

文章编号: 1007-2780(2013)04-0510-06

含链端烯基负性液晶单体的合成及其性能研究

员国良^{1,2}, 郑成武¹, 华瑞茂^{1,2,3}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: yungl@slichem.com;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;

3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘 要: 链端烯基液晶化合物由于具有较好的与其他液晶的互溶性、较低的黏度(尤其是较低的旋转黏度 γ_1), 已经应用于 TN、STN、TFT 等多种类型的液晶混合物中, 但其合成难度较大。文中讨论了含链烯基及苯环侧向氟取代的介电各向异性为负性的液晶单体的合成方法, 该方法主要采用氯丙烯格氏试剂和含不同取代基的苄氯偶联反应引入链烯基, 具有成本低、合成路线短等优点。测试了合成液晶化合物的熔点、清亮点、双折射、介电各向异性等液晶参数, 并对其结构和性能之间的关系进行了分析讨论。

关 键 词: 液晶; 负性液晶; 含氟液晶; 链端烯基

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0510

Preparation and Characteristics of Terminal Alkeny-Bearing Lateral Fluoro-Benzene Negative Liquid Crystals

YUN Guo-liang^{1,2}, ZHENG Cheng-wu², HUA Rui-mao^{1,2,3}

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China, E-mail: yungl@slichem.com;

2. Hebei Flat Display Materials Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050091, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Terminal alkeny-bearing liquid crystal compounds has been used in TN, STN, TFT and many other kinds of types of liquid crystal mixture, due to its advantages of solubility with other liquid crystals, low viscosity (especially low rotary viscosity γ_1), but its synthetic difficulty is greater. This paper reports a modified synthetic method for the synthesis of terminal alkeny-bearing, lateral fluoro-benzene negative liquid crystals via the cross-coupling reactions of allyl chloride grignard reagent with substituted benzyl chlorides, which has high yields and low-cost. The liquid crystal characteristics of the prepared compounds are also investigated.

Key words: liquid crystals; negative liquid crystal; fluorinated liquid crystal; terminal alkenyl-bearing liquid crystal

1 引 言

液晶显示具有明显的优点, 如驱动电压低、功耗微小、可靠性高、显示信息量大、彩色显示、无闪

烁、可以实现大面积平板显示等。随着新型液晶单体的开发和液晶显示技术的发展, 液晶显示从 TN、STN 的黑白小尺寸发展到目前的 TN-TFT、VA-TFT、IPS-TFT、PDLC 等彩色中、大尺寸。

收稿日期: 2013-01-22; 修订日期: 2013-03-15

基金项目: 电子信息产业发展基金(No. 13211202D)

作者简介: 员国良(1970—), 男, 河北阳原人, 高级工程师, 从事液晶材料的研发工作。

中、大尺寸的液晶显示方式主要有光学补偿弯曲模式(OCB)、共面转变液晶显示(IPS)、垂直取向模式(VA)、轴对称微结构液晶显示(ASM)、多畴扭曲液晶显示等^[1]。

共面转变液晶显示(IPS)所用液晶材料的介电各向异性($\Delta\epsilon$)既可以是正性的,也可以是负性的。由于IPS模式显示屏具有较宽的视角、较快的响应速度近年来发展很快。

垂直取向模式(VA)所有液晶分子在零场时和玻璃基板方向垂直,与垂直入射光线平行。当偏振片正交时,会显示良好的暗态,所以该类器件有良好的对比度,用到液晶的介电各向异性($\Delta\epsilon$)是负性的。液晶的光学各向异性(Δn)、液晶盒的厚度(d)、入射光的波长(λ)几乎影响不到对比度。垂直取向模式(VA)的响应时间比扭曲型器件要短得多,约为一半左右。在外加电压影响下,VA器件主要产生的是液晶分子的弯曲形变,ECB(电控双折射型液晶显示)产生的是液晶分子的展曲形变,而扭曲显示产生的是液晶分子的扭曲形变,其响应时间也分别与弯曲、展曲、扭曲弹性常数成反比,由于大部分的液晶在通常的情况下液晶的弯曲弹性常数(K_{33})大于展曲弹性常数(K_{11}),展曲弹性常数又大于扭曲弹性常数(K_{22}),这也是VA器件响应时间较快的原因之一,人们对负性液晶材料进行了大量的研究,发明了一批具有低黏度、高负介电、化学性能稳定的液晶单体。

