

· 综述 ·

高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的设计与制备及其应用*

张国彦 张纪斌 杨 柏**

(吉林大学 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

摘 要 传统的高折射率聚合物光学材料,可以通过向聚合物中引入一些芳香环,含硫基团以及除氟以外的其他卤素原子来提高聚合物光学材料的折射率,但是就目前的研究现状来看,这类纯聚合物光学材料的折射率一般都低于 1.8. 而将具有高折射率的无机纳米粒子引入到聚合物中,所制备的聚合物-无机纳米光学材料的折射率能够达到 1.8 以上. 而且这类高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料同时具有高分子光学材料和无机材料的双重优点,具有广泛的应用前景. 鉴于当前高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料发展之迅速和其研究与开发的重要性,并结合目前国内外的研究现状,本文就高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的设计、制备方法及其相关应用做一个比较系统的介绍,同时对这类材料在未来研究中所应注意的问题也提出了相应的看法.

关键词 高折射率, 聚合物材料, 无机纳米材料, 光学杂化材料

随着材料科学技术的迅猛发展,光学材料在电子技术,医学成像,交通运输以及国防军工等诸多领域的应用越来越广,引起了人们的广泛关注. 在诸多高性能聚合物光学材料中,高折射率材料具有重要的实际应用价值,被广泛的应用于光学透镜、树脂镜片、光过滤器、发光二极管(LED)封装材料、光波导材料、非线性光学材料、光子晶体以及减反射涂层等领域,成为了人们重点研究的光学材料之一^[1-3].

传统的高折射率光学材料包括有机高分子材料和无机材料两大类. 有机高分子材料具有低密度、抗冲击以及易加工成型等优点,并且能够实现折射率的可调,但是由于受到其本身化学结构的限制,其数值只能通过基团的改变在一个相对较小的范围内(1.30 ~ 1.70)变化. 比如一些常见的传统聚合物材料,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、烯丙基二甘醇酸酯(CR-39)的折射率分别是 1.49, 1.59, 1.58 和 1.50. 对于一些比较特殊的聚合物材料,诸如带有芳香杂环骨架的聚合物($n = 1.70 \sim 2.00$),聚噻

吩($n = 2.12$)以及芳香共轭类的聚合物($n = 2.70$)其折射率虽然都超过了 1.70,但是由于这些聚合物结构中含有大量的共轭结构,芳香环结构以及 π 电子结构,使得这些聚合物具有光散射性质和很高的双折射吸收系数,同时这些含有大量共轭结构的聚合物在可见光区具有强烈的吸收,这些因素均大大限制了这类聚合物光学材料在光学领域的实际应用^[1-3]. 最近,人们通过将一些具有高度极化的 π 电子结构,芳香环,含硫基团,氟以外的其他卤素原子以及金属元素等引入到聚合物的骨架或支链上以达到提高折射率的目的,并取得了一定的研究成果. 在这些分子结构和有机基团中,向聚合物分子结构中引入含硫组分是一种制备高折射率、高阿贝数聚合物特别有效的方法. 近几十年来,关于一些含硫的聚合物以及由其派生出来的系列聚合物有很多,而且这些新型的聚合物均具有较高的折射率(1.65 ~ 1.76)^[4-6]. 但是就目前文献报道的来看,这些有机聚合物的折射率一般都低于 1.80. 而与有机高分子材料相比,无机材料通常具有较高折射率

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-20 收稿,2013-02-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 91123031, 20921003 和 50973039)资助项目.

** 通讯作者, E-mail: byangchem@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12412

(2.00 ~ 5.00) 的优点,但需要指出的是无机材料同时也具有密度高 ($> 2.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、刚性大、加工成型难以及折射率不能连续可调的缺点. 因此制备兼具有机、无机光学材料的优点,改善彼此不足的高折射率光学材料是近几十年来广大科研工作者研究的重点课题之一.

在纳米科学与技术迅猛发展的大背景下,纳米杂化材料应运而生,其快速的发展为制备高折射率光学材料提供了一个新的平台. 科研工作者们将具有高折射率的无机纳米粒子通过物理或化学的方法与有机高分子材料相结合,制备出了新型高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料. 这种纳米光学杂化材料既具有无机材料高折射率与高稳定性特点,同时又兼具了有机高分子材料易加工和抗冲击的特性,而且通过调节无机材料与有机高分子材料之间的比例,可以得到一系列折射率可调的聚合物-无机纳米光学杂化材料. 本文主要从对目标杂化材料的设计、合成方法以及相关应用 3 个方面出发对这种聚合物-无机纳米光学杂化材料的研究现状与进展做一个简要的概述.

Table 1 Refractive index and absorption coefficients at different wavelengths in the visible range for some inorganic materials^[2] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

Material	Refractive index (n)			Absorption coefficient (k)		
	400 nm	500 nm	620 nm	400 nm	500 nm	620 nm
Crystalline Si	5.57	4.30	3.91	0.387	0.073	0.022
Amorphous Si	4.38	4.47	4.23	2.020	0.992	0.461
Ge	4.14	4.34	5.59	2.215	2.384	0.933
GaP	4.20	3.59	3.33	0.275	2.5×10^{-3}	2.8×10^{-7}
InP	4.42	3.82	3.55	1.735	0.511	0.317
PbS	3.62	4.35	4.19	2.015	2.238	1.773
ZnS (sphalerite)	2.50	2.41	2.37	1.46×10^{-5}	4.71×10^{-6}	—
TiO ₂ (rutile)	3.00	2.71	2.59	0.008	—	—

射率的无机纳米粒子引入到有机高分子体系中有望大幅度提高目标聚合物-无机纳米杂化材料的折射率. 根据目前的研究状况,下面将根据选择不同的无机纳米组分就高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的设计与进展加以介绍.

