



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103554516 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310494937. 4

C08K 9/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2002. 01. 23

(30) 优先权数据

60/265, 169 2001. 01. 26 US

09/818, 141 2001. 03. 27 US

(62) 分案原申请数据

02806299. X 2002. 01. 23

(71) 申请人 内诺格雷姆公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 神部信幸 伊加尔. D. 布卢姆

本杰明. 查洛纳-吉尔

什夫库马. 奇鲁沃卢 苏吉特. 库马

戴维. B. 麦奎因

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 孙梵

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书30页 附图23页

(54) 发明名称

聚合物-无机颗粒复合材料

(57) 摘要

本发明涉及无机颗粒 / 聚合物复合材料, 该复合材料各组份之间有化学键接。在某些具体实施方式中, 该复合材料组合物包含一种可以与无机颗粒化学键接的具侧基团聚合物。而且, 该复合材料可包括化学键接的无机颗粒及有序共聚物。由该复合材料可形成各种电器件、光器件及电-光器件。

1. 一种分散液,包括液体和约 0.075wt% 至约 30wt% 的平均初级颗粒度为约 2nm 至约 100nm 的硅毫微颗粒。
2. 权利要求 1 所述的分散液,其中至少约 95% 的所述硅颗粒的尺寸大于约 40% 平均初级颗粒度且小于约 160% 平均初级颗粒度。
3. 权利要求 1 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒的平均次级颗粒度小于约 500nm。
4. 权利要求 1 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒的平均初级颗粒度为约 2nm 至约 50nm。
5. 权利要求 1 所述的分散液,其中所述分散液是稳定的。
6. 权利要求 1 所述的分散液,其中所述分散液进一步包含聚合物。
7. 权利要求 6 所述的分散液,其中所述聚合物选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氯乙烯、杂环聚合物、聚酯、和改性聚烯烃。
8. 权利要求 7 所述的分散液,其中所述聚合物包含聚硅烷或聚硅氧烷。
9. 权利要求 1 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒包含晶体硅毫微颗粒。
10. 一种分散液,包含醇和平均初级颗粒度为约 2nm 至约 100nm 的硅毫微颗粒,其中所述分散液是稳定的。
11. 权利要求 10 所述的分散液,其中至少约 95% 的所述硅颗粒的尺寸大于约 40% 平均初级颗粒度且小于约 160% 平均初级颗粒度。
12. 权利要求 10 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒的平均次级颗粒度小于约 500nm。
13. 权利要求 10 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒的平均初级颗粒度为约 2nm 至约 50nm。
14. 权利要求 10 所述的分散液,其中所述分散液进一步包含聚合物。
15. 权利要求 10 所述的分散液,其进一步包含聚硅烷或聚硅氧烷。
16. 一种分散液,包含液体、平均初级颗粒度为约 2nm 至约 100nm 的硅毫微颗粒和聚硅氧烷。
17. 权利要求 16 所述的分散液,其中所述聚硅氧烷包含聚二甲基硅氧烷。
18. 权利要求 16 所述的分散液,其中至少约 95% 的所述硅颗粒的尺寸大于约 40% 平均初级颗粒度且小于约 160% 平均初级颗粒度。
19. 权利要求 16 所述的分散液,其中所述硅毫微颗粒的平均初级颗粒度为约 2nm 至约 50nm。
20. 权利要求 16 所述的分散液,其中所述液体包括醇。

聚合物—无机颗粒复合材料

[0001] 本申请是申请日为2002年1月23日、申请号为02806299.X(PCT/US2002/002054)、题目为“聚合物—无机颗粒复合材料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及一种组合无机颗粒及聚合物的复合材料。本发明进一步涉及可经官能化以便与其它化合物（尤其聚合物）产生化学键接的无机颗粒。

[0004] 许多领域的不断发展对于许多种新的材料已有很大的需求。特别是，可以在许多不同的加工情况中使用各种化学粉末。明确地说，可使用无机粉末以制造电子器件（例如，平面屏显示器），电子电路及光学与电子光学材质。

[0005] 同样，科技进步对于加工参数具严格容差的改良性材质加工的要求已日益增加。随着更进一步小型化，材质参数需要下降至更严格的容差范围内。现今的集成电路科技对于加工尺寸已要求亚微等级的容差。已发展出自组装法提供可涂敷很薄材质膜的另外选择方法。然而，自组装法通常受限于可经由特定方法沉积材质的种类。

[0006] 机械组件、电子组件及光学组件合并或整合成为完整装置已对于材质加工产生进一步的要求。因此，在形成可涂敷至基材上以执行特定功能的特定组合物方面有相当兴趣。为了自这些材质形成具高品质光学涂层的光学器件，该涂层必需具高度均匀性。

[0007] 可以使用复合材料来组合不同材质的所要性质从而获得改性的材质。或者，可形成能够获取与一种材质有关的改性或更易控制的加工特性同时具有另一种材质所要性质的复合材料。因此，在该复合材料材质内，根据经该复合材料中另一种组份所提供的加工特性，可以将一种材质的所要性质并入多种结构内。用在某些应用中的复合材料必需具有稳定的结构。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明第一方面涉及一种含具有侧基团的聚合物的复合材料组合物，该侧基团与无机颗粒化学键接。聚合物概括地包括寡聚物。

[0010] 本发明另一方面涉及一种含有经键合物（其包含多种官能基）与聚合物化学键接的无机颗粒的复合材料，该聚合物是选自聚酰胺，聚碳酸酯，聚酰亚胺，聚磷腈，聚氨基甲酸酯，聚丙烯酸酯，聚丙烯酰胺，杂环聚合物，聚硅氧烷，聚丙烯腈，聚丙烯酸，聚乙烯醇，聚氯乙烯，共轭聚合物，芳香族聚合物，电导性聚合物及它们的混合物。这些聚合物具有可以与该无机颗粒化学键接的官能性侧基团及/或末端位置，该无机颗粒通常可经与连接化合物键接而官能化。

[0011] 本发明亦涉及一种含化学键接无机颗粒及聚合物的复合材料组合物，该聚合物是选自聚酰胺，聚碳酸酯，聚酰亚胺，聚磷腈，聚氨基甲酸酯，聚丙烯酸酯，聚丙烯酰胺，杂环聚合物，聚硅氧烷，聚丙烯腈，聚丙烯酸，聚乙烯醇，聚氯乙烯，共轭聚合物，芳香族聚合物，导电性聚合物及它们的混合物。这些聚合物于其聚合物链的末端位置能与无机颗粒化学键接。

[0012] 本发明又另一方面涉及一种含与无机颗粒化学键接的聚合物的复合材料组合物，其中该无机颗粒包含一种金属。

[0013] 此外,本发明涉及一种金属/类金属氧化物或可经化学键合物化学键接的金属/类金属氮化物颗粒的集合,该化学键合物包括氨基,酰胺基,硫化物基团,二硫化物基团,烷氧基,酯基,酸酐基团。它们可以与聚合物化学键接。

[0014] 而且,本发明涉及一种含化学键接无机颗粒及不同聚合物共混物的复合材料组合物。

[0015] 本发明又另一方面涉及一种含一个表面及一种位于该表面上的边界内的复合材料的结构。该复合材料含与聚合物键接的无机颗粒。

[0016] 本发明其它方面涉及一种形成化学键接聚合物无机颗粒复合材料的方法。该方法包括使聚合物单元的侧链官能基与连接化合物(其与该无机颗粒键接)的官能基键接。

[0017] 本发明另一方面涉及一种含复合材料的光学器件。该复合材料含一种聚合物及与该聚合物化学键接的无机颗粒。

[0018] 本发明又另一方面涉及一种在固体基材上形成器件的方法。该方法包括使复合材料与该固体基材进行结合。该复合材料含一种与无机颗粒化学键接的聚合物。

[0019] 本发明包括:

[0020] 1. 一种复合材料组合物,其所含聚合物具有与无机颗粒化学键接的侧基团。

[0021] 2. 项1的复合材料组合物,其中该无机颗粒包括金属/类金属颗粒、金属/类金属氧化物、金属/类金属氮化物、金属/类金属碳化物、金属/类金属硫化物、金属/类金属磷酸盐、或它们的混合物。

[0022] 3. 项1的复合材料组合物,其中该聚合物是经侧基团键接至该复合材料中,该侧基团包括有机部分、甲硅烷氧基部分、硫化物部分、硫酸根部分、磷酸根部分、胺部分、羧基部分、羟基部分、或它们的组合。

[0023] 4. 项1的复合材料组合物,其中该化学键接的侧基团包括醚基、酯基、碳酸根基、酰胺基、酰亚胺基、胺基、氨基甲酸酯基、脲酸根基、酸酐基、硫化物基、二硫化物基、烃基、烷氧基、氢化硅烷基、有机硅烷基、硅烷基、硅氧烷基、硅氮酮基、磷酸根或它们的组合。

[0024] 5. 项4的复合材料组合物,其中该侧基团是直接于侧基团处与无机颗粒键接。

[0025] 6. 项4的复合材料组合物,其中该侧基团亦通过连接至无机颗粒的键合物而与一或多个碳原子键接。

[0026] 7. 项1的复合材料组合物,其中该侧基团在官能基位置与该无机颗粒键接,该官能基包括氧硅烷基、磷酸根、硫化物基、胺基、磺酸根或氧代。

[0027] 8. 项1的复合材料组合物,其中该聚合物包含聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺或聚硅氧烷。

[0028] 9. 项1的复合材料组合物,其具有大于约6重量%无机颗粒。

[0029] 10. 项1的复合材料组合物,其具有大于约25重量%无机颗粒。

[0030] 11. 项1的复合材料组合物,其中该无机颗粒的平均颗粒度低于约100毫微米。

[0031] 12. 项1的复合材料组合物,其中该无机颗粒的平均颗粒度低于约50毫微米。

[0032] 13. 一种复合材料组合物,其所含的无机颗粒可经含多种官能基的键合物与聚合物化学键接,该聚合物选自聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚磷腈、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、杂环聚合物、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚氯乙烯、共轭聚合物、芳香族聚合物、导电性聚合物、及它们的混合物。

[0033] 14. 项 13 的复合材料组合物,其中至少一种官能基选自醚基、酯基、酰胺基、酰亚胺基、胺基、氨基甲酸酯基、脲酸根基、碳酸根基、酸酐基、硫化物基、二硫化物基、烃基、烷氧基、氢化硅烷基、有机硅烷基、硅烷基、硅氧烷基、硅氮酮基、膦酸根基、磺酸根基或它们的组合。

[0034] 15. 项 14 的复合材料组合物,其中至少一种该官能基为甲硅烷氧基。

[0035] 16. 项 14 的复合材料组合物,其中至少一种该官能基为醚基,酯基,酰胺基,或酸酐基。

[0036] 17. 项 14 的复合材料组合物,其中该颗粒包括金属 / 类金属氧化物、金属 / 类金属碳化物、金属 / 类金属氮化物、金属 / 类金属硫化物、金属 / 类金属磷酸盐、或它们的混合物。

[0037] 18. 项 14 的复合材料组合物,其中该聚合物是为选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚硅氧烷,及它们的混合物。

[0038] 19. 项 14 的复合材料组合物,其中该聚合物包括具共轭聚合物主链的聚合物,具芳香族聚合物主链的聚合物,或它们的混合物。

[0039] 20. 项 14 的复合材料组合物,其中该聚合物包括导电聚合物。

[0040] 21. 项 14 的复合材料组合物,其中该无机颗粒的平均颗粒度低于约 500 毫微米。

[0041] 22. 项 14 的复合材料组合物,其中该无机颗粒的平均颗粒度低于约 100 毫微米。

[0042] 23. 项 14 的复合材料组合物,其中该无机颗粒的平均颗粒度低于约 50 毫微米。

[0043] 24. 一种复合材料组合物,其含化学键接的无机颗粒及选自下述这组的聚合物:聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚磷腈、聚氨基甲酸酯、杂环聚合物、聚硅氧烷、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚氯乙烯、共轭聚合物、芳香族聚合物、电导性聚合物、及它们的混合物,其中该聚合物经聚合物链的末端位置与该无机颗粒化学键接。

[0044] 25. 项 24 的复合材料组合物,其中该聚合物包括聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚硅氧烷、聚氨基甲酸酯、及它们的混合物。

[0045] 26. 一种复合材料组合物,其所含的聚合物与无机颗粒化学键接,其中该无机颗粒包含金属。

[0046] 27. 项 26 的复合材料组合物,其中该复合材料具有至少约 6 重量%无机颗粒。

[0047] 28. 项 26 的复合材料组合物,其中该金属包括金,银,铜,铂或钯。

[0048] 29. 项 26 的复合材料组合物,其中该含多种官能基的键合物可以与该聚合物及该无机颗粒化学性结合。

[0049] 30. 项 26 的复合材料组合物,其中硫化物基与该无机颗粒键接。

[0050] 31. 项 26 的复合材料组合物,其具有至少约 25 重量%无机颗粒。

[0051] 32. 一种可经化学键合物化学键接的金属 / 类金属氧化物或金属 / 类金属氮化物颗粒集合,该化学键合物包含胺基、酰胺基、硫化物基、二硫化物基、烷氧基、酯基、酸酐基、且该键合物是与聚合物化学键接。