与饱和烷基相比,链烯基对液晶的N-I相变(向列相N与各向同性I之间的相变)温度影响较大,链烯基的双键位于奇数位置时,液晶化合物具有较高的清亮点和弹性常数,位于偶数位置时则相反;此外,引入链烯基还可以降低黏度(尤其是旋转黏度),而且黏度随温度的变化率低;同时链烯基的双键位置对 K_{33}/K_{11} 的值影响较大,双键在奇数位置时 K_{33}/K_{11} 的值较大。实践证明这类液晶单体可应用于中高档混合液晶中,如快速响应的TN-LCD、高占空比STN-LCD和TFT-LCD^[2]。

本文设计了具有成本低、收率高以及工艺实用性强的合成含链端烯基的负性液晶单体的方法。报道3个同侧含二氟取代苯环以及含末端丁烯取代的负性三环体系液晶单体的合成(化合物A:C和C'环为环己基,C''环为同侧二氟取代的苯

环;化合物B:C和C''环为苯环,C'为同侧二氟取代的苯环;化合物C:C为环己基,C'为同侧二氟取代的苯环,C''环为苯环),并研究它们的双折射、介电各向异性、K-N(晶体K与向列相N之间的相变温度)、N-I等光电性质及其与分子结构之间的关系。

2 实 验

2.1 主要仪器与试剂

所用试剂丁基锂、硼氢化钾、二氯亚砷、氯丙烯、镁、邻二氟苯为市售试剂,丙基环己基环己酮、4-氯甲基-2',3'-二氟-4''-丙基-1,1',4',1''-三联苯、4'-氯甲基-2,3-二氟-4-(4-丙基环己基)-1,1'-联苯为本公司自产。

测试仪器主要有DSC822e型差热分析扫描仪(瑞士Mettler-Toledo公司)、HP6820型气相色谱仪(美国Agilent公司)、HP5890-5972型气质谱联用仪(GC-MS)(美国Agilent公司)、2WJ型阿贝折射仪(上海)、HP-4284A型电容电抗测试仪。

具体合成化合物的结构通式如图1所示。

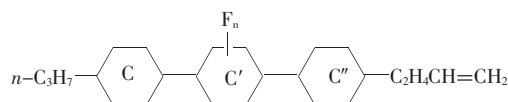


图1 合成化合物的结构通式

Fig. 1 Compound structure general formula

六元环C、C'、C''：苯环或环己烷； F_n ：只在一个苯环上,且 $n=2$ 。

2.2 (反,反)-4-[4-(3-丁烯基)-2,3-二氟苯]-4'-正丙基-1,1'-双环己烷(化合物A)的合成

2.2.1 合成路线

化合物A的合成路线如图2所示。以邻二氟苯为原料,经低温下单锂代、与4-(4'-正丙基环己基)环己酮进行加成反应后脱水得到化合物A-1;A-1加氢后分离出环己基为反式构型的化合物A-2;化合物A-2在低温下进行锂代,并与二甲基甲酰胺反应、水解后得到醛化合物A-3;A-3经硼氢化钾还原得到化合物A-4;A-4进行氯代生成化合物A-5;A-5与氯丙烯格式试剂偶联反应得到目标化合物A。该方法具有产物纯度高、成本低等优点。