1.1.1 硫族半导体纳米粒子聚合物-无机纳米光学杂化材料

无机的 PbS 半导体在 500 ~ 600 nm 波长下的折射率可以达到 4 以上,因而将其与有机高分子复合,通过调控 PbS 纳米粒子在聚合物相中的含量能够很显著的提高目标材料的折射率. 例如:我们将 PbS 与聚硫代氨基甲酸酯 (PTU) 相结合,制

1 高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的设计及制备方法

1.1 高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的设计

从目前的研究现状来看,将具有高折射率的无机纳米粒子掺杂到有机高分子体系是提高目标杂化材料折射率的最有效方法. 因此选择合适的有机高分子体系和无机纳米粒子是制备高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的前提条件. 根据 Zimmermann 等的研究结果可以发现,纳米杂化材料的折射率和纳米粒子在杂化材料中的体积分数呈线性关系^[7]. 因此在固定了有机高分子的类型之后,主要通过向有机高分子体系中引入高含量的无机纳米组分来提高聚合物-无机纳米光学杂化材料的折射率. 通常引入的无机纳米组分需要有很高的折射率(大于 2.00),而且还要在可见光区域具有很高的光学透明性. 表 1 是几种高折射无机半导体材料在 3 种不同可见光波长下的折射率和吸收系数,从表中可以看出将这些具有高折

备出了折射率在 1.57 ~ 2.05 之间可调的高折射率纳米杂化材料^[8]. Cseri 等将 PbS 与水溶性聚合物相结合,制备出了 PbS-聚合物纳米杂化材料,其折射率在 1.5 ~ 3.9 之间实现可调^[9,10]. 将 PbS 纳米粒子掺杂到聚合物相中,除了掺杂量对材料的折射率有影响外,PbS 纳米粒子的尺寸对目标材料的折射率也存在着较大的影响^[11]. 研究表明,当 PbS 的粒子尺寸小于 25 nm 时,其折射率小于体相的折射率,当尺寸小至 4 nm 时,其折射率下降至 2.3,这主要是因为 PbS 是窄带隙半导体材料,其波尔激子半径较大(29 nm),因而粒子的折射率受量子尺寸的影响比较大. 所以在将 PbS

纳米粒子作为无机材料时,需要考虑量子尺寸效应带来的影响.近年来,考虑到 PbS 这种无机材料的环境污染性,科研工作者们逐渐用其他的硫族纳米粒子来替代 PbS 纳米粒子来制备高折射率聚合物-无机纳米杂化材料.比如 Caseri 等将 FeS 纳米粒子与聚氧乙烯相复合,得到的聚合物-无机纳米杂化材料,其折射率最高达到了 2.8^[12].我们在这方面也做了大量的研究工作,主要以 ZnS 体系为主,通过将 ZnS 纳米粒子掺入到不同的油溶性聚合物(聚硫代氨基甲酸酯和聚氨酯丙烯酸酯等)中,并最终制备了一系列的高折射率聚合物-无机纳米杂化材料^[13-16].

1.1.2 第ⅣA 碳、硅纳米粒子聚合物-无机纳米杂化材料

尽管向有机高分子体系中掺杂硫族半导体纳米粒子所制备的聚合物-无机纳米光学杂化材料的折射率都比较高,但是由于 PbS 的环境污染性以及密度太大($7.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)的原因,当过多的掺杂 PbS 纳米粒子对目标材料的机械性能很不利.而第ⅣA 碳、硅纳米粒子不仅具有较高的折射率,其密度也比较低,并且其本身没有毒性,因此是一种比较理想的无机纳米组分.而且从目前的研究状况来看,将碳、硅纳米粒子掺杂到聚合物中也取得了比较好的结果.比如 Wu 等将碳黑粒子掺杂到聚乙烯醇的体系中,所得杂化材料的折射率在 1.52~1.59 间实现可调;然后又将碳黑粒子掺杂到具有较高折射率的聚酰胺类聚合物相中,当炭黑粒子的含量达到 10 wt% 时其折射率由纯聚合物的 1.71 提高至 1.83,并在这个区间实现可调^[17,18].我们利用一种简便的方法将碳的二维粒子石墨烯纳米粒子掺杂到聚丙烯酰胺体系中,其折射率在 1.52~1.98 间实现了可调,当将这种石墨烯纳米粒子掺杂到聚(丙烯酰胺-苯乙烯)体系中时,其折射率最高可以达到 2.06,如图 1 所示^[19].半导体硅在晶态时具有较高的折射率(在 500 nm 处为 4.29),同时其吸收系数相对于碳以及 PbS 都小很多,密度也比较低,因此可以推测在掺杂少量的情况下,便可得到高折射的聚合物杂化材料.例如 Papadimitrakopoulos 等通过物理的方法将硅纳米粒子掺入到明胶中,所制备的杂化材料其最高可以达到 3.2^[20].需要注意的是,硅纳米粒子在空气中极易被氧化成二氧化硅而影响材料的整体折射率,因此将硅纳米粒子掺入聚合物体系中时,应尽可能防止其表面被氧化成具

有低折射率的二氧化硅.