[0052] 33. 项 32 的颗粒集合,其中该颗粒包括氧化硅,氮化硅或氧氮化硅。

[0053] 34. 项 32 的颗粒集合,其中该颗粒包括 TiO₂,氧化锌,氧化锡或氧化铝。

[0054] 35. 项 32 的颗粒集合,其中该键合物是经硅氧烷官能基,膦酸根官能基或氧代基官能基与该颗粒键接。

- [0055] 36. 一种复合材料组合物,其含化学性键合的无机颗粒和不同聚合物的共混物。
- [0056] 37. 项 36 的复合材料组合物,其中该不同聚合物的共混物包含有序共聚物。
- [0057] 38. 项 37 的复合材料组合物,其中该有序共聚物为嵌段共聚物。
- [0058] 39. 项 38 的复合材料组合物,其中该嵌段共聚物包括聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酰胺、聚硅氧烷-嵌段-聚丙烯酸酯/聚丙烯酸、或它们的混合物。
- [0059] 40. 项 37 的复合材料组合物,其中该有序共聚物包含接枝共聚物、梳形共聚物、星形嵌段共聚物、树枝状聚合物、或它们的混合物。
- [0060] 41. 项 36 的复合材料组合物,其中该不同聚合物共混物包含化学上不同聚合物的物理混合物。
- [0061] 42. 项 36 的复合材料组合物,其中该无机颗粒与该不同聚合物共混物的不同聚合物亚组化学键接。
- [0062] 43. 项 36 的复合材料组合物,其中该复合材料是定位于基片表面上的界限内。
- [0063] 44. 项 36 的复合材料组合物,其中该无机颗粒包括金属/类金属颗粒、金属/类金属氧化物、金属/类金属氮化物、金属/类金属碳化物、金属/类金属硫化物、金属/类金属磷酸盐、或它们的混合物。
- [0064] 45. 一种结构,其含根据权利要 36 的复合材料。
- [0065] 46. 项 45 的结构,其中该结构包括纤维。
- [0066] 47. 项 45 的结构,其中该结构包括薄膜。
- [0067] 48. 项 46 的结构,其中该无机颗粒是定位于该薄膜上的界限内。
- [0068] 49. 一种含表面和定位于该表面上界限内的复合材料的结构,且该复合材料含有与聚合物键接的无机颗粒。
- [0069] 50. 项 49 的结构,其中该结构为一种纤维。
- [0070] 51. 一种形成化学性键合聚合物无机颗粒复合材料的方法,该方法包括使聚合物单元的侧链官能基与键接到该无机颗粒的连接化合物的官能基键接。
- [0071] 52. 一种含复合材料的光学器件,该复合材料含聚合物及与该聚合物化学键接的无机颗粒。
- [0072] 53. 项 52 的光学器件,其中该复合材料的折射率至少约 1.8。
- [0073] 54. 项 52 的光学器件,其中该复合材料的折射率不超过约 1.5。
- [0074] 55. 项 52 的光学器件,其中该复合材料含至少约 5 重量%无机颗粒。
- [0075] 56. 项 52 的光学器件,其含一种包括复合材料的纤维。
- [0076] 57. 项 52 的光学器件,其含一种具有包含复合材料的薄膜的基片。
- [0077] 58. 一种在固体基片上形成器件的方法,该方法包括使复合材料与该固体基片结合,该复合材料含一种与该无机颗粒化学键接的聚合物。
- [0078] 59. 项 58 的方法,其中该复合材料是定位于该固体基片表面上的特定区域内。
- [0079] 60. 项 58 的方法,其中该无机颗粒包括金属/类金属颗粒、金属/类金属氧化物、金属/类金属氮化物、金属/类金属碳化物、金属/类金属硫化物、金属/类金属磷酸盐、或它们的混合物。
- [0080] 61. 项 58 的方法,其中该聚合物包括聚酰胺,聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚

丙烯酰胺、聚硅氧烷、或它们的混合物。

[0081] 62. 项 58 的方法, 其中该聚合物包括具有共轭聚合物主链的聚合物、具有芳香族聚合物主链的聚合物、或它们的混合物。

[0082] 63. 项 58 的方法, 其中该聚合物包括导电性聚合物。

[0083] 64. 项 58 的方法, 其中该复合材料具有至少约 25 重量%无机颗粒。

[0084] 附图简述

[0085] 图 1 为一种聚合物 / 无机颗粒复合材料的具体实施方式示意图。

[0086] 图 2 为具低度交联网路的聚合物 / 无机颗粒复合材料的另一项具体实施方式示意图。

[0087] 图 3 为描述无机颗粒与多种连接剂键接以形成复合材料内的星形键合物的示意图。

[0088] 图 4 为具高度交联性的聚合物 / 无机颗粒复合材料的又另一项具体实施方式示意图。

[0089] 图 5 为颗粒与聚合物链键接的聚合物 / 无机颗粒复合材料的具体实施方式示意图。

[0090] 图 6 为具聚合物 / 无机颗粒复合材料的部分键接具体实施方式特性的共聚物示意图。

[0091] 图 7 为具交联键接颗粒的聚合物 / 无机颗粒复合材料的具体实施方式示意图。

[0092] 图 8 为描述经由连接化合物与嵌段共聚物其中一个嵌段形成键合的无机颗粒示意图。

[0093] 图 9 为描述使用两种与二嵌段共聚物的不同嵌段形成键合的无机颗粒所形成复合材料的示意图。

[0094] 图 10 为集成器件 (其至少一部分包括聚合物 / 无机颗粒复合材料) 的示意图。

[0095] 图 11 为一种联结器 (其包括聚合物 / 无机颗粒复合材料) 的示意图。

[0096] 图 12 为一种场效应晶体管的俯视平面图。

[0097] 图 13 为图 12 该场效应晶体管的侧视平面图。

[0098] 图 14 为使用于制造氧化钛的激光热解装置的透视图。

[0099] 图 15 为图 14 该激光热解装置的剖面侧视图。

[0100] 图 16 为沿着图 14 的线 16-16 的图 14 该激光热解装置的断面图。

[0101] 图 17 为 3 种不同 TiO_2 粉末试样各别的 x-射线衍射图。

[0102] 图 18 为形成分散液的相对等级作为溶剂介电常数的函数图。

[0103] 图 19 为任意单位表示的吸收光谱作为 TiO_2 -1 的乙醇 0.003 重量%分散液波长的函数图。

[0104] 图 20 为任意单位表示的吸收光谱作为 TiO_2 -2 的乙醇 0.003 重量%分散液波长的函数图。

[0105] 图 21 为任意单位表示的吸收光谱作为 TiO_2 -3 的乙醇 0.003 重量%分散液的波长的函数图。

[0106] 图 22 为任意单位表示的吸收光谱作为一种商业品牌 TiO_2 的乙醇 0.003 重量%分散液的波长的函数图。

[0107] 图 23 为任意单位表示的吸收光谱作为第二种商业品牌 TiO_2 的乙醇 0.003 重量%分散液的波长的函数图。

[0108] 图 24 为聚丙烯酸单独,及两种聚(丙烯酸)氧化钛复合材料的傅立叶(Fourier)变换—红外线吸收光谱的图。

[0109] 图 25 为于 3 种不同温度下处理的聚(丙烯酸)—氧化钛复合材料的傅立叶变换—红外线吸收光谱的图。

[0110] 图 26 为使用 10 重量%填充量的甲硅烷基化颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0111] 图 27 为更高放大率的图 26 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0112] 图 28 为使用 10 重量%填充量的未经处理颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0113] 图 29 为更高放大率的图 28 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0114] 图 30 为使用 10 重量%填充量的甲硅烷基化颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0115] 图 31 为更高放大率的图 30 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0116] 图 32 为使用 10 重量%填充量的未经处理颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0117] 图 33 为更高放大率的图 32 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0118] 图 34 为使用 10 重量%填充量的甲硅烷基化颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0119] 图 35 为更高放大率的图 34 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0120] 图 36 为使用 10 重量%填充量的未经处理颗粒所形成聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0121] 图 37 为更高放大率的图 36 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0122] 图 38 为使用 50 重量%填充量的甲硅烷基化颗粒所形成聚(丙烯酸)(250,000MW)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0123] 图 39 为更高放大率的图 38 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0124] 图 40 为使用 50 重量%填充量的未经处理颗粒所形成聚(丙烯酸)(250,000MW)- TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0125] 图 41 为更高放大率的图 40 该复合材料试样的扫描电子显微相片。

[0126] 图 42 为两种聚(丙烯酸)试样及两种聚(丙烯酸)- TiO_2 复合材料的差示扫描式量热法测定图。

[0127] 图 43 为自 6-氨基—己酸的聚合反应所获得聚酰胺聚合物薄膜放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0128] 图 44 为更高放大率的图 43 该薄膜的扫描电子显微相片。

[0129] 图 45 为使用 50 重量%填充量的未经处理颗粒所形成聚酰胺 - TiO_2 复合材料放大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0130] 图 46 为更高放大率的图 45 该复合材料的扫描电子显微相片。

[0131] 图 47 为使用 50 重量%填充量的甲硅烷基化颗粒所形成聚酰胺 - TiO_2 复合材料放

大一种倍数的扫描电子显微相片。

[0132] 图 48 为更高放大率的图 47 该复合材料的扫描电子显微相片。

[0133] 图 49 为两种自己二酸及 TiO_2 聚合物所形成复合材料的傅立叶变换—红外线光谱图。

[0134] 具体实施方式详述

[0135] 通常可经由使连接化合物与无机毫微颗粒及单体 / 聚合物单元化学键接以形成复合材料或混成材质,但是在某些具体实施方式中,该聚合物可直接与该无机颗粒键接。经由使用该连接化合物,可形成具高分散无机颗粒的稳定的均匀聚合物—无机颗粒复合材料。明确地说,可达到高颗粒填充量,且没有颗粒的附聚,但其条件为必需使该颗粒用不易与其本身键接的基团官能化,这些基团的自身键接可导致形成硬附聚物。该复合材料可代表该组合组份的协同作用。该组合物在结构上、电子或光学性能上具有优点。

[0136] 该复合材料可以在基片上形成层,用作形成各种有用器件(尤其光学器件及光子晶体)。同样,例如,可经合适的定位途径通过自组装使该复合材料定位至特定器件内。或者,可以使该复合材料形成自立式的结构,例如,纤维。

[0137] 因此,该复合材料包括单体 / 聚合物组份,无机颗粒,及可桥接该无机颗粒与该单体 / 聚合物的连接化合物。就与该连接化合物连接的单体单元而言,随着该复合材料的形成,可形成一种聚合物。为了方便解释,与该连接物连接并组装至该复合材料中的单体 / 聚合物单元通常称为聚合物,虽然已知在某些情况下,该单元可以是单体或聚合物,例如,二聚物,三聚物或更大聚合物结构。

[0138] 适于加入该复合材料内的一些聚合物包括有机聚合物及无机聚合物,例如,聚硅氧烷。若该聚合物是在与该官能化无机颗粒反应前形成,可选择该聚合物的分子量以改变所形成复合材料的性质。选择或合成含适合官能基的该聚合物以便与该连接化合物的官能基共价结合。

[0139] 该连接化合物具有 2 或更多种官能基,其中一种官能基适于与该无机颗粒化学键接。化学键接被认为广泛包括具有部分共价特性的键接,其可包括或未包括极性键接,且可具有配位体—金属键接与各种程度的离子键接的性质。如下文进一步描述,可根据该无机颗粒的组成以选择该官能基。另一种官能基适于与该聚合物共价结合。共价结合广泛指具有 σ 键, π 键,其它非定域共价键及 / 或其它共价结合种类,且可以是具有或未具有离子键接组份及诸如此类的极化键。方便使用的连接剂包括官能化有机分子。

[0140] 在某些具体实施方式中,该聚合物可以与该无机颗粒结合成为聚合物网络。这可通过使该连接化合物的官能基与聚合物分子的端基反应而完成。或者,可以在聚合过程中,存在该无机颗粒,致使该官能化无机颗粒可以于该聚合物结构形成时直接并入其中。在另一些具体实施方式中,通过使该连接剂官能基与聚合物侧基团上的官能基反应以使该无机颗粒接枝至该聚合物上。在任一项这些具体实施方式中,若具有足够连接剂分子(亦即足以克服能垒,并形成至少 2 或多个可连接该聚合物的键接),该表面改性的 / 官能化的无机颗粒可交联该聚合物。通常,无机颗粒具有许多与该颗粒相关的连接剂。因此,实际上,该交联作用取决于该聚合物—颗粒排列,与分子动力学及化学动力学结合的两种交联基团的统计的相互作用。

[0141] 可以将一系列填充量的该无机颗粒混入该复合材料内。可制成具高均匀性的低颗

粒填充量复合材料。此外,可获得具良好分散颗粒的高至约 50 重量%或更高的高无机颗粒填充量。此外,可以调节与该无机颗粒键接的该连接化合物用量以改变使用该聚合物所获得的交联程度。

[0142] 该无机颗粒通常包含呈其元素型式或化合物型式的金属或类金属元素。明确地说,该无机颗粒可包含,例如,元素金属或元素类金属(亦即非离子化元素),金属/类金属氧化物,金属/类金属氮化物,金属/类金属碳化物,金属/类金属硫化物或其组合物。类金属为具有介于金属与非金属间或包括金属与非金属在内的化学性质的元素。类金属元素包括硅,硼,砷,锑,碲。优选颗粒的平均直径小于约 500 毫微米(nm)。例如,可经火焰合成法,燃烧法,或溶胶凝胶法形成适合的毫微颗粒。合成该颗粒的优选方法包括激光热解法,其中来自密集聚焦源的光可驱动该反应以形成该颗粒。激光热解法可用于形成在组成、结晶性及大小上具高均匀性的颗粒。

[0143] 为了形成该所需的复合材料,可以使该无机颗粒与一或多种连接剂分子化学键接以改变其表面性质。该连接剂组分与无机颗粒的比率优选为每一个无机颗粒至少一个连接剂分子。该连接剂分子可改变该无机颗粒的表面性质,亦即,使该无机颗粒官能化。虽然该连接剂分子可以与该无机颗粒键合,但是其在该无机颗粒键接前,未必与该无机颗粒键接。其可先与该聚合物键接,然后才与该颗粒键接。或者,其可以同时与这两种物质键接。

[0144] 用以合成该复合材料的优选方法中的一项重要程序包括使该无机颗粒分散在液体中。可选择该溶剂、pH、离子强度及其它添加剂以改良该颗粒的分散性。该颗粒的更佳分散性及该分散液的稳定性有助于减少所形成复合材料中该颗粒的附聚作用。

[0145] 在形成该颗粒分散液时或后,该分散液可以与该连接剂分子及/或该聚合物相互作用。通常,该连接剂可溶于用以形成该无机颗粒分散液及/或该聚合物分散液的液体中,因此当自溶液键接时,该连接剂可均匀溶解。该合并颗粒分散液及聚合物分散液/溶液使用的条件应该适于形成该连接剂、该无机颗粒及该聚合物间的键。可以选择添加该连接剂至该无机颗粒及该聚合物内的顺序以获得所要加工效率。一旦已经过足够时间以完成该复合材料各组份间的键接,可进一步进行该复合材料的加工步骤。