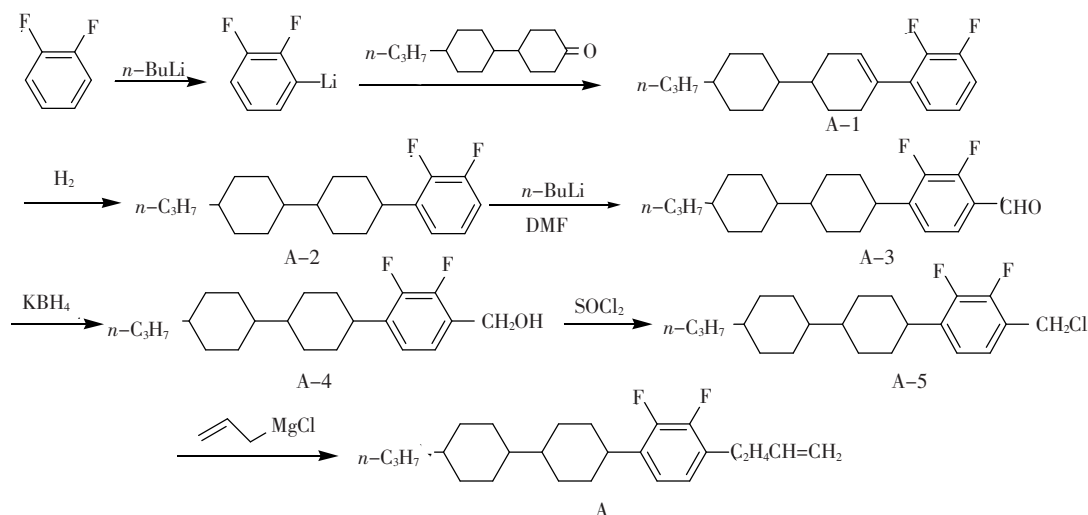


图 2 化合物 A 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of compound A

2.2.2 (反)-4-(2,3-二氟苯基)-4'-正丙基-1,1'-双环己基-3-烯的合成(化合物 A-1)

在 250 mL 三口瓶中加入 11.4 g (0.1 mol) 的邻二氟苯、50 mL 的四氢呋喃,并安装低温温度计、气球、滴液漏斗。反应容器用氮气置换空气,将反应液的温度降至 -60°C 后滴加 0.11 mol 的丁基锂溶液(2.5 mol/L, 44 mL),滴加过程控温在 $-60\sim-50^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后在此温度下搅拌 1.0 h,然后再滴加 22.2 g 4-(4'-正丙基环己基)环己酮的四氢呋喃(50 mL)溶液,滴加过程控温在 $-60\sim-50^{\circ}\text{C}$,然后让反应液自然升温至室温。将反应液在搅拌下倒入盛有 100 g 冰水与 10 mL 盐酸的烧杯中,分液,水相用甲苯提取两次(50 mL $\times$ 2),合并的有机相用水洗至 pH 值呈中性。有机相转入三口瓶中,加入 1 g 的对甲苯磺酸后搅拌下进行蒸除低沸点溶剂,蒸至反应液温度达到 105°C 时发生脱水反应,4 h 后脱水反应结束。减压下进一步蒸除液体物质,残留物用 100 mL 石油醚重结晶 2 次,得到 22.3 g 的白色晶体化合物 A-1,产率为 70%;GC 纯度为 99.1%。

2.2.3 (反、反)-4-(2,3-二氟苯基)-4'-正丙基-1,1'-双环己基-3-烯的合成(化合物 A-2)

在 500 mL 瓶中加入 22.3 g 的化合物 A-1、50 mL 的甲苯、50 mL 的乙醇、6 g 的拉尼镍,常压下加氢 6 h 吸氢至理论量。滤除催化剂后减压蒸除溶剂,残留物用乙醇重结晶 3 次,得到 10.7 g 的白色晶体化合物 A-2,产率为 48%;GC 纯度为

99.0%。

2.2.4 (反、反)-2,3-二氟-4-(4'-正丙基-1,1'-双环己基-4-)-苯甲醛的合成(化合物 A-3)

在 250 mL 的三口瓶中加入 10.7 g 的化合物 A-2,50 mL 的四氢呋喃,通氮气置换空气后降温至 -60°C ,然后滴加丁基锂溶液(0.037 mol, 2.5 mol/L, 15 mL),滴加完毕后在 $-60\sim-50^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h。然后滴加 2.9 g (0.04 mol) 的 DMF,反应放热,滴加过程控温在 $-75\sim-65^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后在 -65°C 下保持反应 1 h,然后自然升温至 -50°C ,倒入盛有 6 mL HCl 和 100 mL 水的烧杯中水解 10 min,然后加入 100 mL 的二氯甲烷,搅拌,静置,分液。水相用 50 mL 的二氯甲烷提取,合并的有机相用水洗至中性,然后蒸除溶剂,得到 11.0 g 的化合物 A-3,产率为 94.6%;GC 纯度为 96.2%。

2.2.5 (反、反)-2,3-二氟-4-(4'-正丙基-1,1'-双环己基-4-)-苯甲醇的合成(化合物 A-4)

在 250 mL 的三口瓶中加入 11 g 的化合物 A-3,100 mL 的四氢呋喃,室温搅拌固体溶解后滴加 1.7 g 的 KBH_4 水溶液(10 mL),反应放热,控温在 30°C 以下。滴加完毕后,在室温下继续搅拌 6 h,然后将反应液慢慢倒入盛有 2 mL 浓盐酸和 100 mL 水的烧杯中,水解过量的 KBH_4 。水相用乙酸乙酯提取二次(50 mL $\times$ 2),合并的有机相用水洗至中性,并用无水硫酸钠干燥。减压下蒸除溶剂后得到 10.5 g 的化合物 A-4,产率为 95%;GC 纯度为 95.6%。