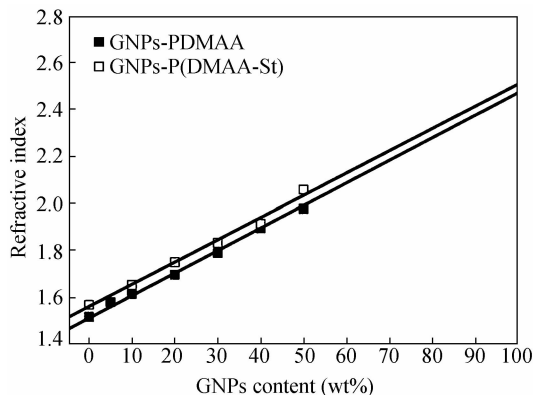


Fig. 1 Refractive index variation of PDMAA and the nanocomposite films with different weight contents of GNPs^[19] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

1.1.3 第ⅣB 的氧化物纳米粒子聚合物-无机纳米光学杂化材料

近年来,将第ⅣB 的无机氧化物纳米粒子(如 TiO_2 , ZrO_2 以及 HfO_2) 引入到聚合物中来制备高折射率的报道比较多. TiO_2 具有成本低、稳定性好、对人体无毒害等优点,是一种应用广泛的无机半导体纳米材料.同时这种无机高能带材料在晶态时的折射率可达 2.9,因而将 TiO_2 作为高折射率无机纳米粒子引入到聚合物中,可制备出稳定性好、抗氧化的高折射率聚合物光学杂化材料.我们先后将 TiO_2 引入到聚硫胺甲酸酯和环氧树脂中,所制备的杂化材料其折射率最高可达 1.88^[21,22]. Chen 等将 TiO_2 引入至六氟聚羟基酰胺体系中,其折射率达到了 1.9 以上,而且所制备的杂化材料具有较好的机械性能(如硬度、柔韧性、模量等),使得其在光学涂层方面具有潜在的应用前景^[23,24]. Liu 等将预先制备好的 TiO_2 纳米粒子掺入钛烷氧化物和环氧树脂中去,通过调变三组分在所得杂化材料中的比例,可以得到折射率高达 1.972 的 TiO_2 -聚合物纳米杂化材料^[25]. HfO_2 作为一种具有宽带隙和高介电常数的陶瓷材料,近来在工业界特别是微电子领域被引起极度的关注,虽然它具有较高的密度,但是由于它具有的高折射性质可以在 193 nm 沉浸平版印刷技术上具有重要的应用价值,使得其成为制备高折率聚合物-无机纳米光学杂化材料的一种理想无机组分. ZrO_2 具有耐高温、耐化学腐蚀、抗氧化、耐磨、热膨胀系数大,比热和导热系数小等特点,是一种理想的高温耐火、高温隔热和高硬度材料,同

时由于 ZrO_2 也具有较高的折射率,也是一种理想的制备高折射率聚合物-无机纳米杂化材料的无机相。例如 Wu 等将 ZrO_2 掺入二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 中,所得杂化材料的折射率随着 ZrO_2 纳米粒子在材料中的含量呈线性增加,并且当 ZrO_2 纳米粒子的含量达到 60 wt% 时,杂化材料在 633 nm 处的折射率为 1.78,如图 2 所示^[26]。

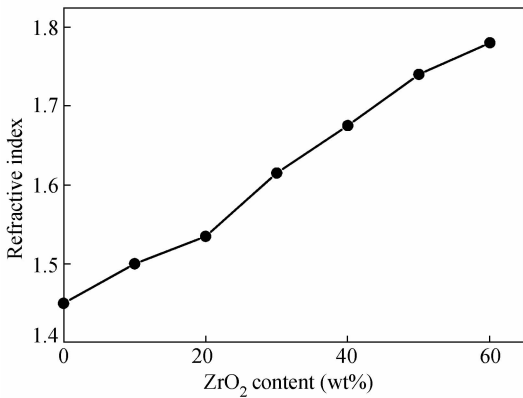


Fig. 2 Refractive indices of TPGDA/ ZrO_2 nanocomposite coatings as a function of ZrO_2 content (Reprinted from Ref. [26]; Copyright (2010), with permission from Elsevier)

1.1.4 其他无机纳米粒子

除了上述主要的无机纳米粒子以外, ZnO ($n = 2.0$ 在 550 nm 处)、 CeO_2 ($n = 2.18$ 在 550 nm 处)、 Ta_2O_5 ($n = 2.1$ 在 550 nm 处)、 Nb_2O_5 ($n = 2.3$ 在 550 nm 处)、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($n = 2.3$ 在 520 nm 处)等在可见光的特定波长下也具有很高的折射率,因此也是制备高折率聚合物-无机纳米光学杂化材料的理想无机组分^[2]。

1.2 高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的制备方法

由于无机纳米粒子高的表面能及其本身的亲水性,使得其很容易在聚合物体系中发生聚集而影响到纳米粒子的特殊性能。因而为了将无机纳米粒子的特殊性能以聚合物材料的形式付诸于应用,则必须实现它们以某种形式与聚合物基体材料的杂化与组装。为了实现这一目的,科研工作者们发明了多种多样的制备方法,接下来我们将就常用的制备高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料的方法以及彼此的优缺点做一个简要的概括。