[0146] 该聚合物-无机颗粒复合材料一旦形成可转移至另一种溶剂内,或从原先溶剂除去。可以使该复合材料经模制、挤制、浇铸或使用其它聚合物加工技术进行加工以形成各种材质形状。此外,可以使用主要含溶剂的浆体,以旋转涂布法(或诸如此类)涂覆该复合材料以形成该复合材料的涂层。形成该涂层后,可除去任何溶剂。可使用标准掩模技术构成该涂层。此外,如下文进一步描述,通过自组装技术可利用该复合材料各组份的性质来帮助在基片上形成结构。

[0147] 由于可以将多种无机颗粒及聚合物并至文中所述该复合材料内,所以该复合材料适于多种应用。特别是,该复合材料材质可利用在光学及电子学领域。例如,若该无机颗粒具高折射率,可以以广范围及可控制折射率值形成各种光学器件或光学涂料。例如,可以使用该复合材料在光学纤维上形成高折射率涂层。最好使用高折射率材质以控制光传播。可经调整颗粒填充量以控制该复合材料的折射率。

[0148] 其它无机颗粒及聚合物的复合材料已被提议作为某些特定的应用。例如,在此引用的 Dallmann 等人,名称为“Molded Bodies Made of Polyester Containing Covalent-Bonded Oxide Particles”的美国专利第 5,698,309 号揭示了含聚酯聚合物与氧

化物颗粒的模制物件。同样,在此引用的 Kinkel 等人,名称为“Surface-Modified Oxide Particles And Their Use As Fillers An Modifying Agents In Polymer Materials”的美国专利第 5,494,949 号揭示了聚酯-氧化物颗粒复合材料。此外,颁予 Khan 等人,名称为“Composite Electrolyte Containing Surface Modified Fumed Silica”的美国专利第 5,965,299 号(其并于本文供参考)揭示含乙烯基聚合物与氧化硅颗粒复合材料的固体锂电解质。这些专利中该聚合物、无机颗粒、复合材料结构的种类及/或该键合的种类与其在本文的各种具体实施方式中所述的相应该复合材料及组份不同。此外,已发现聚合物/无机颗粒复合材料的不同应用及加工方法。

[0149] 聚合物及无机颗粒复合材料

[0150] 本文中所述该聚合物-无机颗粒复合材料包括与聚合物键接的无机颗粒,优选无机颗粒经连接化合物与聚合物键接。该连接化合物为可以与该无机颗粒与该聚合物化学键接的多官能化合物,例如,双官能化合物。该聚合物与该连接剂间的化学键接通常为共价键接。该连接剂与该颗粒无机表面间的化学键接通常包含一种官能基与该无机组分中的金属原子及可能包含的其它原子间的化学键接。

[0151] 该连接剂与该聚合物及无机颗粒键合后,形成一种键合物,其包含使该连接化合物与该聚合物连结的所形成的官能基,和使该连接化合物与该无机颗粒连结所形成的另一官能基。该所形成或产生的官能基是涉及起始连接剂官能基的反应的反应产物。因此,可经该聚合物与该无机颗粒间的键合物中所存在的多种所形成官能基以确认在所形成的该复合材料中原先存在的连接剂。根据所形成该官能基的特性,该起始连接化合物官能基的特性在该最终复合材料中可以是或可以不是唯一确认的。例如,若包含多种连接剂分子,若连接剂包含超过两种官能基,或若该聚合物侧链起初包含超过一种官能基时,可以在键合物上发现超过两种官能基。

[0152] 经该连接化合物可使该无机颗粒键接在该聚合物结构内,或可以使该颗粒接枝至聚合物侧基团上。在大多数具体实施方式中,已键合的无机颗粒可交联该聚合物。明确地说,大多数具体实施方式涉及单一无机颗粒与几种聚合物基团的星形交联(star crosslinking)。通常可由以下因素控制该复合材料的结构:连接剂的密度、连接剂的长度、偶合反应的化学活性、聚合物上该活性基团的密度以及颗粒的填充量、和聚合物的分子量范围(亦即,单体/聚合物单位)。在其它具体实施方式中,该聚合物具有可以于末端位置或侧基团直接与该无机颗粒键接的官能基。在这些其它具体实施方式中,该聚合物包括可以与键接到该无机颗粒的适合连接剂官能基相当的官能基。

[0153] 该复合材料优选具有可充分分散遍及该复合材料结构内的稳定整体性无机颗粒。使用这种方法,可获得高填充量无机颗粒,且该复合材料内的颗粒不会有明显附聚现象。可以使用填充量大于约 50 重量%(且可以大于约 80 重量%)无机颗粒制备稳定复合材料。本领域技术人员都了解,在这些特定值以下的颗粒填充量涵盖在文中该揭示内容的范围内,且其是为一些填充量的适合截止值。就某些应用而言,低填充量(例如,1%或2%或更低)是优选的。

[0154] 为了形成高折射率材质,通常使用高颗粒填充量。由该无机颗粒与该聚合物的折射率体积比可知该复合材料的折射率约为一种线型组合。相对于较大无机颗粒,使用该毫微颗粒的优点为使光学材质具较高透明度及光散射现象减少,尤其可有效减少该电磁光谱

的红外线部分（其包括约 0.8 微米至约 5.0 微米的波长）的散射现象。

[0155] 可根据形成该化学键接聚合物 / 无机颗粒复合材料的基本构想形成各种结构。所得的结构通常取决于该聚合物 / 单体、连接剂及无机颗粒的相对用量，以及该合成方法本身。连接剂亦可被认定为偶合剂或交联剂。第一种复合材料结构如图 1 所示。该复合材料 100 包含无机颗粒 102，聚合物分子 104 及连接剂 106。在本具体实施方式中，该无机颗粒每一分子具有约 1 个连接键接到该聚合物分子的末端处。本具体实施方式仅简单描述几种原理，然而实际上，通常许多连接剂可以与每个颗粒键合以获得聚合物与各该颗粒所要的键合程度。以点表示这些部分之间的化学 / 共价键 108。

[0156] 在图 1 所示该结构中，各无机颗粒可以与大约一个聚合物链键接，但通常至少有一部分无机颗粒不与聚合物链键接，或与超过一个聚合物链键接。即使每一无机颗粒平均有一个连接剂，亦可能不形成该图 1 的结构。根据该连接剂与该无机颗粒进行组合时所使用的条件，有些无机颗粒可以与 2 或更多种连接剂键接，而其它无机颗粒可能不能与任何连接剂键接。

[0157] 此外，该聚合物与表面经改性的颗粒的相对用量会影响聚合物分子是否在两末端或仅在单一末端位置上与无机分子及连接剂的键接。例如，若该聚合物以明显较高的当量 / 摩尔浓度存在，则大多数聚合物分子可具有最多一个键合的无机颗粒。然而，在另一方面，混合量及其它加工参数亦可影响该最终结构。

[0158] 通常，许多交联分子可以与每个无机颗粒键接。由于适当数量的该连接剂与聚合物键接，所以具有已键合连接剂的无机颗粒可交联该聚合物。例如，一种交联无机颗粒的结构如图 2 所示。在本具体实施方式中，复合材料 110 包含与多个连接剂 106 键合的多数无机颗粒 102。经连接剂改性的无机颗粒再交联聚合物分子 104。图中以一组代表性组份符号表示。使用省略符号表示连续交联的结构。

[0159] 该图 1 结构与该图 2 结构的主要差异为连接的相对量。图 1 该结构每一无机颗粒具有约一个连接剂分子，而图 2 该结构每一无机颗粒具有超过一个连接剂。如上述，若在许多颗粒可以与超过一个连接剂分子键接，而其它颗粒不能与连接剂键接的条件下进行该颗粒的表面改性作用，则即使每一无机颗粒大约有一个连接剂，该表面经改性的无机颗粒亦可交联该聚合物。交联聚合物的详细结构（如图 2 所示）取决于该连接剂、无机颗粒、及聚合物分子的相对用量，也取决于该连接剂大小、该连接剂的化学反应性及该加工条件。该连接剂可具有超过两个官能基，因此该连接剂亦可交联该复合材料。

[0160] 在优选具体实施方式中，可使用该连接剂至少形成该颗粒表面上大部分单层。特别是，优选至少约 20% 单层涂敷至该颗粒上，且通常涂敷至少约 40% 单层。根据所测定该颗粒的表面面积及以该原子半径的可接受值为基准所估计的该连接剂分子半径来计算单层。由于这些高连接剂含量，所以可假定该连接剂能与该聚合物形成高交联性结构。在每个无机颗粒中，可形成星形交联结构。其以图形显示在图 3 中，其中无机颗粒 102 与许多连接剂 106 键接，该连接剂 106 接着与聚合物 104 键合。该无机颗粒的星形键合物周围可形成高交联性结构。预期这些结构亦与低颗粒浓度或从该颗粒表面开始的聚合物成长有关。

[0161] 另一种复合材料结构 112 如图 4 所示，其中该聚合反应是于该表面经改性的无机颗粒存在下进行。该颗粒变成该聚合物结构不可缺少的部分。可以使用多种不同单体单位来形成共聚物。使用适当选择的官能基及 / 或可形成相继聚合反应的聚合条件，从而形成

嵌段共聚物。嵌段共聚物在下文中将进一步描述。在图 4 该具体实施方式中,相对于该无机颗粒 102 及连接剂 106 的该单体 114 相对用量决定了明确的结构。如图 4 所示,单体 114 与其它单体 114 或连接剂 106 键接。在其它具体实施方式中,该单体可包含仅与连接剂分子而不与其它单体键接的官能基。在此种其它结构中,该表面改性的无机颗粒是形成聚合物所不可缺少的要素,其中该无机颗粒与连接剂可作为该聚合物内的重复单位。

[0162] 图 4 的复合材料 112 中该交联程度取决于该连接剂比较于无机颗粒及单体的相对用量。此外,该单体可具有 3 或更多个共价键而在其本身之间能形成交联。因此,可形成多种结构。图 4 中,只是清楚地显示代表性的标号试样,并使用省略符号以进一步表示结构。

[0163] 接枝的无机颗粒复合材料的具体实施方式如图 5 所示。复合材料 140 包括具有单体 144(其含官能性侧基团 146)的聚合物 142。侧基团 146 与连接剂 106 共价键接,其中连接剂 106 是与无机颗粒 102 化学键接。当然,若使用不足量的表面经改性的无机颗粒,或若该侧基团的出现频率太高(就使用聚丙烯酸而言),可能不会侧基团 146 都与连接至无机颗粒 102 的连接剂 106 键接。

[0164] 另一具体实施方式如图 6 所示。在图 6 该具体实施方式中,复合材料 160 包括共聚物 162,其含具官能侧基团 166 的单体 164,及不含官能侧基团的单体 168。可由相对于该总单体数的具官能性侧基团的单体相对量来控制该无机颗粒接枝程度。

[0165] 若该连接剂分子的用量增加,该接枝无机颗粒亦可在聚合物链之间形成交联。参考图 7,复合材料 180 包含聚合物分子 182,其具有含官能性侧基团 186 的单体 184,及不含官能性侧基团的单体 188。具有连接剂 106 的无机颗粒 102 可以在两个官能化侧基团之间交联。该交联程度取决于全部各成份的相对量。

[0166] 在图 1-7 全部该结构中,可能形成嵌段共聚物。例如,与该连接剂键接的该聚合物链本身可以是嵌段共聚物。因此,所形成该结构为一种与无机颗粒连结的嵌段共聚物。在一种形式中,已经与该连接剂键接的无机颗粒可按图 3 星形键合物的方式交联嵌段共聚物。此种嵌段共聚物如图 8 所示。无机颗粒 200 与连接剂 202 键接。连接剂 202 与具有嵌段 206、208 的嵌段共聚物 204 键接。

[0167] 如图 8 所示,该无机颗粒可由该共聚物的侧基团与该聚合物键接以交联该复合材料。通常,该无机颗粒可以只与该聚合物一个嵌段或两个嵌段的侧基团键接。如图 8 所示,该无机聚合物仅与共聚物 204 的嵌段 206 接枝。

[0168] 在其它另外具体实施方式中,各嵌段可以与不同种类的经改性无机颗粒键接。例如,一种无机颗粒可以与一种连接剂分子键接,而第二种无机颗粒与第二种连接剂键接。一种连接剂具有可以与该嵌段共聚物的一个嵌段键接的适合官能基,而该第二种连接剂具有可以与该嵌段共聚物的另一个嵌段键接的适合官能基。

[0169] 此种共聚物如图 9 所示。该复合材料包含第一种无机颗粒 220 及第二种无机颗粒 222。不同颗粒种类的差别在于其组成、结晶结构及 / 或物理性质。无机颗粒 220 与第一种连接剂 224 键接,而无机颗粒 222 与第二种连接剂 226 键接。连接剂 224 与嵌段共聚物 230 的第一嵌段 228 键接,而连接剂 226 与嵌段共聚物 230 的第二嵌段 232 键接。

[0170] 若选定不同嵌段的化学组成在电荷、极性、疏水性等方面具有不同化学性质,则在该嵌段的溶液中会有分聚倾向。该分聚现象为一种自组织型式。可利用自组织性质进行自组装。

[0171] 各种具体实施方式间的性质差异取决于化学部分的细节、组份的相对量、及复合材料的结构。已描述了复合材料的代表性具体实施方式。显然,合并有各种特性的复合材料结构中的其它变异可以由合并及/或改变上述各种复合材料结构的特性获得。准确的复合材料结构取决于该聚合物与连接剂的性质、该组份的相对量、及该加工条件。

[0172] 选择该无机颗粒可产生所形成复合材料材质的所要性质。例如,可根据以下条件选择该无机颗粒:其光学性质、导电性、电/磁性质、热性质(例如,热膨胀)、发光性或催化活性。适合的无机颗粒包括,例如,金属/类金属颗粒,金属/类金属氧化物,金属/类金属氮化物,金属/类金属碳化物,金属/类金属硫化物,金属/类金属磷酸盐及其混合物。关于优选的性能和合成优选无机颗粒的方法在以下段落中详述。