2.2.6 (反,反)-4-(4-氯甲基-2,3-二氟苯)-4'-正丙基-1,1'-双环己烷的合成(化合物 A-5)

在 250 mL 的三口瓶中加入 10.5 g 的化合物 A-4, 50 mL 的甲苯, 4.2 g 的二氯亚砷, 2 滴 DMF 缓慢加热至 50 °C, 在此温度下反应 5 h。然后减压下蒸除溶剂及过量的二氯亚砷, 残留物用 20 mL 无水乙醇、20 mL 石油醚重结晶, 得到 8.5 g 的化合物 A-5, 产率为 77%; GC 纯度为 98.6%

2.2.7 (反,反)-4-[4-(3-丁烯基)-2,3-二氟苯]-4'-正丙基-1,1'-双环己烷(化合物 A)的合成

在 250 mL 的三口瓶中加入 2.4 g 的新制镁屑, 加入 30 mL 的四氢呋喃, 通氮气置换空气后滴加少量的烯丙基氯引发反应。反应引发后降温至 0 °C 以下, 滴加其余的 6.1 g 的烯丙基氯的四氢呋喃溶液(20 mL)。滴加完毕后再反应 2 h, 得到烯丙基氯格氏试剂备用。

在另一个 250 mL 的三口瓶中加入 8.5 g 的化合物 A-5, 20 mL 的四氢呋喃, 然后加热至回流, 并滴加上述制备的格氏试剂, 滴加完毕后反应

液回流反应 6 h。然后将反应液倒入盛有 10 mL 盐酸与 50 mL 水的烧杯中, 搅拌、分液, 水相用甲苯提取二次(20 mL×2), 合并有机相用水洗至中性, 蒸除溶剂后残留物用少量石油醚溶解, 过硅胶柱除去少量的不溶物(苄氯自偶联副产物), 所得粗产品再用 20 mL 无水乙醇、20 mL 石油醚重结晶得到 7.4 g 的白色晶体最终产物 A, 产率为 89.1%; GC 纯度为 99.9%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$: 0.85~1.66 (m, 26H, R), 2.31~2.38 (m, 2H, CH_2), 2.68~2.81 (m, 3H, R), 4.97~5.07 (m, 2H, CH_2), 5.77~5.91 (m, 1H, CH), 6.82~6.89 (m, 2H, 2Harom)。

MS: m/z (%) 374 (M^+ 54), 333 (100), 181 (20), 153 (23), 140 (17), 127 (58)。

2.3 4-(3-丁烯基)-2',3'-二氟-4''-正丙基-1,1',4',1''-三联苯(化合物 B)的合成

化合物 B 的合成路线如图 3 所示。

(1) 烯丙基氯格氏试剂的制备参考 1.2.6 中的叙述方法;

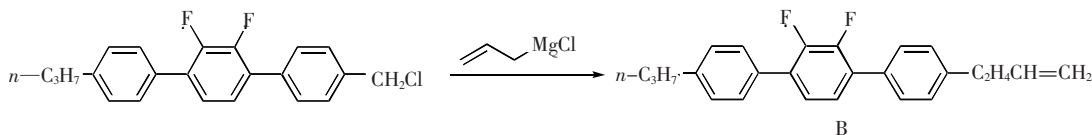


图3 化合物 B 的合成

Fig. 3 Synthesis of compound B

(2) 在 250 mL 的三口瓶中加入 7.1 g 的 4-氯甲基-2',3'-二氟-4''-正丙基-1,1',4',1''-三联苯和 20 mL 的四氢呋喃, 然后加热至回流再滴加 0.1 mol 的烯丙基氯格氏试剂, 滴加完毕反应液回流反应 2 h。然后将反应液倒入盛有 10 mL 盐酸与 50 mL 水的烧杯中, 搅拌、分液, 水相用甲苯提取二次(20 mL×2), 合并的有机相用水洗至中性, 蒸除溶剂后, 残留物用 140 mL 的 90~120 石油醚溶解后过硅胶柱纯化, 20 mL 无水乙醇、20 mL 石油醚重结晶得到 5.9 g 的白色晶体化合物 B, 产率为 82%; GC 纯度为 99.7%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$: 0.994 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.64~1.76 (m, 2H, CH_2), 2.40~2.47 (m, 2H, CH_2), 2.65 (t, $J = 13$ Hz, 2H, CH_2), 2.75~2.80 (t, $J = 13$ Hz, 2H, CH_2), 5.00~5.12 (m, 2H, CH_2), 5.84~5.97 (m, 1H, CH), 7.24~7.53 (m, 10Harom)。