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是纳米粒子中最早应用的方

法之一,主要是基于分子前驱体的水解和缩聚反应进行的。最常用于制备高折射率聚合物-无机纳米杂化材料的前驱体是钛烷氧化物、锆烷氧化物以及铪烷氧化物等,这些前驱体在一定的条件水解后生成的金属氧化物通常是 TiO_2 , ZrO_2 和 HfO_2 等。Chen 等做了大量以钛烷氧化物为前驱体制备 TiO_2 -聚合物杂化材料的工作^[23, 24]。以 TiO_2 /PHIc 为例,作者首先通过简便的方法制备出了聚酰亚胺类聚合物 PHIc,然后将其与钛酸四丁酯共水解缩合,最终得到厚度约为 20 ~ 30 μm 的 TiO_2 /PHIc 高折射率透明杂化薄膜,其折射率在 1.67 ~ 1.96 之间可调,同时这种透明薄膜具有良好的热稳定性以及良好的薄膜平整性,其具体制备路线如图 3 所示^[23]。Ober 等则利用 HfO_2 在 193 nm 处具有较高折射率这一优势,以异丙醇铪为前驱体在乙酸存在的情况下利用溶胶凝胶法制备出乙酸稳定的 HfO_2 纳米粒子,然后用 TDHT 与乙酸分子进行配体交换反应,这种表面修饰了 TDHT 分子的 HfO_2 纳米粒子很容易的分散到丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中,最后制备出含有 HfO_2 纳米粒子的高折射率聚合物耐光性的杂化材料,当 HfO_2 纳米粒子的含量为 8.0 wt% 时,其在 193 nm 处的折射率为 1.81^[27]。该方法具有温度低、组分混合均匀、无裂痕、操作方便等优点,而且所制备的杂化材料具有良好的光学透明性并实现了折射率的可调性。但是由于在溶胶-凝胶的过程中水解和缩合反应是同时进行的,因而在整个反应过程中会释放小分子(如醇和水),这些小分子的离去将直接导致聚合物网络的形成进而使得体系发生收缩,使得材料最终的力学和机械性能受到影响。需要特别指出的是,利用该方法所制备的无机溶胶或凝胶通常是无定型的,这一点很不利于提高杂化材料的折射率。

1.2.2 原位生成法

原位生成法是指无机纳米粒子或者聚合物不是预先制备的,而是在反应的过程中生成的,这里主要讲的是无机纳米粒子的原位生成。这种方法主要用来制备含有过渡金属硫系化合物或卤化物/聚合物纳米杂化材料。主要制备过程是将纳米粒子的前驱体均匀的分散在聚合物基体中,然后再与对应的气体或液体组分相接触,原位的生成纳米粒子。在整个制备过程中,有机高分子基体中要有限制、吸附金属离子的几何因素或化学组成结构,才能稳定金属离子,进而控制微粒的大小和

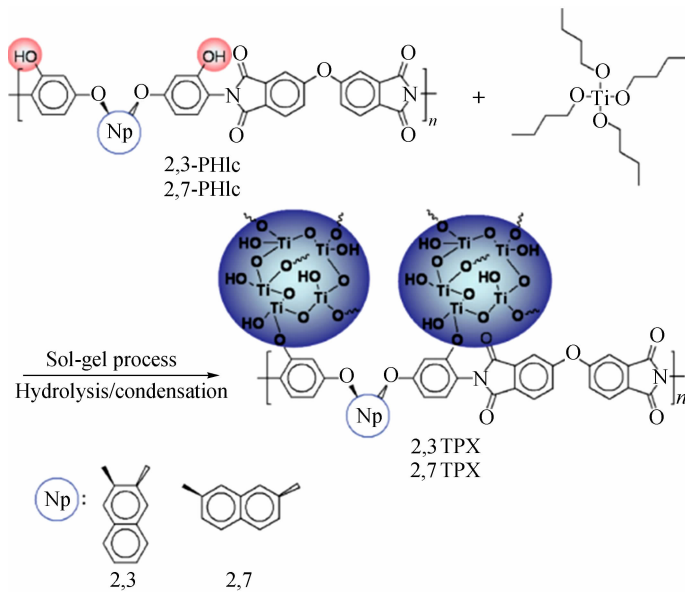


Fig. 3 Hybrid synthesis (Reproduced with permission from Ref. [24]; Copyright 2010, Wiley-VCH)

分散的均匀性. 通常如果金属离子与聚合物之间没有相互作用时, 可以选用微孔性聚合物作为基材; 如果金属离子和聚合物之间具有较强的相互作用时, 有机高分子链中含有如羟基、磺酸基或者羧基等可与金属离子形成相互作用的聚合物是理想的有机物基材. 我们前期采用铅聚氨酯作为 PbS 纳米粒子的前驱体, 首先将这种前驱体分散至聚合物中, 然后经过 H_2S 气体的处理, 制备出了折射率在 1.57 ~ 2.06 间连续可调的 PbS/聚硫代氨基甲酸酯复合薄膜材料^[8]. 最近我们又利用甲基丙烯酸锌作为 ZnS 纳米粒子的前驱体, 将其分散至聚合物单体中, 然后经由体系产生的 H_2S 的处理, 制备出了厚度约为 4 mm 的 ZnS-聚合物纳米杂化体相材料, 其折射率在 1.54 ~ 1.57 间实

现可调, 而且具有很好的透过率, 热稳定性以及良好的机械性能, 其制备过程如图 4 所示^[15]. 这种方法可控性好, 工艺简单, 能耗低, 但是需要注意的是如何控制纳米粒子在聚合物中的大小和分散的均一性问题. 最近我们成功地解决了这一问题, 我们以氧化石墨烯为石墨烯纳米粒子前驱体将其直接分散至 N,N -二甲基丙烯酰胺为溶剂的单体中, 通过一步溶剂热的方法制备出了尺寸均一, 分散性良好的石墨烯纳米粒子, 经过简单的处理之后, 所得的澄清溶液通过加入相应引发剂之后直接固化成膜, 利用这种方法得到的膜层材料具有良好的透光性和较宽的折射率调控范围, 其具体实验路线如图 5 所示^[19].