[0173] 适合的聚合物包括有机聚合物、基于硅的聚合物及其它无机聚合物。只要具有可以与连接剂键接的端基及/或优选侧基团,许多不同聚合物种类皆适合。适合的有机聚合物包括,例如,聚酰胺(尼龙),聚酰亚胺,聚碳酸酯,聚氨基甲酸酯,聚丙烯腈,聚丙烯酸,聚丙烯酸酯,聚丙烯酰胺,聚乙烯醇,聚氯乙烯,杂环聚合物,聚酯及改性聚烯烃。使用尼龙聚合物(亦即,聚酰胺)及无机毫微颗粒形成的复合材料可称为 Nanonylon™。适合的聚合物包括在该聚合物主链内的共轭聚合物,例如,聚乙炔;和在该聚合物主链内的芳香族聚合物,例如,聚(对-亚苯基),聚(亚苯基亚乙烯基),聚苯胺,聚噻吩,聚(苯硫醚),聚吡咯及其共聚物与衍生物。部分聚合物可以在官能性侧基团处与连接剂键接。该聚合物本质上可包含所要官能基,可经化学性改性导入所要官能基,或与单体单元共聚合导入一些所要的官能基。导电性聚合物尤其可用在某些应用方面。一旦掺杂电子受体(例如,卤素)或电子给体(例如,碱金属)时,聚乙炔可成为一种电导体。在许多具体实施方式中,尽管上述聚合物之一的存在量占该聚合物/单体组分重量的至少约50%(可视需要占至少约75%,和视需要占至少约90%)也还是可以使用聚合物的混合物。同样,有些复合材料只含可以在该复合材料内键接的单一聚合物/单体组分。在交联结构内,除了被认为并非聚合物的烃链(除非其具有重复侧基团或在该链内具有至少约50个碳-碳键)外,可以由3或更多个沿着链上的重复单元来鉴别一种聚合物。

[0174] 优选的基于硅的聚合物包括聚硅烷及聚硅氧烷(硅酮)聚合物,例如,聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)。聚硅氧烷尤其适以形成具接枝无机颗粒的复合材料。为了形成这些接枝复合材料,该聚硅氧烷可以经氨基酸/或羧酸基团改性。聚硅氧烷为优选聚合物,因为它们对可见光和紫外线透明、高热稳定性、抗氧化降解性及其疏水性。其它无机聚合物包括,例如,磷腈聚合物(磷腈聚合物(phosphonitrile polymer))。

[0175] 优选为聚酰胺,因为可以使用未经反应羧酸基团或胺基团使该聚合物与该连接化合物共价键接。各种聚酰胺均可买到且具有所要机械性质,例如,该尼龙(Nylon)6。聚酰亚胺的重要性在于其具优良结构性及热性质。特别是,部分聚酰亚胺具很高热稳定性。就低温加工而言,有些氟化聚酰亚胺于紫外线下可固化。此外,有些聚酰亚胺对于红外线至少具有部分透明性。此外,聚酰亚胺可具有液晶性质。聚酰亚胺可直接或经官能性侧基团与连接剂的各种官能基键接。

[0176] 乙烯基聚合物引人注意的原因为其成本低,且可灵活选择所要侧基团的性质,并且许多不同乙烯基聚合物都是现有的。可经自由基引发作用合成乙烯基聚合物。特别重要的是丙烯酸类聚合物,因为其具有透明性及侧基团官能化。此外,可以使丙烯酸类聚合物共

聚形成嵌段共聚物,它可用来形成组织化的毫微量级结构。

[0177] 该连接剂为多官能性分子,其具有至少一种可以与该无机颗粒键接的官能基,及至少一种可以与该聚合物键接的官能基。该官能基优选定位在该连接剂分子内,因此对于与该无机颗粒的键接和与该聚合物的键接并不会产生立体干扰。所以,该连接剂可提供能形成复合材料的键接能力。在优选具体实施方式中,要与该无机颗粒结合的该官能基在化学上及官能上区别于和该聚合物结合的官能基,因此该连接剂不是只交联聚合物或无机颗粒在一起而未形成复合材料。该连接剂可包含超过两个官能基,因此在该复合材料内可形成化学交联。而且,应该以可减少(优选尽可能)该连接剂的自缩合反应的方法处理该连接剂。就可缩聚形成寡聚或类树脂连接剂的多一烷氧基或多一氯硅烷而言,上述处理法尤为恰当。

[0178] 支撑官能基的该连接剂构架通常为一种有机化合物,但亦可包含甲硅烷基及/或甲硅烷氧基部分。该有机连接剂构架可包含任何适合的有机部分,其包括,例如,直链或分支链碳链、环状碳部分、饱和碳部分、不饱和碳部分、芳香族碳单位、卤化碳基团、及其组合物。可以选择该连接剂的结构以得到复合材料的所要性质。例如,连接剂大小为可影响复合材料重复性及自组织性质。

[0179] 与聚合物结合的适合官能基是取决于该聚合物的官能度。通常,可根据已知键接性质选择该聚合物及该连接剂的官能基。例如,羧酸基团可以与硫醇、胺(伯胺及仲胺)及醇基团共价键接。作为特定实例,尼龙可包括未经反应羧酸基团、胺基团或其衍生物,它们是能够与连接剂共价键接的适合型式。此外,就与丙烯酸类聚合物键接而言,可以自丙烯酸或其衍生物形成一部分聚合物,因此丙烯酸的羧酸可以与连接剂的胺(伯胺及仲胺)、醇或硫醇键接。该连接剂的官能基可以选择性地只键合具特定组成的颗粒及/或具特定官能基的聚合物。该连接剂的其它适合官能基包括,例如,卤素、甲硅烷基($-\text{SiR}^3_x\text{H}_x$)、异氰酸根、氰酸根、硫氰酸根、环氧基、乙烯基甲硅烷基、甲硅烷基氢化物、甲硅烷基卤、单一、二一及三卤代有机硅烷、膦酸根、有机金属羧酸根、乙烯基、烯丙基与通常为任何不饱和碳基团($-\text{R}'-\text{C}=\text{C}-\text{R}''$),其中 R' 及 R'' 为在该结构内键接的任何基团。可以使用选择性键合以形成具有自组织作用的复合材料结构。

[0180] 该聚合物官能基与该连接剂官能基反应时,该起始官能基的特性可合并至该已键接结构中的形成物或产物官能基内。从该聚合物延伸可形成一种键合物。从聚合物延伸的键合物可包括,例如,有机部分,甲硅烷氧基部分,硫化物部分,磺酸根部分,膦酸根部分,胺部分,羰基部分,羟基部分,或其组合物。根据所形成该官能基,可显示或不显示原有官能基特性。所形成该官能基通常可以是,例如,酯基团,酰胺基团,酸酐基团,醚基团,硫化物基团,二硫化物基团,烷氧基团,炔基,氨基甲酸酯基团,胺基团,有机硅烷基团,含氢硅烷基团,硅烷基团,羟基硅烷,膦酸根基团,磺酸根基团或其组合物。

[0181] 若使用连接化合物,通常可形成一种官能基,其中该聚合物与该连接剂键接,并可形成第二种官能基,其中该连接剂与该无机颗粒键接。在该无机颗粒中,该官能基的鉴定可取决于特定原子是否与该颗粒或该官能基结合。这只是一种术语问题,且本领域技术人员能鉴别所形成的结构而不需要考虑该特定原子位于该官能基的位置。例如,羧酸与无机颗粒的键接可以使一种基团参与该颗粒的非金属/类金属原子的键接;然而,与该颗粒的组成无关,桥氧基通常可存在于所形成该官能基内。最后,化学键可延伸至金属/类金属原

子。

[0182] 可以与该无机颗粒键接的适合官能基是取决于该无机颗粒的性质。颁予 Kinkel 等人, 名称为“SURFACE-MODIFIED OXIDE PARTICLES AND THEIR USE AS FILLERS AND MODIFYING AGENTS IN POLYMER MATERIALS”的美国专利 US5, 494, 949 (其并于本文供参考) 描述使用甲硅烷化剂与金属 / 类金属氧化物颗粒键接的用途。该颗粒具有可以与该颗粒键接的经烷氧基改性的硅烷。例如, 可以与金属 / 类金属氧化物颗粒键接的优选连接剂包括 $R^1R^2R^3-Si-R^4$, 其中 R^1, R^2, R^3 为烷氧基 (其可水解并与该颗粒键接), 而 R^4 为适于与该聚合物键接的基团。三氯硅酸盐 ($-SiCl_3$) 官能基可经缩合反应于该金属氧化物颗粒表面处与羟基反应。

[0183] 通常, 可使用硫醇基与金属硫化物颗粒及某些金属颗粒 (例如, 金, 银, 镉及锌) 键接。羧基可以与其它金属颗粒 (例如, 铝, 钛, 锆, 镧及铜) 键接。同样, 已预期胺及氢氧化物基团可以与金属氧化物颗粒及金属氮化物颗粒以及过渡金属原子 (例如, 铁, 钴, 钯及铂) 结合。

[0184] 由于该连接剂官能基具能够与该无机颗粒键接的特性, 所以亦可以使与该无机颗粒键接的该连接剂官能基改性。该连接剂与该无机颗粒间形成化学键需要一或多个该无机颗粒原子。所形成的键合物中的一个原子是来自该连接化合物还是该无机颗粒, 并不很清楚。在任何情况下, 所形成的或产生的官能基可连结该连接剂及该无机颗粒。所形成官能基可以是, 例如, 上述得自该连接剂与聚合物的键接中的一种官能基。该无机颗粒中的官能基最后与一或多个金属 / 类金属原子键接。

[0185] 无机颗粒

[0186] 通常, 可以使用任何适合的无机颗粒以形成该复合材料。在优选具体实施方式中, 该颗粒的平均直径不超过约 1 微米。就优选应用而言, 所选择的该颗粒组成可以使该复合材料具有所要性质。特别是, 就具高颗粒填充量的复合材料而言, 无机颗粒是构成复合材料总性质的主要原因。因此, 例如, 该聚合物和无机颗粒的光学性质对于光学材料的形成都很重要。根据无机颗粒与聚合物的该折射率体积比, 可预测该复合材料材质的折射率大约为线型组合。

[0187] 颗粒优选可由激光热解形成, 用激光热解法可以形成一些具优良均匀性的亚微颗粒。小颗粒的加工优点为可形成小结构及平滑表面。此外, 小颗粒的优选性质包括使散射减至较低散射损失。

[0188] 通常, 关注的颗粒的集合物中初级颗粒的平均直径小于约 500 毫微米, 优选约 2 毫微米至约 100 毫微米, 或者约 2 毫微米至约 75 毫微米, 或约 2 毫微米至约 50 毫微米。本领域技术人员知道这些特定范围内的其它范围亦涵盖在本文中揭示内容中。经穿透式电子显微镜可评估颗粒直径。优选颗粒包括元素 / 非离子金属 / 类金属、金属 / 类金属氧化物、金属 / 类金属氮化物、金属 / 类金属硫化物、金属 / 类金属碳化物或其组合物。

[0189] 初级颗粒可具有大约球状粗外观, 或其可具有杆状形状、片状形状或其它非球形状。更严格检查时, 结晶状颗粒通常具有相当于该基础结晶晶格的小面。非晶形颗粒通常具有球状面。可根据沿着该颗粒的主轴所测定的平均长度测定具不对称性的颗粒直径。

[0190] 由于其尺寸小, 该初级颗粒因为与邻近颗粒间的范德华力及其它电磁力而有形成松散附聚物的倾向。如下文进一步描述, 这些附聚物可很大程度地分散。该次级或附聚颗粒

粒度取决于该颗粒初形成后的后续加工及该颗粒的组成与结构。在优选具体实施方式中，该次级颗粒的平均直径为约 2 毫微米至约 400 毫微米，优选为约 2 毫微米至约 100 毫微米，或者约 2 毫微米至约 50 毫微米。本领域技术人员均知道，这些特定范围内的其它范围亦涵盖在本文中所揭示的内容内。

[0191] 即使该颗粒可形成松散的附聚物，亦可以在该颗粒的穿透式电子显微相片中清楚看到初级颗粒的毫微米程度。该颗粒通常具有相当于以毫微米程度表示（如该显微相片中所见）的颗粒的表面积。而且，由于其每材质重量具有小尺寸及大表面积，所以该颗粒可表现独特性质。如颁予 Bi 等人，名称为“Batteries With Electroactive Nanoparticles”的美国专利第 5,952,125 号（其并于本文供参考）所述，例如，氧化钒毫微颗粒在锂电池内具有令人惊讶地高能量密度。

[0192] 该初级颗粒的粒度优选具有高度均匀性。如上述，激光热解通常可以使颗粒具有很窄范围的颗粒直径。而且，于适当温和条件下所进行的热加工并不会改变该颗粒直径的很窄范围。由于激光热解法使用气溶胶传递各反应物，所以该颗粒直径的分布对于该反应条件特别敏感。然而，若适当控制该反应条件，可以使用气溶胶传递系统获得很窄分布的颗粒直径。如自穿透式电子显微相片的检查所测定，该初级颗粒的大小分布通常可以使至少约 95%（且优选 99%）该初级颗粒的直径大于平均直径的约 40%，且小于该平均直径的约 160%。初级颗粒的直径分布优选可以使至少约 95%（且优选 99%）该初级颗粒的直径大于该平均直径的约 60%，且小于该平均直径的约 140%。本领域技术人员均知道，这些范围内的其它范围亦涵盖在本文中所揭示的内容内。

[0193] 而且，在优选具体实施方式中，初级颗粒没有一种平均直径比该平均直径约大 4 倍（优选约大 3 倍，更优选约大 2 倍）。换言之，该颗粒度分布实际上并未具有可表示少量具明显较大尺寸的颗粒的后部。其是该颗粒的小反应区及对应快速中止反应的结果。该大小分布后部中的有效截止表示在 106 中有少于约 1 个颗粒具有比高于该平均直径的特定截止值还大的直径。高颗粒均匀性可利用在各种应用中。

[0194] 此外，该毫微颗粒优选具有很高纯度。由于该激光热解反应，所以预期由激光热解制成的该毫微颗粒具有比其反应剂还高的纯度，且该结晶形成方法可排除该颗粒的污染物。而且，经激光热解制成的结晶状毫微颗粒具有高度结晶性。同样，由热加工制成的该结晶状毫微颗粒也具有高度结晶性。除去颗粒表面杂质的方法是加热，加热不仅使其达到高度结晶状而且全部可获得高纯度。