MS: m/z (%), 362 (M^+ 41), 333 (12), 321 (100), 292 (29), 146 (9)。

2.4 (反)-4-(4-正丙基环己基)-2,3-二氟-4'-(3-丁烯基)-联苯(化合物 C)的合成

化合物 C 的合成路线如图 4 所示。

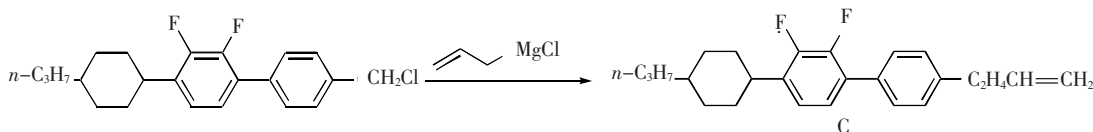


图4 化合物 C 的合成

Fig. 4 Synthesis of compound C

化合物 C 的合成方法和过程参考化合物 B 的合成。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS): 0.82 ~ 1.57 (m, 12H, R), 1.88 ~ 1.92 (m, 4H, R), 2.40 ~ 2.45 (m, 2H, CH_2), 2.74 ~ 2.92 (m, 3H, R), 5.00 ~ 5.11 (m, 2H, CH_2), 5.83 ~ 5.96 (m, 1H, CH), 6.98 ~ 7.59 (m, 6H, 6Harom)。

MS: m/z (%) 368 (M^+ 28), 327 (100), 257 (5), 229 (7), 216 (8)

3 结果与讨论

3.1 关键合成步骤的分析

在化合物 A 的合成中,引入末端丁烯基是一个关键的反应步骤,在报道的论文中一般是 Wittig 反应。取代的苯甲醛经过多步 Wittig 反应也可得到丁烯,但 Wittig 反应副反应多,收率低。本论文的反应路线具有步骤少,产率较高的特点,有利于大量生产。

化合物 B、C 的合成我们也尝试了用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 Pd/C 为催化剂催化 4-(3-丁烯基)溴苯与 4-取代-2, 3-二氟苯硼酸的 Suzuki 交叉偶联反应,希望得到目标产物。但发现在反应条件下

反应物 4-(3-丁烯基)溴苯的双键或产物的双键会部分发生位移,导致同分异构体的生成,使得目标产物的分离和纯化变得非常困难。

因此,本工作采用氯丙烯格氏试剂和 4-取代-2,3-二氟苄氯的偶联反应引入烯基的方法不仅具有收率高,产品易纯化特点,而且合成工艺简单,成本低廉。

3.2 合成新化合物的液晶性能参数测试

将合成的 3 种化合物以 10% 的质量分数加入到 SL 母体液晶中,测试所得混合液晶电矢量分别平行(n_e)、垂直(n_o)于液晶分子的光轴折射率(25 $^{\circ}\text{C}$, 589 nm),再计算光学各向异性(Δn) ($\Delta n = n_e - n_o$);测试外加电场分别与液晶分子长轴平行($\epsilon_{//}$)、垂直($\epsilon_{\perp}$)的介电常数(25 $^{\circ}\text{C}$, 1 kHz),计算介电各向异性($\Delta\epsilon$) ($\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$),以及化合物的相变 DSC 测试升温速度为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气保护。

3 种化合物的性能参数以与其在混合物中的浓度呈线性关系计算得出。

如表 1 所示,合成的 3 种化合物都具有液晶相。

从表 1 可以看出化合物 A 具有明显宽的液

表 1 化合物的液晶性能参数

Table 1 Performance characteristics of liquid crystals

单体	相变温度/ $^{\circ}\text{C}$	n_o	n_e	Δn	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{//}$	$\Delta\epsilon$
A	K 33.2 S 96.2 N 149.2 I	1.48	1.58	0.10	2.89	4.93	-2.04
B	K 71.8 N 132.8 I	1.52	1.77	0.25	3.29	4.63	-1.34
C	K 42.5 N 133.4 I	1.50	1.67	0.17	3.39	5.63	-2.24