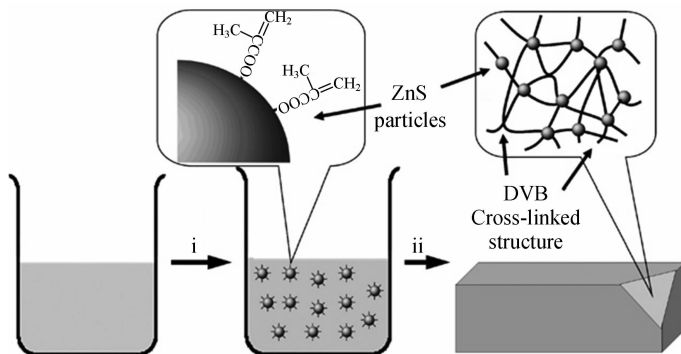


Fig. 4 Preparative scheme for transparent ZnS/polymer bulk nanocomposite materials with high nanophase content by the one-pot *in situ* polymerization route^[15] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

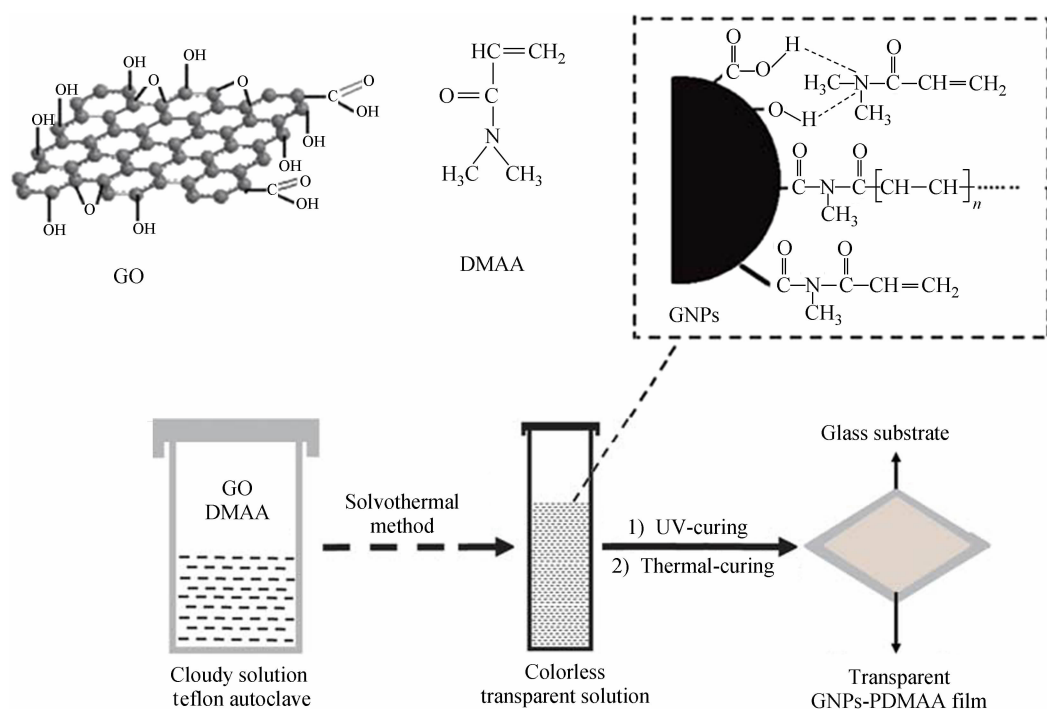


Fig. 5 Preparative scheme for transparent GNPs-PDMAA nanocomposite films *via in situ* polymerization route^[19]
(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

1.2.3 直接分散法

直接分散法又称为转移分散法或共混法,具体是指根据应用和设计预先制备出各种形态的纳米粒子,再通过各种方式与聚合物组分(单体或聚合物)复合制备聚合物-无机纳米光学杂化材料.由于纳米粒子比较高的表面能,使得粒子很容易在聚合物基质中发生团聚,团聚后的粒子将会失去或者削弱其原有的功能和作用.因而如何保证纳米粒子在聚合物基质中的均匀分散性是这种方法的关键.通常情况下,提高无机纳米粒子在有机高分子基质中分散性的方法主要有:选择良好的共溶剂,对纳米粒子的表面进行修饰或者对聚合物进行修饰,选择合适的高分子基质.纳米粒子的表面修饰一般可以在纳米粒子合成或后续处理过程中通过化学接枝或者物理吸附实现.比如金属氧化物主要通过硅烷偶联剂与其表面的羟基发生溶胶凝胶反应实现对纳米粒子的表面改性;硫化物纳米粒子如 PbS, ZnS 等常用含巯基、硫酚类的化合物来包覆.需要指出的是,对于制备高折射率聚合物-无机纳米杂化材料而言,经表面处理修饰后的纳米粒子仍具有较高的折射率是很重要的,因而应尽可能采用较高折射率的包覆剂去对无机纳米粒子进行改性. Zhou 等制备了一系列由硅烷偶联剂修饰的 ZrO₂ 纳米粒子,然后用这些改

性后的纳米粒子进行阳离子聚合制备出了折射率在 1.63 ~ 1.77 之间可调的纳米复合膜层材料^[28, 29]. 我们课题组制备出了巯基乙醇修饰的 ZnS 纳米粒子,修饰后纳米粒子的折射率与修饰前相差很小,通过将其与苯乙烯,二乙烯基苯以及 *N,N*-二甲基丙烯酰胺混合,制备出了高 ZnS 含量的体相聚合物-无机纳米杂化材料,其折射率在 1.54 ~ 1.58 之间可调^[13, 14]. 接着我们又将这种巯基乙醇修饰的 ZnS 纳米粒子环硫系聚合物体系中,所制备的聚合物-无机纳米杂化材料的折射率在 1.59 ~ 1.64 之间可调^[16]. Schadler 等首先通过溶剂热法制备了油酸稳定的锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子,然后用叠氮封端的磷酸分子通过配体交换反应修饰在 TiO₂ 纳米粒子表面,这种叠氮封端的纳米粒子可以和含有炔基的有机高分子发生炔基-叠氮反应,所制备的聚合物光学材料的折射率在 1.5 ~ 1.8 之间实现可调,并且在可见光区域具有很好的透光率,其具体制备过程如图 6 所示^[30]. 研究还发现所制备的锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子还可以分散至商用的环氧树脂中,当纳米粒子在环氧树脂中的含量达到 30 wt% 时,制备的聚合物杂化材料的折射率由纯树脂的 1.51 提高至 1.62.