[0195] 激光热解法为一种能有效制备多种具窄平均颗粒直径分布的毫微大小颗粒的方法。特别是，可以使用激光热解以制备各种无机颗粒，例如，元素金属 / 类金属颗粒、金属 / 类金属氧化物颗粒、金属 / 类金属碳化物颗粒、金属 / 类金属氮化物颗粒及金属 / 类金属硫化物颗粒。或者，例如，可以使用在此引用的 Helble 等人的名称为“Apparatus for Producing Nanoscale Ceramic Particles”的美国专利第 5,447,708 号中所述的火焰产生装置以制备亚微颗粒。而且，可以使用例如在此引用的 Inoue 等人的名称为“Ultrafine Spherical Particles of Metal Oxide and a Method for the Production Thereof”的美国专利第 4,842,832 号所述的热反应室装置制备亚微米颗粒。此外，可以使用以各种基于溶液的方法（例如，溶胶凝胶技术）以制备亚微米颗粒。

[0196] 成功应用激光热解法制备所要无机毫微颗粒的基本特征为产生一种含金属 / 类

金属母体化合物、辐射吸收剂、通常及第二反应物的反应物流。该第二反应物可以是该所要产物所需的原子源（例如，氧），或可促使所要产物形成的氧化剂或还原剂。若于强光辐射下该母体可分解成所要产物，则并不需要第二反应物。同样，若该金属 / 类金属母体及 / 或该第二反应物可吸收该适合的光辐射，则不需要单独的辐射吸收剂。该反应物流可被强的光束（通常为激光光束）热解。当该反应物流离开该激光光束时，该颗粒很快骤冷。

[0197] 已使用反应物入口管（其与该激光光束的路径平行的方向明显地放大）研发了由激光热解法制备商品化颗粒的适合激光热解装置。该高能激光热解装置在这里引用的名称为“Efficient Production of Particles By Chemical Reaction”的美国专利第 5,958,348 号中有描述。适于激光热解生产颗粒所需的气溶胶母体的传递方法在这里引用的 Gardner 等人的名称为“Reactant Delivery Apparatus”的美国专利申请序列号 09/188,670 中有描述。

[0198] 由激光热解法制成的毫微颗粒可进行另外的处理以改变该颗粒的性质，例如组成及 / 或结晶性。例如，可以在使用前，使该毫微颗粒在气体气氛中进行热处理。于适当温和条件下，热处理对修饰该颗粒的特性是有效的，且不会破坏初始颗粒的超毫微粒度或窄的粒度分布。例如，亚微米氧化钒颗粒的热处理在本申请引用的 Bi 等人的名称为“Processing of Vanadium Oxide Particles With Heat”的美国专利第 5,989,514 号中有描述。

[0199] 已由激光热解（可有或没有另外的热处理制备几种不同种类的亚微米或毫微米大小颗粒。如上述这些颗粒通常具有很窄颗粒度分布。

[0200] 特别是，制备该氧化钒毫微颗粒的方法在本申请引用的 Bi 等人的名称为“Vanadium Oxide Nanoparticles”的美国专利第 6,106,798 中有描述。同样，制备氧化银钒毫微颗粒的方法在 Home 等人的名称为“Metal Vanadium Oxide Particles”的美国专利申请序号 09/246,076，现在则为美国专利 __, __, __, 和 Reitz 等人的美国专利申请序号 09/311,506（两者在此均被引用）中有描述。

[0201] 而且，已经由激光热解形成毫微大小的氧化锰颗粒。这些颗粒的制法在 Kumar 等人，名称为“Metal Oxide Particles”的美国专利申请案第 09/188,770 号（其并于本文供参考）中有描述。该申请案描述 MnO ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 及 Mn_5O_8 的制法。

[0202] 而且，如 Kumar 等人，名称为“Composite Metal Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/188,768，及 Kumar 等人，名称为“Reaction Methods for Producing Ternary Particles”的 09/334,203，与 Horne 等人，名称为“Lithium Manganese Oxides and Batteries”的美国专利第 6,136,287 号（全部 3 种专利文献均在此引用）所述，氧化锂锰毫微颗粒是由激光热解并经或未经后续加热处理而制备。

[0203] 该氧化硅毫微颗粒的制法在本申请引用的 Kumar 等人的名称为“Silicon Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/085,514 中有描述。该专利申请案描述该非晶形 SiO_2 的制法。由激光热解合成碳化硅成氮化硅的方法在本申请引用的 Reitz 等人的名称为“Particle Dispersions”1999 年 11 月 5 日申请的美国专利申请案序号 09/433,202 中有描述。

[0204] 该氧化钛毫微颗粒的制法在本申请引用的 Bi 等人，名称为“Metal (Silicon) Oxide/Carbon Composites”的美国专利申请案序号 09/123,255 中有描述。特别是，该申请

案是描述该锐铁矿及金红石 TiO_2 的制法。该氧化铝毫微颗粒的制法在本申请引用的 Kumar 等人的名称为“Aluminum Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/136,483 中有描述。特别是,该申请案揭示 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制法。使用气态传递的有足够蒸汽压的适合液态铝母体包括,例如, $s\text{-丁氧化铝}$ ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)。而且,许多适合固态铝母体化合物是可得到的,其包括,例如,氯化铝 (AlCl_3)、乙氧化铝 ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、及异丙氧化铝 ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)。

[0205] 此外,如本申请引用的 Kumar 等人的名称为“Tin Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/042,227 中所述激光热解法已可制备氧化锡毫微颗粒。氧化锌的制备是说明于本申请引用的 Reitz 等人的名称为“氧化锌颗粒”的美国专利申请案序号 09/266,202。特别是说明了 ZnO 毫微颗粒的制备。

[0206] 铁及碳化铁的制备是在本申请引用的 Bi 等人的名称为“由 CO_2 激光热解所产生的毫微结晶 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C 及 Fe_7C_3 ”的公开文献“J. Mater. Res. Vol. 8, No. 7, 1666-1674 (July 1993)”中描述。该氧化铁毫微颗粒的制法在本申请引用的 Kambe 等人的名称为“Iron Oxide Particles”的美国专利第 6,080,337 号中有描述。该银金属毫微颗粒的制法在本申请引用的 Reitz 等人的名称为“Metal Vanadium Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/311,506 中有描述。

[0207] 由激光热解制备硫化铁 (Fe_{1-x}S) 毫微颗粒的制法在本申请引用的 Bi 等人的 Material Research Society Symposium Proceedings, 第 286 册,第 161-166 页 (1993 年) 中有描述。硫化铁的激光热解制法所需的母体为五羰基铁 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 及硫化氢 (H_2S)。

[0208] 亦可以使用激光热解法制成氧化铈。气溶胶传递所需的适合母体包括,例如,硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)、氯化铈 (CeCl_3) 及草酸铈 ($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)。同样,可以使用激光热解法制备氧化锆。气溶胶传递所需的适合母体包括,例如,氯化氧锆 (ZrOCl_2) 及硝酸氧锆 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)。

[0209] 遵照类似于本申请引用的 Reitz 等人的名称为“Metal Vanadium Oxide Particles”的美国专利申请案序号 09/311,506 中所述的该氧化银钒毫微颗粒制法,由激光热解可制备硅酸铝及钛酸铝三元毫微颗粒。就蒸汽传递而言,适于制备硅酸铝的母体包括,氯化铝 (AlCl_3) 与四氯化硅 (SiCl_4) 的混合物,且就气溶胶传递而言,适合的母体为四(N-丁氧基)硅烷与异丙氧化铝 ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)。同样,就气溶胶传递而言,适于制备钛酸铝的母体包括,硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 及二氯化钛 (TiO_2) 的硫酸混合物,或异丙氧化铝及异丙氧化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 的混合物。

[0210] 颗粒分散液

[0211] 为了形成该复合材料,通常使该无机颗粒分散在液体中,并合并聚合物/单体组份及连接剂。该颗粒分散体的形成通常为该方法的一个特殊的步骤。优选使毫微颗粒的集合充分分散以便均匀引入聚合物复合材料内。液相颗粒分散液可提供能够形成所要复合材料结构的小的次级颗粒源。

[0212] 无机颗粒液体分散液的需要量通常取决于该颗粒浓度、该分散液组成、及该分散液的形成法。明确地说,该分散的程度实际上取决于该颗粒之间的相互作用、该颗粒与该液体的相互作用、以及该颗粒的表面化学性质。与熵及能量均有关。该分散程度及该分散液稳定性为制备均匀复合材料的重要特性,且该均匀复合材料不会受明显附聚颗粒的影响。

[0213] 通常,该液体分散液是指颗粒浓度不超过约 80 重量%的分散液。就形成颗粒分散液的方法而言,该特定颗粒浓度取决于选定的应用。在浓度超过约 50 重量%的情况下,各

种不同因素对于更稀的颗粒分散度参数的粘性共混物的形成和特性均很重要。颗粒的浓度可影响粘度,并可影响分散过程的效率。特别是,高颗粒浓度会增加粘度并很难使颗粒分散达到小的次级粒度,但应用剪切有助于颗粒分散。

[0214] 分散液的组成取决于分散剂及毫微颗粒的组成。适合的分散剂包括,例如,水、有机溶剂(例如,醇及烃)、及其组合物。该优选溶剂的选择通常取决于该毫微颗粒的性质。因此,应该选择可适于形成充分分散颗粒的分散剂及毫微颗粒。虽然 pH 取决于该结晶结构及表面结构,但是,例如,γ 矾土颗粒通常于酸性 pH 值约 3-4 下可充分分散,硅石颗粒通常于碱性 pH 值 9-11 下可充分分散,而氧化钛颗粒通常于 pH 接近 7 时可充分分散。通常,可以使具极少表面电荷的毫微颗粒优选地分散在低极性溶剂中。因此,可以使疏水颗粒分散在非水性溶剂或具低极性助溶剂的水溶液中,且可以使亲水颗粒分散在水性溶剂中。

[0215] 由于许多聚合物可溶于有机溶剂中,许多具体实施方式包括非水性分散液的形成。在有机溶剂中,已发现该分散液性质是取决于该溶剂介电常数。就 TiO₂ 而言,可形成具有溶剂介电常数 / 极性的中间值的良好分散液。其在以下各实施例中有进一步描述。

[0216] 此外,基于水的分散剂可包括另外的组分,例如,表面活性剂、缓冲剂及盐。就特定颗粒而言,分散液的性质可由调整其 pH 及 / 或离子强度来调整。添加惰性盐(例如,氯化钠、氯化钾或诸如此类)可改变离子强度。连接剂的存在可影响分散液的性质及稳定性。就 TiO₂ 而言,其在以下各实施例中有进一步描述。

[0217] pH 通常可影响分散颗粒的表面电荷。在等电点的 pH 值下,可获得最少表面电荷。表面电荷的减少可进一步形成附聚作用。因此,根据后续处理步骤,选择 pH 可获得所要量的表面电荷。然而,该溶液的 pH 可影响与连接剂的结合。

[0218] 液体可以施加呈溶剂化型相互作用的物理 / 化学力至该颗粒上,其有助于形成颗粒分散液。溶剂化型相互作用在性质上可以是高能和 / 或熵。可添加另外组分(例如,表面活性剂)至该液体中以帮助形成该颗粒的分散液。适合的表面活化剂包括,例如,辛基酚聚氧乙烯醚(以 **Triton® X** 出售),壬基酚聚氧乙烯醚(以 **Doxfax® 9N** 及 **Triton® N** 出售)及十二烷基三甲基溴化铵(C12TAB, CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃Br)。

[0219] 分散液的品质通常取决于形成该分散液的方法。在分散液中,除了由该分散液中的分散剂及其它化合物施加的化学 / 物理力外,可以使用机械力以分离初级颗粒,该初级颗粒可由范德华力及邻近颗粒间的其它短程电磁力聚集在一起。特别是,施加至该分散液的机械力强度及持续时间可大大影响该分散液的性质。可以施加机械力至该粉末,然后在溶剂中分散。或者,在使一种粉末或几种粉末由一种液体或几种液体合并后,可以施加机械力(例如,剪应力)以进行混合,搅动,射流冲击及 / 或超声波处理。

[0220] 次级粒度是指该粉末分散在该液体后所形成的该颗粒附聚物的粒度。若初级颗粒间的附聚力被破坏愈多,则得到的次级颗粒粒度愈小。若该颗粒间的力完全被破坏,则能得到至少有一些毫微颗粒的次级颗粒度与初级颗粒度相同的次级颗粒。使用表面活性剂及高剪应力有助于获得较小次级颗粒度。

[0221] 由已确定的方法(例如,动态光散射)可测定液体分散液内的次级颗粒度。适合的颗粒度分析器包括,例如,以动态光散射为主的 Microtrac UPA 仪器(得自 Honeywell)及以光子相关光谱学(Photon Correlation Spectroscopy)为主的 ZetaSizer Series 仪器(得自 Malvern)。现已完全确立液体中颗粒度测定的动态光散射原理。

[0222] 次级颗粒度小的优点为可利用该分散液形成具有均匀性质的复合材料。例如,较小的次级颗粒度,及小的初级颗粒的粒度,通常可有助于用复合材料形成较平滑及 / 或较小及较均匀的结构。在形成涂层时,使用由较小次级颗粒的无机颗粒分散液所形成的复合材料可形成更薄且更滑的涂层。在优选具体实施方式中,该平均次级颗粒直径小于约 1000 毫微米,优选小于约 500 毫微米,更优选约 2 毫微米至约 300 毫微米,又更优选约 2 毫微米至约 200 毫微米,且又更优选约 2 毫微米至约 100 毫微米。就特定颗粒集合而言,当然初级颗粒度为次级颗粒度的下限,因此平均次级颗粒度优选约为平均初级颗粒度。对于有些颗粒分散液,次级颗粒度可以是接近初级颗粒度,这表示该颗粒已充分分散。

[0223] 形成分散液后,最后可分离,因此不需持续机械搅拌或搅动,该颗粒就可集中在该容器的底部。稳定的分散液中的颗粒不会自分散液分离出来。不同分散液具有不同稳定程度。分散液的稳定性取决于颗粒的性质、分散液中的其它组成、使用形成该分散液的处理方法、及稳定剂的种类。适合的稳定剂包括,例如,表面活性剂。虽然可使用形成复合材料的适合处理方法以确保恒定的混合,预防颗粒分散液的分离现象,但是分散液优选具适当的稳定性,因此在进行后续形成复合材料的处理步骤时,使用分散液,可以不会有明显分离现象。