晶相,大于 110 $^{\circ}\text{C}$,这对于调配混合液晶是很有价值的,也是由于两个环己烷的存在,容易形成层状堆积而出现近晶相。而三联苯化合物 B 的液晶相较窄。

由于化合物 B 的三联苯结构具有较大的共轭效应,其 Δn 值最大,化合物 A 的双环己烷结构共轭效应最小,其 Δn 值也最小。

A、B、C 三类具有 3-丁烯结构的液晶化合物一般具有较小的熔化焓,表明其固态分子中内晶格力较弱,具有良好的与其他液晶的互溶性及低的黏度,有利于改善液晶混合物的低温性能,适用

于多路驱动^[3-4]。

4 结 论

报道了采用氯丙烯格氏试剂和含不同取代基苄氯的偶联反应引入 3-丁烯基链的合成方法,该方法具有收率高,反应路线短等优点,具有实用价值。

本文合成的 3 种含 3-丁烯基链及苯环侧向氟取代的负性液晶单体通过调节结构可以得到不同 Δn 和 $\Delta\epsilon$,较宽液晶相的单体,其在 VA、IPS 等显示模式的混合液晶中具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] 王新久. 液晶光学和液晶显示[M]. 第一版. 北京:科学出版社,2006:319-332.
- [2] 高鸿锦,董友梅. 液晶与平板显示技术[M]. 北京:北京邮电大学出版社,2007:67-68.
- [3] 员国良,崔红梅,刘文菊,等. 利用六氯乙烷合成含氯类液晶单体[J]. 液晶与显示,2011,26(4):432-436.
- [4] 张兴,郑成武,李宁,等. 液晶材料与3D显示[J]. 液晶与显示,2012,27(4):448-455.

科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第1版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]日本学术振兴会第142委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. [http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm\(Big5\)](http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm(Big5)).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185.7[P]. 1997-08-09.

(下转 P551)

Int. J. Mod Phys. B, 2010, 24(15):3017-3111.

- [7] Yoo G, Lee H, Kanicki J. Electrical stability of hexagonal a-Si:H TFTs [J]. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 2010, 31(1):53-55.
- [8] Laades A, Blech M, Bähr M, *et al.* Comprehensive investigation of silicon surface passivation by a-Si:H and a-SiN_x:H films [J]. *Phys. Status Solidi C*, 2011, 8(3):763-766.
- [9] 胡宇飞, 孙剑, 钟伯强, 等. 薄膜晶体管 a-Si:H/a-SiN_x 界面研究 [J]. *无机材料学报*, 1996, 11(1):183-187.
- [10] 张化福, 袁玉珍, 臧永丽, 等. P-Si TFT 栅绝缘层用 SiN_x 薄膜界面特性的研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(1):35-38.
- [11] Huang J J, Liu C J, Lin H C, *et al.* Influences of low temperature silicon nitride films on the electrical performances of hydrogenated amorphous silicon thin film transistors [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41(24):1-6.

(上接 P515)

例:[12]西安电子科技大学. 光折变自适应光外差探测方法:中国,01128777.2[P/OL]. 2002-03-06[2002-05-28]. <http://211.152.9.47/sipoasp/zljs/hyis-yx-new.asp?recid=01128777.2&leixin=0>.

电子文献:[序号]主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[13]PACS-L: the public-access computer systems forum[EB/OL]. Houston, Tex: University of Houston Libraries, 1989[1995-05-17]. <http://info.lib.edu/pacsl.html>.

例:[14] Online Computer Library Center, Inc. History of OCLC [EB/OL]. [2000-01-08]. <http://www.oclc.org/about/history/default.htm>.

2. 文后参考文献应在正文中引用该文献处进行标注。
3. 关于作者姓名,姓在前,名在后(拉丁文只用缩写);作者 3 人以下应全部列出,4 人以上仅列出前 3 人,其后加“等”(外文加“et al”)。
4. 注意参考文献标注的标点符号、次序,并不得缺项。
5. 参考文献著录不规范的有可能影响文章的录用。

注:文献类型和电子文献载体标志代码:

文献类型和标志代码

文献类型	标志代码	文献类型	标志代码
普通图书	M	报告	R
会议录	C	标准	S
汇编	G	专利	P
报纸	N	数据库	DB
期刊	J	计算机程序	CP
学位论文	D	电子公告	EB

电子文献载体和标志代码

载体类型	标志代码
磁带(magnetic tape)	MT
磁盘(disk)	DK
光盘(CD-ROM)	CD
联机网络(online)	OL