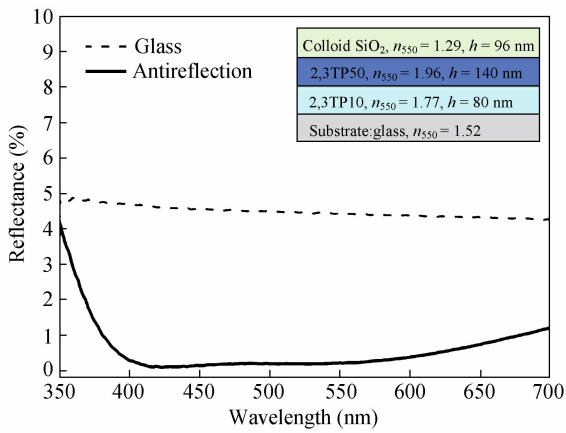


Fig. 7 Variation of the reflectance with wavelength: optical glass and the three-layer antireflection coating

The insert figure shows the structure of the three-layer antireflection coating (Reproduced with permission from Ref. [24]; Copyright 2010, Wiley-VCH)

LED 芯片中的光尽可能多的抽提出来,需要采用透明的并且与发光芯片折射率相近的材料作为封装材料,这样才能尽可能的减少光在介面处的全反射.封装材料的折射率越接近LED芯片的折射

率,全反射角就越大,发生全反射的光就会越少,从而能量转换效率也就越高.与此同时,由于发生了全反射而留在封装材料内部的光便会转化为热量,这就要求封装材料除了应具备高折射率的性质外还应要具有良好的热稳定性.具有高折射率的聚合物-无机纳米光学杂化材料,由于纳米粒子的存在使得材料的热稳定性得以大大的提高,因此可以作为半导体 LED 的封装材料. Mont 等将二氧化钛纳米粒子引入到环氧树脂中,将环氧树脂的折射率由原来的 1.53 提高至 1.67,将其作为 LED 灯的封装材料,提高到了 LED 灯的光输出效率^[33]. Bae 等利用非水解溶胶凝胶技术制备了由乙烯基和苯基功能化的有机硅氧烷基的纳米复合材料,其折射率为 1.56,而且这种材料的热稳定性很好,在空气中 200 °C 加热 1152 h 后不易变黄,透过率基本保持不变,如图 8 所示,比较适合作为 LED 封装材料^[34]. Lin 等制备了一系列硅/聚氨酯/丙烯酸树脂的复合材料,这些材料也可以用于制备发光二极管和 OLED 的封装材料^[35].

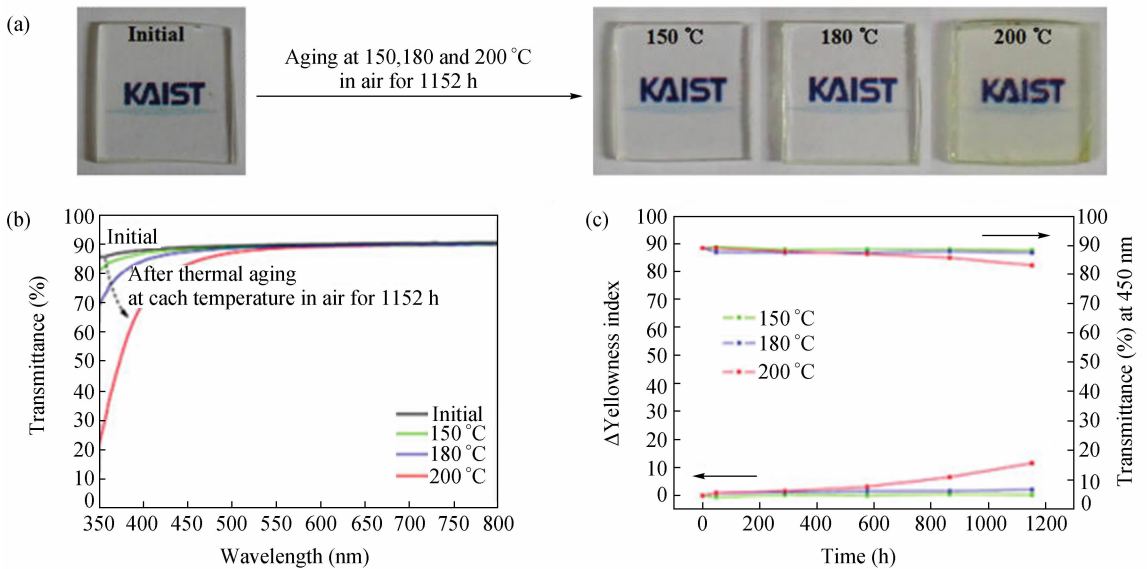


Fig. 8 (a) Photographs and (b) optical transmission spectra of the phenyl hybrimer (PH) sample before and after aging; (c) Changes in transmittance and yellowness index at 450 nm wavelength depending (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2010) American Chemical Society)

2.3 光子带隙材料及光子晶体

聚合物-无机纳米杂化材料可用来制作特定介电常数或者折射率的器件.根据光学知识和电磁波理论,当没有光的损耗时,折射率就是介电常数的平方根,也就是说折射率和介电常数都是反应特定材料的物理属性.因此可以通过设计折射