[0224] 复合材料的形成

[0225] 可同时或相继添加连接化合物及聚合物 / 单体组份至具有颗粒分散液的液体中。为了得到所要结果,可以选择合并各种成份的顺序。液体使用的条件优选适于与连接剂形成化学键,且可以与聚合物 / 单体成份形成其它化学键。形成复合材料后,可除去或固化该液体以留下由该复合材料形成的结构。

[0226] 可以先使该聚合物 / 单体复合材料形成一种溶液 / 分散液,然后才添加至该无机颗粒分散液内,或可以以固体型式添加该聚合物 / 单体至该颗粒分散液内。在优选具体实施方式中,可将聚合物 / 单体组合物溶于用于形成该颗粒分散液的液体。若聚合物 / 单体不溶于 / 不分散于颗粒分散液内,可缓慢添加聚合物 / 单体溶液至颗粒分散液内或者添加颗粒分散液至聚合物 / 单体溶液内,同时进行混合以发生反应。不论该聚合物 / 单体是否先溶解,自无机颗粒分散液分离可取决于该聚合物 / 单体溶解动力学及各种溶液 / 分散液所要的浓度。同样,键接动力学可影响该混合程序的顺序及细节。

[0227] 通常可添加该连接剂至颗粒分散液、聚合物 / 单体溶液或无机颗粒与该聚合物 / 单体的混合物内。就自聚合连接剂而言,优选添加该连接剂至颗粒分散液内,因此连接剂更可能与颗粒表面键接而不是进行自缩合反应。例如,烷氧基硅烷可水解至一种能够进行自聚合的型式。该连接剂的添加顺序及添加量可影响所形成该复合材料结构的细节。特别是,当与无机颗粒进行反应时,该连接剂优选充分分散以便可更均匀地与无机颗粒键接。

[0228] 在某些具体实施方式中,需要反应条件及 / 或催化剂的存在等来引发连接剂与该无机颗粒及 / 或该聚合物 / 单体的反应。在这些具体实施方式中,可以在调整添加催化剂的反应条件前,先混合各组份。因此,可以在调整反应条件或催化剂的添加前,形成良好混合的溶液 / 分散液以形成更均匀复合材料。

[0229] 处理及自组装

[0230] 形成聚合物 / 无机颗粒复合材料后,可以使该复合材料进行进一步处理。本文中为了方便起见,复合材料是指不论以溶液、分散液、涂料或固体型式的已键接的无机颗粒一

连接剂—聚合物 / 单体结构。例如,为了复合材料的贮存及 / 或为了方便使用起见,含该复合材料的溶液 / 分散液的性质(例如,浓度及溶剂组成)可以经改性以有利于进一步处理。接着如下文进一步描述的优选的具体实施方式,可以将该复合材料并至特定结构或器件内以便利用该复合材料的性质。为了便于形成定域器件,可以选择具有有助于复合材料进行自组织的聚合物以有助于自组装成为定域结构。可以使颗粒分离至复合材料的聚合物一相或另一相(其中,由于自组织作用,所以可鉴别不同聚合物相),从自组装作用可形成自组装结构。

[0231] 可以在进一步处理中直接使用形成复合材料的溶液 / 分散液。或者,可以从该液体中除去该复合材料,或将该复合材料放在不同液体中。经稀释可改变溶液 / 分散液的液体,亦即添加不同液体至溶液 / 分散液中,若复合材料具有可经透析管滞留的足够分子量,则经透析可取代液体,或经除去该液体和用置换液体来使复合材料溶解 / 分散。具有各种细孔大小的透析管是可买到的。为了取代液体,可形成一种液体混合物,接着经蒸发除去原有液体,若液体可形成共沸物,则蒸发除去的步骤特别有效。自液体中除去该聚合物 / 无机复合材料的方法包括:蒸发液体,过滤或离心分离复合物的分散液,或改变该溶液 / 分散液的性质(例如,pH,液体组成或离子强度)以诱发该复合物自该液体中沉降。

[0232] 通常,可使用标准聚合物处理技术(其包括热处理及溶剂处理方法)进行复合材料的处理。例如,可经压缩成形,注射成形,挤压及压延使该聚合物 / 无机颗粒复合材料形成结构。换言之,该复合材料可形成自由结构,例如,薄片。同样,利用某些技术(例如,挤出或控制软化的复合材料)可以使该复合材料形成纤维或纤维上的薄层。可经旋转浇铸及类似方法使溶液 / 分散液形成薄膜 / 涂层。形成的涂层具有各种参数,包括,例如,厚度少于约 1 微米的薄涂层。

[0233] 在某些具体实施方式中,经自组装使复合材料形成定域结构。可以选择该复合材料的组成及 / 或结构以促进该复合材料本身的自组织作用。例如,可以使用嵌段共聚物来使该聚合物的不同嵌段分离,这是许多嵌段共聚物的标准性质。适合的嵌段共聚物包括,例如,聚苯乙烯—嵌段—聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯—嵌段—聚丙烯酰胺、聚硅氧烷—嵌段—聚丙烯酸酯、及其混合物。这些嵌段共聚物可经改性使其包含可以与连接剂键接的适合官能基。例如,可以使聚丙烯酸酯水解或局部水解以形成羧基团,在聚合物形成时,若该酸基不会干扰该聚合反应,则全部或部分的丙烯酸酯可以被丙烯酸部分取代。或者,该丙烯酸酯中的酯基可以经二醇类的酯键取代,或经二胺的酰胺键取代,因此,仍然维持一种可以与连接剂键接的官能基。可以使用具有其它许多嵌段及其它类型聚合物组分的嵌段共聚物。

[0234] 可以使该无机颗粒只与该嵌段内的一种聚合物组分缔合,因此该无机颗粒可以与该分离嵌段共聚物内的聚合物组分一起分离。例如,AB 二嵌段共聚物可以只在嵌 A 内含无机颗粒,利用无机颗粒的性质,可使无机颗粒的分离具有官能性优点。同样,若该无机颗粒及对应聚合物具有不同溶剂化性质,则通过类似嵌段共聚物的不同嵌段可分离该聚合物与已结合无机颗粒。此外,该毫微颗粒本身可以与聚合物分离以形成一种自组织结构。

[0235] 其它有序共聚物包括,例如,接枝共聚物、梳状共聚物、星状嵌段共聚物、树枝状聚合物,它们的混合物等。全部种类的有序共聚物均可视为是一种聚合物共混物,其中该聚合物成份可以彼此化学键接。如下文各实施例所述,亦可以使用物理聚合物共混物,且其亦可

显示自组织作用。聚合物共混物包含化学上不同聚合物的混合物。如上文有关嵌段共聚物的描述,无机颗粒可只与该聚合物种类的一种亚组链接。物理上的聚合物共混物可显示与嵌段共聚物类似的自组织作用。该无机颗粒的存在可充分改变复合材料的性质,因此该聚合物与无机颗粒的相至作用可以仅与初生聚合物不同的其它聚合物种类进行物理上相互作用。

[0236] 不管自组织作用的机理如何,某些自组织复合材料包含与超结构或超结晶结构中的重复性有关的毫微颗粒。该颗粒可以或不可以是晶体本身,而且它们将具有该颗粒有序结构的性质。如下文进一步描述,光致结晶可利用这些结晶超结构。

[0237] 使用复合材料的自组织能力优选在基片表面上形成自组装结构。为了使该复合材料与该表面结合,可简单地将该聚合物涂覆在该表面上,或该复合材料可以与该表面形成化学键。例如,该聚合物可包含能够与该表面上的一或多种结构及/或一或多种材质链接的另外官能基。这些另外官能基可以是经挑选有助于该自组装方法的官能性侧基团。

[0238] 或者,该基片表面可具有能够与该聚合物及/或该无机颗粒键合的成分(表面连接剂),因此复合材料可经该聚合物或该无机颗粒与该表面链接。例如,该基片可包括具有一或多种官能基(例如,卤素如 Br、CN、SCOCH₃、SCN、COOMe、OH、COOH、SO₃、COOCF₃、烯位如乙烯基、胺、硫醇、膦酸根及其组合)的有机成分。或者,该表面连接剂的官能基可以与该聚合物中的未经反应的官能基反应。可以与该聚合物链接的该表面连接剂中的合适的官能基相当于可以与该聚合物链接的该复合材料连接剂中的官能基。

[0239] 在使用毫微颗粒进行自组装的一些具体实施方式中,一部分基片表面具有细孔,其可以是小洞、凹陷、空穴或诸如此类。该细孔可以呈有序排列或无规排列。该细孔的大小应该大于该毫微颗粒的大小。虽然该细孔的优选大小及该细孔的密度取决于所形成器件的所要的特定性质,但是,通常该细孔的直径小于 1 微米。

[0240] 为了使复合材料沉积在细孔内,将表面与复合材料的分散液接触。然后,使该复合材料的分散液去稳定,因此该复合材料就沉降在该表面上并进入该细孔内。使该分散液去稳定化的方法如下:改变 pH,例如调整 pH 至接近等电点;稀释表面活性剂;或添加可导致低稳定性分散液的助溶剂。所要量的复合材料沉积后,除去该分散液。然后,可以除去在表面上而不在细孔中的复合材料。例如,可以使用分散剂温和冲洗该表面以除去该表面上的复合材料。或者,可经抛光(例如,机械抛光或化学-机械抛光)将该表面弄平。若经适当选择的分散剂并不能很有效地分散复合材料,且若该冲洗步骤并未进行得很彻底,则可优选除去该表面上的复合材料,而使复合材料留在细孔中。

[0241] 可以使用阳极处理的氧化铝或其它金属氧化物形成多孔结构。阳极处理的氧化铝可形成高度定向并很均匀的细孔。将铝阳极放在稀酸(例如,硫酸,磷酸,或草酸)溶液中,可以在阳极氧化铝中形成细孔。由于铝被氧化,因此可形成具多孔的氧化铝。细孔直径至少可以在 4 毫微米与 200 毫微米之间不等。该细孔具有微米级的深度。形成多孔状阳极处理氧化铝的方法在以下资料中有说明:例如, D. Al-Mawlawi 等人“Nano-wires formed in anodic oxide nanotemplates”*J. Materials Research*, 9:1014-1018(1994) 及 D. Al-Mawlawi 等人,“Electrochemical fabrication of metal and semiconductor nano-wire arrays” in *Proc. Symp. Nanostructured Mater. Electrochem.*, 187th Meeting Electrochem Soc., Reno, NV, May 21-26, 1995, *Electrochem. Soc.* 95(8):262-273(1995)。

使用嵌段共聚物使硅石形成有序细孔排列,并填充该细孔以形成光致结晶的方法在 Norris 等人,名称为“Three-Dimensionally Patterned Materials and Methods For Manufacturing Same Using Nanocrystals”的美国专利第 6,139,626 号(其并于本文供参考)中有说明。

[0242] 在表面上形成多种器件的方法需要该器件中的有效组份定域在与该特定器件有关的指定界限内。为了经自组装将结构定域在指定界限内,所有程序通常需要一种可界定该结构界限的方法及使用化学亲和力以缔合该界限内该器件各组份的分别自组装的方法。该界限界定的方法通常采用外力以界定该结构范围。自组装方法本身通常并不能界定该结构界限。自组装是根据可以在作为组合物/材质缔合物的所形成结构内形成天然规律性的组合物/材质的天然感测功能。虽然该处理步骤的性质可要求一个特定的次序,但是该定域步骤可以在进行该自组装方法前或后进行。纯的作用可形成一种自组装结构,该结构使对应范围的化合物/有机颗粒复合材料涵盖在该界限内,并不涵盖该界限范围外的区域。

[0243] 可经活化界限内的自组装或经该界限外的区域去活化,使分别界定界限方法与该自组装方法偶合。通常,施加外力以进行活化或去活化过程。可以这样进行定域,例如,用掩模等,或使用具有聚焦辐射(例如,电子束,离子束或光束)的无掩模的平板印刷术。

[0244] 适合的活化或去活化技术的确认可根据所使用该特定自组装方法。该定域方法通常包括活化用于布局自组装结构的区域或使与选定位置分开的位置去活化。更详细地说,该定域方法可隔离出形成自组装结构的区域。可使用适合的物理力或化学材质以进行活化/去活化。

[0245] 适合这些目的的各种方法包括,例如,常规的集成电路加工方法。明确地说,可以使用掩模技术以隔离该活化/去活化的界限。可以在经该掩模界定的区域内进行辐射或化学作用。同样,可使用聚焦光束进行该定域作用。获得表面改性的适合聚焦光束包括,例如,光束如,紫外线或 x-射线;激光光束;电子束或离子束,这些光束可聚焦在选定区域以便进行活化作用或去活化作用。适合的聚焦方法为本领域已知的。

[0246] 活化方法可包括在所要位置形成特定材质,或除去会于该所要位置处抑制自组装的材质或组合物。明确地说,可以在该界限内形成一种特定材质,该特定材质可以使自组装方法在该界限内发生,而该界限外的表面材质不发生自组装方法。例如,可以在界限内形成与聚合物结合的化学活性层,而该界限外的基片表面具有不会与该聚合物结合的不同化学官能团。同样,可以自该界限内的区域中除去一层抑制化合物以曝露可以与该自组装方法所需的化合物结合的表面材质,例如,表面连接剂。该抑制化合物可以是一种光致抗蚀化合物,其在某些情况中可物理性阻塞该表面,且可以在进行自组装方法前或后选择性地除去。所选择的该光致抗蚀剂组合物或其它抑制化合物可抑制自组装方法,因此,由其后包围界限区域的该抑制化合物所涵盖的区域并不参与自组装过程。

[0247] 同样,可以使该界限区域外的区域去活化。例如,可以在全部表面上涂敷一种与自组装方法的化合物结合的组合物。然后,可以从该自组装方法所选定的界定区外除去该组合物。接着,该自组装方法只在该界定区内进行。此外,一种抑制剂材质可特异性地沉积在该界限区的外面,因此该自组装方法只在已除去该抑制材质的该界定区内进行。同样,可以使用辐射以使该界定区外的化合物去活化或解离。可以使用上述掩模及/或聚焦方法进行去活化方法。如上所述,可以处理各层以产生一种三维整体结构。

