guo, S.; Liang, Q.; Dong, H.; Li, L.; Zhang, Z.; Xing, F.; Hu, W. *Sci. China Mater.* **2018**, 61, 1237.
- [27] Wang, D.; Zhang, Z. B.; Wang, X. F.; Xue, J. X.; Xu, C. H. *Micronanoelectron. Technol.* **2017**, 54, 514 (in Chinese). (王丹, 张宗波, 王晓峰, 薛锦馨, 徐彩虹, 微纳电子技术, **2017**, 54, 514.)
- [28] Seul, H. J.; Kim, H. G.; Park, M. Y.; Jeong, J. K. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 10486.
- [29] Jeong, Y.; Pearson, C.; Kim, H. G.; Park, M. Y.; Kim, H.; Do, L. M.; Petty, M. C. *RSC Adv.* **2015**, 5, 36083.
- [30] Channa, I. A.; Distler, A.; Zaiser, M.; Brabec, C. J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1900598.
- [31] Sun, L.; Uemura, K.; Takahashi, T.; Yoshida, T.; Suzuri, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 43425.
- [32] Zhang, Z. B.; Wang, D.; Xu, C. H. *Paint. Coat. Ind.* **2016**, 46, 82. (in Chinese). (张宗波, 王丹, 徐彩虹, 涂料工业, **2016**, 46, 82.)
- [33] Morlier, A.; Cros, S.; Garandet, J.-P.; Alberola, N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 115, 93.
- [34] Matsuo, H.; Yamada, K. *Convertech.* **1995**, 23, 25.
- [35] Kamiya, K.; Tange, T.; Hashimoto, T.; Nasu, H.; Shimizu, Y. *Res. Rep. Fac. Eng.* **2001**, 26, 23.
- [36] Bauer, F.; Decker, U.; Dierdorf, A.; Ernst, H.; Heller, R.; Liebe, H.; Mehnert, R. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 53, 183.
- [37] Ohishi, T. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 330, 248.
- [38] Kozuka, H.; Fujita, M.; Tamoto, S. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 48, 148.
- [39] Kubo, T.; Kozuka, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 517.
- [40] Kubo, T.; Tadaoka, E.; Kozuka, H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 31, 257.
- [41] Kubo, T.; Tadaoka, E.; Kozuka, H. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 635.
- [42] Tanaka, T.; Hanaoka, K.; Yamaguchi, M.; Shindo, T.; Kunzelmann, K.-H.; Teranaka, T. *Dent. Mater. J.* **2011**, 30, 170.
- [43] Seifert, M.; Motz, G. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36, 3601.
- [44] Je, S. Y.; Son, B. G.; Kim, H. G.; Park, M. Y.; Do, L. M.; Choi, R.; Jeong, J. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 18693.
- [45] Lebrun, J. J.; Porte, H. *US* 4,689,252, **1987**.
- [46] Nakajima, K.; Uchiyama, H.; Kitano, T.; Kozuka, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, 96, 2806.
- [47] Zhang, Z.; Shao, Z.; Luo, Y.; An, P.; Zhang, M.; Xu, C. *Polym. Int.* **2015**, 64, 971.
- [48] Dargère, N.; Bounor-Legaré, V.; Boisson, F.; Cassagnau, P.; Martin, G.; Sonntag, P.; Garois, N. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 62, 389.
- [49] Morlier, A.; Cros, S.; Garandet, J.-P.; Alberola, N. *Thin Solid Films* **2012**, 524, 62.
- [50] Awazu, K.; Kawazoe, H. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 6243.
- [51] Günthner, M.; Wang, K.; Bordia, R. K.; Motz, G. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 1883.
- [52] Blankenburg, L.; Schrödner, M. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, 275, 193.
- [53] Miller, K. S.; Krochta, J. M. *Trends Food Sci. Technol.* **1997**, 8, 228.
- [54] Nikitin, T.; Velagapudi, R.; Sainio, J.; Lahtinen, J.; Räsänen, M.; Novikov, S.; Khriachtchev, L. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112, 094316.
- [55] Jung, S.-H.; Lee, J.-S.; Oh, J.-H.; Moon, S.-W.; Kim, S.-D. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, 49, 111505.
- [56] Guo, C. L. *M.S. Thesis*, Zhejiang University, Hangzhou, **2014** (in Chinese). (郭春林, 硕士论文, 浙江大学, 杭州, **2014**.)
- [57] Jiang, Y. G.; Wang, L. S.; Liu, H. S.; Liu, D. D.; Jiang, C. H.; Yang, Y. P.; Ji, Y. Q. *Infrared and Laser Engineering* **2014**, 43, 3334 (in Chinese). (姜玉刚, 王利栓, 刘华松, 刘丹丹, 姜承慧, 羊亚平, 季一勤, 红外与激光工程, **2014**, 43, 3334.)
- [58] Li, P. *M.S. Thesis*, Xi'an Technological University, Xi'an, **2015** (in Chinese). (李鹏, 硕士论文, 西安工业大学, 西安, **2015**.)
- [59] Chowdhury, S. C.; Haque, B. Z.; Gillespie, J. W. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 10139.
- [60] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 1564.

(Cheng, B.)