率来间接的设计特定光学或者介电性质的器件,比如光子带隙材料.这种光子带隙材料是一种光子介电材料用来控制和调制电流,通常由规则重复的高折射率(高介电)区域和低折射率(空隙、低介电)区域组成,如果两个区域的折射率差足够大,那么大部分特定波长下的光(电磁波)将会

被限制在介电材料或者空隙中,在光子带隙材料中的传播被禁止,而其他波长的光则可以自由传输.这样光子带隙材料便可以达到控制光的自发辐射以及光子的传播行为. Bae 等采用紫外光纳米印刷技术通过高折射率聚合物-无机纳米杂化材料制备了聚合物光子晶体纳米结构^[36]. 这种高折射率聚合物-无机纳米杂化材料的折射率为 1.623,具有较低光吸收,没有明显的体积收缩,可以用于软刻蚀的应用.需要指出的是,由于高纳米相含量的材料在制备 3D 结构时容易出现不同的空洞尺寸,因此用这种材料构筑 3D 结构时需要 TiO₂ 的含量低于 9 wt%.

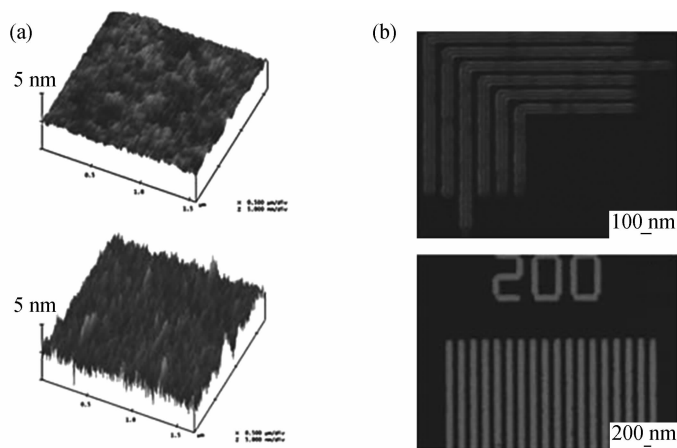


Fig. 9 (a) AFM images of P(MAdMA-co-GBLMA) and P(MAdMA-co-GBLMA) + HfO₂-TDHT (8.0 wt%) spin-coated films on Si wafer; The scan area is 1.7 mm × 1.7 mm; (b) SEM images of P(MAdMA-co-GBLMA)/HfO₂-TDHT (8.0 wt%) nanocomposite photoresist patterned by electron beam lithography^[26] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

体(CMOS)成像传感系统中^[37].

3 高折射率聚合物-无机纳米光学杂化材料研究的展望

高折射率聚合物-无机纳米光学材料具有无机材料和有机材料的优异性能,使得其在很多领域具有实际的和潜在的应用价值,这主要是因为可以通过设计这类材料的无机相和有机相的组成,在分子水平上实现对其结构和性能控制.近几十年来,这类材料无论是在基础研究还是在应用上均得到了迅猛的发展,但是就目前来看,现存的很多问题限制了其发展.限制这种高折射率聚合物-无机纳米杂化材料发展的因素主要有以下 3 个:一个是如何用一种经济有效的方法将无机纳米粒子均匀的分散到有机高分子基体中,这一点

2.4 其他方面的应用

除了以上重点总结的实际应用以外,高折射率聚合物-无机纳米杂化材料还有很多其他方面的应用.高折射率纳米杂化材料还可以用于深紫外浸入式印刷用光刻胶以及制备微棱镜阵列用于互补金属氧化物半导体(CMOS)成像传感系统等.比如, Ober 等将含有 HfO₂ 纳米粒子的高折射率聚合物-无机纳米材料成功的应用于 193 nm 浸入式印刷的光刻胶技术,如图 9 所示^[27]. Ueda 采用一种高折射率的 PI-TiO₂ 聚合物-无机纳米杂化材料,这种杂化材料的折射率为 1.80(633 nm),然后将这种材料通过光印刷技术加工成微棱镜阵列,用于内置微棱镜应用于互补金属氧化物半导

在制备高无机纳米含量的杂化材料时显得更为突出.因此如何用一种简单经济的方法制备出性能优异的高折射率聚合物-无机纳米光学材料是今后该材料研究的一个重要方向.另一个是这种材料的结构与性能之间的关系不太明确.因此在未来的研究中更深层次的揭示和明确材料的结构对性能的影响也是一个重要的发展方向,明确了结构和性能之间的关系后便可以通过设计材料结构来优化高折射率聚合物-无机纳米杂化材料.再一个就是,目前对高折射率聚合物-无机纳米光学材料的研究主要停留在对高折射率这一重要性能指数的不断提高阶段,而关于这类材料的其他性能(比如机械性能和热性能)却研究甚少,因此如何在保证高折射率的情况下平衡材料的其他光学和

力学性能也是扩大这种材料应用范围的一个重要研究课题之一。随着材料科学的不断发展,高折射率聚合物-无机纳米光学材料在未来的光学、光电学以及信息科学领域一定会起到重要的作用。