[0248] 连同自组装法一起使用的定域方法在本申请引用的 Kambe 等人的名称为“Self Assembled Structures”的美国专利申请案序号 09/558,266 中有进一步描述。

[0249] 复合材料的用途

[0250] 该聚合物 / 无机颗粒复合材料材质适用于有效形成可合并很多种材质的器件。该复合材料优选可并入一或多种如上述的各种很均匀的毫微颗粒。选择性地将特定复合材料并至特定器件内而由于该复合材料的选择性使器件可获得所要的功用。

[0251] 在优选具体实施例中,该结构可形成具有能集成而形成完整物件的二维或三维特性的微观构型。术语“毫微”被用于表示在各个自组装器件内的结构。所形成三维结构可形成一种超晶格或超结构。而且,可以使用由复合材料形成的纤维,例如,作为光学纤维或电子或光电子器件。

[0252] 沿着合并聚合物 / 无机颗粒复合材料的基片放置的结构实例如图 10 所示。参考图 10,基片 200 包括具有复合材料材质的结构或岛状结构 202, 204, 206, 208, 210, 212。集成的自组装结构在本申请引用的 Kambe 等人的名称为“Self Assembled Structures”的美国专利申请序号 09/558,266 中有进一步描述。结构 202, 204, 206, 208, 210, 212 中各复合材料可包含相同组合物或不同聚合物组合物及 / 或无机颗粒作为其它结构。优选毫微颗粒的初级颗粒具窄的粒度分布,例如,可经激光热解形成的上述毫微颗粒。同样,通常由于使用优选颗粒分散液,所以优选毫微颗粒具有小的平均次级粒度。

[0253] 可合并毫微颗粒或其它自组装组合物的适合器件包括,例如,能源如电池;光致结晶;活性电子或光电元件如场致发射器件;不活泼元件如电子互连器、阻挡层及绝缘层。可以使用自组装电活性颗粒连同导电性颗粒形成电极。同样,可以使用导电性聚合物及适合无机颗粒形成复合材料来形成该电极。

[0254] 光致结晶为复合材料成分的有序排列,其中该光致结晶的单位晶胞大小范围为约四分之一至约一光学波长。该材质的折射率取决于该光线的波长。例如,空气中的可见光波长为约 380 毫微米至约 780 毫微米。通常,相关的光致结晶的大小约 100 毫微米至约 1000 毫微米。该颗粒可形成具有不同折射率范围的结晶超结构。该光致结晶可以从有序排列的例如金属、硅石、氮化硅、氧氮化硅、氧化钛或氧化锌的毫微颗粒形成。由于该有序排列的大小,该光致结晶可具有能预防光线以任何方向传播的光谱带间隙。因此,可使用光致结晶控制自发射及使光线很明显的弯曲,可使用如上述的自组装以形成该有序排序。

[0255] 可以从导电性颗粒(例如,金属毫微颗粒,如银及金毫微颗粒)制造电互连器。同样,光互连器可使光能够在器件之间透射。具有适合折射率的材质可形成集成光互连器。为了透射可见光,可使用例如硅石、矾土及氧化锌。例如可以使用较高折射率材质,自氧化硅颗粒形成阻挡层。例如可以自,二氧化硅毫微颗粒形成绝缘层。显示器用的场致发射器件可掺入磷颗粒,例如,氧化锌或掺杂氧化锌。

[0256] 参考图 11,其是显示偶合器 / 分配器。偶合器 / 分配器 250 包括一个偶合臂 252 及两个分支物 254。可使用偶合器 / 分配器 250 经电子传导或光传导而连接多个器件。电及光传导的适合材质如上述。

[0257] 参考图 12 及 13,是显示场效应晶体管(FET)。FET300 包括源电极 302,漏电极 304,通道 306 及门电极 308。利用本文中所述的方法,使用自组装材质构成一或多个该器件。更详细地说,可以使用如上述的导电性金属形成电极 302,304,308。可以自电绝缘材质形成通

道 306。

[0258] 更详细地说,该聚合物/无机颗粒复合材料的使用尤其是用于形成具选择介电常数/折射率的器件。通过控制折射率,可专门设计用于特定应用的材料。适当挑选折射率对制造电或光学材质很重要。当没有光损失时,该折射率约为该介电常数的平方根,因此该折射率的操控相当于该介电常数的操控。所以,该折射率/介电常数与特定材质的光反应及电反应皆有关。在设计光互连器或电互连器时,折射率操控尤其重要。

[0259] 就光学材质而言,于界面处的光透射及光学性质直接取决于适合折射率的选择。更明确地说,一种材质的折射及反射光学性质直接与该折射率有关。例如,使用高折射率材质可以形成微透镜,其由于于具较低折射率材质的界面处会产生光弯曲现象,所以可聚焦光线。这些透镜可称为递级指数透镜。可根据斯涅耳定律(Snell's law) ($n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$,其中 n_1 及 n_2 为相关材质 1 及 2 的折射率,而 θ_1 及 θ_2 为相关角度) 表示光线弯曲角度。复合折射率的虚部分与光吸收有关。

[0260] 此外,一种材质的该电性质亦可取决于介电常数。例如,一种材质的电容直接与该材质的介电常数成正比。为了减少集成电路内电互连器的该电容,最好具有低介电常数,优选小于 2。因此,低 K 材质最适于制成集成电路。

[0261] 此外,一种材质的电反应的时间常数与该介电常数有关。为了反应电场,通常使传导介质以与 $e^{-gt/K}$ (其中 t 为时间, g 为常数,而 K 为介电常数) 成比例的速率接近静电平衡。因此,若 K 愈大,该导电愈慢接近平衡状态。在场效应晶体管中,最好具有高 K 材质邻接通道。在图 12 及 13 所示的该具体实施方式中,通道 306 可连接源电极 302 及漏电极 308。邻接该通道的 K 高材质的使用可减少电流渗漏。

[0262] 由于激光热解是合成多种无机颗粒/粉末的一种灵活的方法,所以可以选择能得到所要介电常数的这些颗粒。明确地说, TiO_2 通常具有范围为约 2.5 至约 2.9 的高折射率值。 SiO_2 通常具有约 1.45 至约 1.5 的低折射率值。聚合物通常具有约 1.3 至约 1.6 的低折射率值。高折射率复合材料的折射率优选为至少约 1.8。该低折射率复合材料的折射率优选不超过约 1.5。

实施例

[0263] 实施例 1- 氧化钛颗粒的形成

[0264] 经激光热解法可制备金红石 TiO_2 , 锐钛矿 TiO_2 , 及缺氧的蓝色 TiO_2 颗粒。在相当于图 14-16 中所示的室内进行该反应。

[0265] 参考图 14-16,热解反应系统 400 包括反应室 402,颗粒收集系统 404 及激光 406。反应室 402 包括反应物入口 414,其位于该反应室 402 的底部(其中反应物传递系统 408 与反应室 402 连接)。在本具体实施例中,该反应物是从该反应室的底部传递,而从该反应室的顶部收集该产物。

[0266] 屏蔽气体导管 416 位于该反应物入口 414 的前面及后面。惰性气体经通气口 418 传递至屏蔽气体导管 416 内。该屏蔽气体导管沿着该反应室 402 的内壁导引屏蔽气体以抑制反应物气体或产物与该内壁结合。

[0267] 反应室 402 沿着图 14 以“w”表示的线延伸。激光光束路线 420 经窗 422(其自主室 426 被管 424 取代)进入反应室内再经过反应室 402 的延伸方向。激光光束通过管 428

并离开窗 430。在一项优选具体实施方式中,管 424 及 428 距离主室约 11 英寸处取代窗 422 及 430。该激光光束终止于光束收集器 432。在操作时,该激光光束穿越经由反应物入口 414 产生的反应物流。

[0268] 主室 426 的顶部通往颗粒收集系统 404。颗粒收集系统 404 包含出口导管 434(其与主室 426 的顶部连接以接收来自主室 426 的物流。出口导管 434 将产物颗粒自该反应物流带至圆柱形滤器 436。滤器 436 在其一端处具有盖子 438。该滤器 436 的另一端牢系于圆盘 440。出口 442 固定于该圆盘 440 的中央处以提供至该滤器 436 的中央的通道。出口 442 经导管与泵连接。因此,通过该反应室 402 流至泵的物流,产物颗粒截留在滤器 436 上。

[0269] 将四氯化钛 (Strem Chemical, Inc., Newburyport, MA) 母体蒸汽加入反应室内,其方法为于室温下在容器中使 Ar 气体经过 $TiCl_4$ 液体鼓泡。使用 C_2H_2 气体作为激光吸收气体,使用氩作为惰性气体。使用 O_2 作为该氧源。添加另外氩作为惰性稀释气体。将含 $TiCl_4$, Ar, O_2 及 C_2H_4 的该反应物气体混合物导至该反应物气体喷嘴内以注射至该反应物室内。

[0270] 用于制备金红石 TiO_2 颗粒及锐钛矿 TiO_2 颗粒的代表性反应条件如表 1 所述。除了相应地定位颗粒收集器以便于更接近反应区的位置收集产物不同外,可以自与表 1 金红石 TiO_2 颗粒 (TiO_2 -1) 相同的条件获得蓝色缺氧金红石 TiO_2 (TiO_2 -2)。低室压力及低氧分压导致所产生的 TiO_2 的氧缺乏。该颗粒在空气中轻微加热会导致蓝色损失,并形成金红石结构。

[0271] 表 1

[0272]

	TiO_2 -1	TiO_2 -3
相	金红石 TiO_2	锐钛矿 TiO_2
BET 表面积 (米 ² /克)	64	57
压力 (毛)	110	150
Ar- 稀释气体 (slm)	4.2	8.4
Ar-Win(slm)	10.0	10.0
Ar-Sld. (slm)	2.8	2.8
乙烯 (slm)	1.62	1.25
载体气体 -Ar-(Slm)	0.72	0.72
氧 (slm)	2.44	4.5
激光功率 - 入口 (瓦)	1400	1507
激光功率 - 出口 (瓦)	1230	1350

[0273] sccm= 每分钟的标准立方厘米数

[0274] slm= 每分钟的标准升数

[0275] Argon-Win. = 流经入口 (490, 492) 的氩

[0276] Argon-Sld. = 流经槽 (554, 556) 的氩

[0277] 于表 1 的条件下制成的产物毫微颗粒的 x- 射线衍射图以图 17 表示。试样 TiO₂-1 具有相当于金红石 TiO₂ 的 x- 射线衍射图。试样 TiO₂-2 具有类似 TiO₂-1 的 x- 射线衍射图。试样 TiO₂-3 具有相当于锐钛矿 TiO₂ 的 x- 射线衍射图。图 17 中峰值的宽度显示试样 1 的结晶性低于其它两种试样。该试样 TiO₂-1 光谱中的部分峰值似乎由非晶形相引起。

[0278] 实施例 2- 颗粒悬浮液的形成

[0279] 本实施例是说明经如实施例 1 所述的激光热解法制备的氧化钛毫微颗粒形成充分分散稀释液。

[0280] 使用实施例 1 所述 3 种 TiO₂ 颗粒当中每一种形成悬浮液。分别使这 3 种颗粒粉末悬浮在水、乙醇、二甲基亚砷 (DMSO)、环己烷、环己酮及苯替酮 (phentydrone) (1, 2, 3, 4- 四氢 -9- 芴酮, THF) 内。使用 9.75 毫克 (mg) TiO₂ 粉末于 13 克液体中形成具 0.75 重量% TiO₂ 的悬浮液。使各试样在超声波浴中经超声波处理 2 小时。然后, 以目测法平行测定全部试样的相对沉积作用, 费时 2 周。

[0281] 结果表示在表 2 中。先后经 2 周及数月观测后, 以圆括弧表示全部试样的相对沉积作用, 其中值 1 表示最差, 而值 7 表示最佳。

[0282] 表 2

[0283]

溶剂	TiO ₂ -1	TiO ₂ -2	TiO ₂ -3
水	很劣 (3) 100% 沉降	很劣 (1) 100% 沉降	很劣 (2) 100% 沉降
环己酮	很佳 (4) ~ 90% 悬浮	很佳 (5) ~ 85% 悬浮	优 (7) ~ 100% 悬浮
环己烷	很劣 (2) 100% 沉降	很劣 (2) 100% 沉降	很劣 (3) 100% 沉降
乙醇	优 (6) ~ 95% 悬浮	良 (4) >75% 沉降	优 (6) ~ 90% 悬浮
THF	优 (5) ~ 95% 悬浮	优 (7) >30% 沉降 *	很劣 (4) ~ 100% 沉降
DMSO	很佳 (7) ~ 80% 悬浮 *	很佳 (6) >50% 沉降 *	劣 (5) >70% 沉降
甲苯	很劣 (1) 100% 沉降	很劣 (3) 100% 沉降	很劣 (1) 100% 沉降

[0284] * 该悬浮颗粒保持悬浮数月。

[0285] 使用环己酮及乙醇可形成适于短时期 (亦即, 经 2 周后, 可观测的最低沉积作用) 的最佳悬浮液。THF 亦能很充分地悬浮该试样当中一种。甚至经 2 周后, 这些悬浮液仍显示没有 (或只少许) 颗粒沉积现象。经 2 周后观测, 以介电常数 (K) 为变数, 相对等级的曲线如图 18 所示。该图解提出具中等极性的溶剂 / 分散剂可得最佳悬浮液, 而具低或很高介电常数的溶剂并不适合。

[0286] 以 Horiba 颗粒度分析器 (Horiba, Kyoto, Japan) 评估该悬浮液中的次级颗粒度。

经该颗粒度分析器分析显示所有可充分悬浮该颗粒的分散剂具良好分散性 / 低附聚。通常,全部该悬浮颗粒皆在 80 毫微米以下的大小区域内,平均颗粒度愈小,分布愈宽。

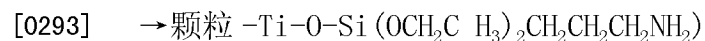
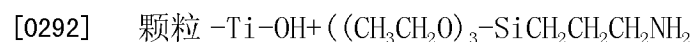
[0287] 由于该颗粒度分析器的检测限为 30 毫微米,所以使用内部标准以评估直径少于 30 毫微米的颗粒数。以 1 比 1 重量比率使具有良好特性的市售 TiO_2 粉末 (具 Al_2O_3 涂层的 R706,其平均颗粒度为 0.36 微米,且是得自 DuPont, Wilmington, DE) 与该毫微颗粒混合。用 Horiba 颗粒度分析器分析所形成的悬浮液。观察到小于约 10% 的毫微颗粒。因此,大多数毫微颗粒的直径小于约 30 毫微米,且不能由颗粒度分析器检测出来。然而,使用该颗粒度分析器测定的趋向表示出附聚的程度。特别是,使用可充分悬浮颗粒的溶剂可形成优良分散液。