REFERENCES

- 1 Yang Bai(杨柏), Lü Changli(吕长利), Shen Jiacong(沈家骢). Polymer optical materials with high properties(高性能聚合物光学材料). 1st ed. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 9 ~ 13
- 2 Lü C L, Yang B. J Mater Chem, 2009, 19: 2884 ~ 2901
- 3 Liu J G, Ueda M. J Mater Chem, 2009, 19: 8907 ~ 8919
- 4 You N H, Higashihara T, Yasuo S, Ando A, Ueda M. Polym Chem, 2010, 1: 480 ~ 484
- 5 Fukuzaki N, Higashihara T, Ando A, Ueda M. Macromolecules, 2010, 43: 1836 ~ 1843
- 6 You N H, Higashihara T, Oishi Y, Ando A, Ueda M. Macromolecules, 2010, 43: 4613 ~ 4615
- 7 Zimmerman L, Weibel M, Caseri W, Suter U W, Walther P. Polym Adv Technol, 1993, 4: 1 ~ 7
- 8 Lü C L, Guan C, Liu Y F, Cheng Y R, Yang B. Chem Mater, 2005, 17: 2448 ~ 2454
- 9 Weibel W, Caseri W, Suter U W, Kiss H, Wehrli E. Polym Adv Technol, 1991, 2: 75 ~ 80
- 10 Zimmerman L, Weibel M, Caseri W, Suter U W. J Mater Res, 1993, 8: 1742 ~ 1748
- 11 Kypriandou-Leodidou T, Caseri W, Suter U W. J Mater Res, 1994, 9: 8992 ~ 8997
- 12 Kypriandou-Leodidou T, Althausa H J, Wyseral Y, Vetteral D, Büchleral M, Caserial W, Suter U W. J Mater Res, 1997, 12: 2198 ~ 2206
- 13 Lü C L, Cheng Y R, Liu Y F, Liu F, Yang B. Adv Mater, 2006, 18: 1188 ~ 1192
- 14 Cheng Y R, Lü C L, Lin Z, Liu Y F, Guan C, Lü H, Yang B. J Mater Chem, 2008, 18: 4062 ~ 4068
- 15 Guan C, Lü C L, Cheng Y R, Song S Y, Yang B. J Mater Chem, 2009, 19: 617 ~ 621
- 16 Lin Z, Cheng Y R, Lü H, Zhang L, Yang B. Polymer, 2010, 51: 5424 ~ 5431
- 17 Xue P F, Wang J B, Bao Y B, Li Q Y, Wu C F. Chinese J Polym Sci, 2012, 30(5): 652 ~ 663
- 18 Xue P F, Wang J B, Bao Y B, Li Q Y, Wu C F. New J Chem, 2012, 36: 903 ~ 910
- 19 Zhang G Y, Zhang H, Zhang X R, Zhu S J, Zhang L, Meng Q N, Wang M Y, Li Y F, Yang B. J Mater Chem, 2012, 22: 21218 ~ 21224
- 20 Papadimitrakopoulos F, Wisniecki P, Bhagwagar D E. Chem Mater, 1997, 9: 2928 ~ 2933
- 21 Lü C L, Cui Z C, Guan C, Guan J Q, Yang B, Shen J C. Macromol Mater Eng, 2003, 288: 717 ~ 723
- 22 Liu Y F, Lü C L, Li M J, Zhang L, Yang B. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 328: 67 ~ 72
- 23 Liou G S, Lin P H, Yen H J, Yu Y Y, Tsai T W, Chen W C. J Mater Chem, 2010, 20: 531 ~ 536
- 24 Liou G S, Lin P H, Yen H J, Yu Y Y, Chen W C. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2010, 48: 1433 ~ 1440
- 25 Liu B T, Tang S J, Yu Y Y, Lin S H. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2011, 377: 138 ~ 143
- 26 Xu K, Zhou S X, Wu L M. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 302 ~ 310
- 27 Bae W J, Trikeriotis M, Sha J, Schwartz E L, Rodriguez R, Zimmerman P, Giannelis E P, Ober C K. J Mater Chem, 2010, 20: 5186 ~ 5189
- 28 Luo K Q, Zhou S X, Wu L M, Gu G X. Langmuir, 2008, 24: 11497 ~ 11505
- 29 Luo K Q, Zhou S X, Wu L M. The Solid Film, 2009, 517: 5974 ~ 5980
- 30 Tao P, Li Y, Rungta A, Viswanath A, Gao J N, Benicewicz B C, Siegel R W, Schadler L S. J Mater Chem, 2011, 21: 18623 ~ 18629
- 31 Krogman K C, Druffel T, Sunkara M K. Nanotechnology, 2005, 16: S228 ~ S343
- 32 Su H W, Chen W C. J Mater Chem, 2008, 18: 1139 ~ 1145
- 33 Mont F W, Kim J K, Schubert M F, Schubert E F, Siegel R W. J Appl Phys, 2008, 103: 083120. 1 ~ 6
- 34 Kim J S, Yang S, Bae B S. Chem Mater, 2010, 22: 3549 ~ 3555
- 35 Lin Y H, You J P, Lin Y C, Tran N T, Shi F G. IEEE Trans Comp Pack Tech, 2010, 33: 761 ~ 766
- 36 Kim W S, Yoon K B, Bae B S. J Mater Chem, 2005, 15: 4535 ~ 4539
- 37 Liu J G, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y J, Ando S J, Ueda M. Chem Mater, 2008, 20: 273 ~ 281

DESIGN AND FABRICATION OF HIGH REFRACTIVE INDEX POLYMER-INORGANIC OPTICAL HYBRID MATERIALS AND THEIR PRACTICAL APPLICATIONS

Guo-yan Zhang, Ji-bin Zhang, Bai Yang

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract In the past decades, researchers fabricated high refractive index (n) polymer optical materials by introducing aromatic rings, sulfur-containing groups, halogens except fluorine and organometallic moieties. However, the refractive index of these pure polymer materials is usually below 1.80. Incorporation of high- n nanoparticles into polymer matrices seems to be a more promising strategy to achieve a refractive index higher than 1.80. And these high refractive index polymer-inorganic optical hybrid materials have many promising applications in optical design and advanced optoelectronic fabrication due to its excellent performance combining the properties of polymer and inorganic materials. This article summarizes the general design principles, different fabrication approaches of high RI nanocomposites and reviews recent research advances and some important optical applications of these nanocomposites.

Keywords High refractive index, Polymer materials, Inorganic materials, Optical hybrid materials