[0288] 获得 0.003 重量%浓度氧化钛颗粒的乙醇溶液的吸收光谱。 TiO_2 -1, TiO_2 -2 及 TiO_2 -3 试样的吸收光谱分别表示在图 19-21 中。为了比较起见,类似的光谱是从浓度为 0.0003 重量%的 2 种市售 TiO_2 粉末的乙醇分散液得到的,其分别显示在图 22 及图 23 中。第一种粉末 (图 22) 购自 Alfa Aesar, Inc., Ward Hill, MA, 且其平均颗粒度为 0.17 微米。第二种粉末 (图 23) 是购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 且其平均颗粒度为 0.26 微米。

[0289] 图 23 中 TiO_2 的吸收光谱是说明在该光谱的可见部分及红外线部分内的块状 TiO_2 具有大吸收性。反之,图 19-22 中粉末的吸收光谱在该光谱的可见部分及红外线部分中具有很低的吸收性,但是在紫外线部分具有增强的吸收性。该吸收光谱的此种移位及窄化是由于该颗粒度减少所致。相对于产生图 22 该光谱的粉末而言,图 19-21 中激光热解物质的光谱具有又更低的可见光线吸收性及更窄且更强的紫外线吸收性。

[0290] 实施例 3- 氧化钛颗粒的表面处理

[0291] 使用氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 作为甲硅烷化剂进行这 3 种 TiO_2 颗粒的表面处理。APTES 被认为可经下述反应与该颗粒结合:



[0294] 该乙氧基的进一步连续水解可形成经醚型键合物与该颗粒结合的另外 Si 键。该甲硅烷化剂亦可发生部分自聚合反应,尤其若存在过量甲硅烷化剂及水。

[0295] 根据所测定的颗粒 BET 表面积,计算相对于该连接剂单层的颗粒表面的 1/2、1 及 2 的 APTES 用量。可添加过量甲硅烷化剂,因为并非全部该甲硅烷化剂可结合,且该甲硅烷化剂可发生部分自聚合反应。为了计算该涵盖范围,假定 APTES 以垂直于表面方式与的颗粒键接。然后,估计该分子的大小。此种算法只提供涵盖范围的粗略估计。如下述,实验上已发现在颗粒表面上的涵盖范围可以比自这些计算结果所估计的涵盖范围还更高。

[0296] 进行实验以检查该颗粒涂层。如以下实施例所述,这些甲硅烷化颗粒随后被用来形成聚合物复合材料。在形成这些复合材料时,聚合物在未从溶液中移出涂膜颗粒的情况下与该涂膜颗粒反应。使用乙醇作为该溶剂,这是因为相关的一种聚合物 (聚丙烯酸) 在乙醇中比在环己酮中更可溶。此外,乙醇吸水性较好,且水份有助于该乙氧基的水解。

[0297] 为了制备该甲硅烷化颗粒,在含痕量水的新乙醇中制备 APTES 溶液,其量适于 50% 涵盖范围,100% 涵盖范围及 200% 涵盖范围。根据部分试剂会遗留在溶液内及该计算涵盖范围值仅为粗略估计值的假定,使用另外试剂。在该干燥箱外侧准备具有 100 毫克

TiO₂-3 及 4 克溶液的小玻璃瓶以吸收水份。然而,必需避免长久曝露于水,且在添加溶剂后,必需密封该小瓶。该密封小玻璃瓶经超声波处理,然后静置约 72 小时。

[0298] 该粉末沉积在该小玻璃瓶的底部。使用吸管除去该上清液(亦即,该已沉降颗粒上面的溶液),然后添加新乙醇。接着,使该粉末充分悬浮。已发现该上清液含未经反应的甲硅烷化剂。用估计量满足 50%涵盖范围、100%涵盖范围及 200%涵盖范围的 APTES 制成的各该试样中,随着该上清液除去的原有 APTES 百分比分别为 44.7%、27.8%和 32.4%。因此,就 APTES 在该颗粒上的涵盖范围而言,该计算估计值似乎偏低,因为当初始溶液具有适于 200%涵盖范围的估计量并回收少于 50%时,可获得超过 100%涵盖范围。

[0299] 在以下实施例中描述该悬浮甲硅烷化颗粒与聚丙烯酸的相互反应。

[0300] 实施例 4- 聚(丙烯酸)/氧化钛颗粒复合材料的形成

[0301] 本实施例说明形成聚(丙烯酸)与 TiO₂-3 粉末及基于硅烷的连接剂的复合材料的方法。在这些研究中使用实施例 3 所述的经充分悬浮 APTES 涂覆的 TiO₂-3 颗粒。

[0302] 该聚丙烯酸被认为可经羧酸基团与甲硅烷化剂的伯胺反应形成酰胺键。该聚合物与该表面经处理颗粒的首先相互反应包括用该伯胺与羧酸形成盐。然后,于 140° -160° 温度下,该盐单位缩合以形成酰胺键。该反应的图示如下:

[0303] 聚合物 -COOH+H₂N-...-Si-O-Ti- 颗粒 →

[0304] 聚合物 -CONH-... Si-O-Ti- 颗粒。

[0305] 该复合材料的傅立叶变换红外光谱的红外线吸收带于 1664 厘米⁻¹,是酰胺键的频率特性。使用 2000MW 聚合物及两倍单层用量的 TiO₂-3 颗粒形成的复合材料的红外线吸收光谱如图 24 中 A 所示。使用未经改性的颗粒所形成复合材料的对应光谱如图 24 中 B 所示。不使用任何氧化钛颗粒的该聚合物的红外线吸收光谱如图 24 中符号 C 所示。图 24 中光谱 B 及 C 缺乏该酰胺吸收带。

[0306] 图 24 中光谱 A 涉及在合并各成份后,于 160°C 下经处理的复合材料。该光谱亦在图 25 中以 A 表示。于 120°C 下经处理的该复合材料的光谱(在图 25 中以 B 表示)显示较少形成明显的酰胺键。于 230°C 下经处理的复合材料的光谱(在图 25 中以 C 表示)显示酰胺键结构增加。

[0307] 使用两种不同聚合物分子量及两种不同颗粒填充量形成复合材料。亦添加聚(丙烯酸)(PAA)至未经甲硅烷化剂改性的颗粒的分散液中。将该悬浮处理的颗粒分成相等试样以形成不同的复合材料。使用每一份氧化钛颗粒 1 当量重的 PAA 制成较高颗粒填充试样,其可产生具 50 重量%颗粒的复合材料。使用每一份氧化钛颗粒 9 当量重的 PAA 制成较低颗粒填充试样,其可产生具 10 重量%颗粒的复合材料。该低分子量聚合物的平均分子量为 2,000 道尔顿(Dalton),而该高分子量聚合物的平均分子量为 250,000 道尔顿。因此,使用官能化 TiO₂-3 颗粒制成总共 4 种试样,并使用未经处理 TiO₂-3 颗粒制成 4 种对照物试样。

[0308] 一旦用该复合材料作为涂层时,可发现使用已经过处理的颗粒所形成的试样及使用未经处理的颗粒所形成的试样,其微结构有明显不同。将滴液放在表面上以形成该涂层。该滴液可覆盖该表面,并使其干燥。进一步分析该干燥复合材料。特别是,自该官能化颗粒比使用该未经官能化的颗粒可形成更平滑的材质。同样,可发现使用该高分子量聚合物所制成的试样及使用该低分子量聚合所制成的试样有明显差异。较低分子量聚合物可形成更平滑的材质。

[0309] 扫描电子显微相片 (SEM) 可分别用具甲硅烷化颗粒与具未经处理颗粒的复合材料所形成的涂料获得。具有 10% 颗粒填充量 (具有 2000MW 聚合物) 的甲硅烷化 (亦即, 经处理) 颗粒及未经处理颗粒放大两种倍数的 SEM 相片分别如图 26-29 所示。具有已经过处理的颗粒 (图 26 及 27) 的复合材料似乎比使用未经处理颗粒 (图 28 及 29) 所形成的复合材料能形成更平滑及均匀的材质。同样, 具已经过处理及未经过处理的颗粒的复合材料 (其颗粒填充量为 50 重量%) 的放大两种倍数的 SEM 相片分别如图 30-33 所示。具有已经过处理的颗粒 (图 30 及 31) 的涂料可形成平滑及均匀涂层, 而具有未经处理的颗粒 (图 32 及 33) 的复合材料显示附聚作用及粗糙表面。

[0310] 可获得使用分子量为 250,000 道尔顿的聚合物所形成复合材料的类似相片。具有 10 重量% 填充量颗粒的复合材料放大两种倍数的 SEM 相片如图 34-37 所示。已发现具有已经过处理颗粒 (图 34 及 35) 的复合材料比具有未经处理颗粒 (图 36 及 37) 的复合材料的附聚现象低得多。具有 50 重量% 填充量的复合材料的 SEM 相片如图 38-41 所示。再者, 使用已经处理的颗粒 (图 38 及 39) 所形成复合材料比使用未经处理的颗粒 (图 40 及 41) 所形成复合材料可形成更均匀且低附聚的薄膜。

[0311] 使用差示扫描量热法检查复合材料的热稳定性。首先于 600°C 在高真空下干燥试样。(1) 50% 填充量的经硅烷连接剂改性的 TiO_2 及 PAA (2000MW), (2) 的 50% 填充量的未改性 TiO_2 及 PAA (2000MW), (3) 自乙醇固化的 PAA (2000MW), 及 (4) 得自制造商的 PAA (2000MW) 的结果在图 42 中曲线表示。自官能化颗粒所形成的复合材料具有明显较高的热稳定性。

[0312] 实施例 5- 添加聚乙二醇可能发生自组织作用的证据

[0313] 进一步使实施例 4 所述经甲硅烷化官能性 TiO_2 颗粒与 PAA 所形成的复合材料与聚乙二醇混合以检查所形成该结构。

[0314] 在乙醇中使实施例 4 的 TiO_2 -PAA 复合材料 (具 50%(1:1) TiO_2 填充量的 PAA (2000MW)) 与聚乙二醇 (PEG) 共混。该共混物包含 90 重量% PEG 及 10 重量% TiO_2 -PAA 复合材料。将复合材料滴至表面上, 并干燥材质以形成该 PEG- TiO_2 -PAA 复合材料涂层。或者, 将该复合材料流延成薄膜。这两种方法得到相同的结果。用于比较的是形成全然不具有 TiO_2 颗粒的聚合物共混物。这些聚合物共混物可形成粘性表面而不形成平滑表面。

[0315] 当使用未经处理 TiO_2 颗粒形成该复合材料时, 添加该 PEG 后, 所形成该混合物在该聚合物薄膜内具有均匀分散的颗粒。目视可看到一些无规颗粒, 并可发现稍微剥裂现象。然而, 当使用具有该甲硅烷化官能性颗粒的复合材料时, 有分离成域现象。明确地说, 可以发现明显的条纹图式。该组织成为几何图案的作用可提供自组织的直接证据。

[0316] 实施例 6- 聚酰胺的复合材料

[0317] 本实施例包括形成氧化钛 / 尼龙复合材料的方法。使甲硅烷化氧化钛颗粒与 6-氨基-己酸反应可形成这些复合材料。本实施例说明使这些有机物聚合反应与形成复合材料同时进行。

[0318] 6-氨基-己酸可自聚合形成聚酰胺。该自聚合反应后, 所形成该聚酰胺的涂层可形成一种羽毛般的精细图案。不含任何氧化钛颗粒的该聚合物的对应 SEM 显微相片 (放大两种倍数) 如图 43 及 44 所示。若使用未经处理颗粒形成具有该聚酰胺的复合材料, 该颗粒会在该聚合物内分离, 且不会形成均匀复合材料, 在图 45 及 46 的 SEM 显微相片 (放大两种倍数) 中可清楚看到此种现象。该材质的基本结构可形成类似该单独聚酰胺聚合物所形

成的图案。然而,若使用已经过处理(亦即,甲硅烷化)的 TiO_2 -3 颗粒形成复合材料时,该复合材料所形成的结晶图案与由该聚合物单独形成结晶的图案不同。明确地说,该复合材料形成的图案具有较长程有序、多分支及不同范围标度上的有序。具有 50 重量%颗粒填充量的复合材料的 SEM 相片(放大两种倍数)如图 47-48 所示,其表示该颗粒在高度有序结构中的掺入。

[0319] 实施例 7- 己二酸的复合材料

[0320] 本实施例说明自单体单元形成复合材料的方法。在该情况下,该单体本身并未聚合。该单体与官能化 TiO_2 颗粒相互作用形成聚合物,其中该颗粒本身可以在总聚合物结构内形成星形键合物。

[0321] 单体单元为己二酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ 。该己二酸的各羧酸官能基可以与甲硅烷化剂的伯胺结合。因此,以己二酸和所述甲硅烷化颗粒作为最终聚合物中的单体单元而形成网状聚合物,且该甲硅烷化颗粒可作为该最终聚合物的单体单位。傅立叶变换红外线测定法证实该己二酸与该官能化颗粒反应时形成酰胺键。具有酰胺键的甲硅烷化颗粒(A),及未经处理颗粒(B)的复合材料红外线光谱如图 49 所示。

[0322] 使用未经处理的 TiO_2 颗粒所形成该 TiO_2 - 聚合物复合材料可形成无图案的均匀涂层。在使用甲硅烷化 TiO_2 颗粒所形成的该复合材料中,目视可看到形成单一带的颗粒集结现象,亦即检验时可清楚看到该单一带。

[0323] 上述具体实施例是作为说明用而非限制用的。另外的具体实施例仍属于本权利要求的范围。虽然已用优选的具体实施方式说明本发明,但本领域技术人员将会了解,只要不违背本发明的构思及范围,本发明的形式及细节可以变化。

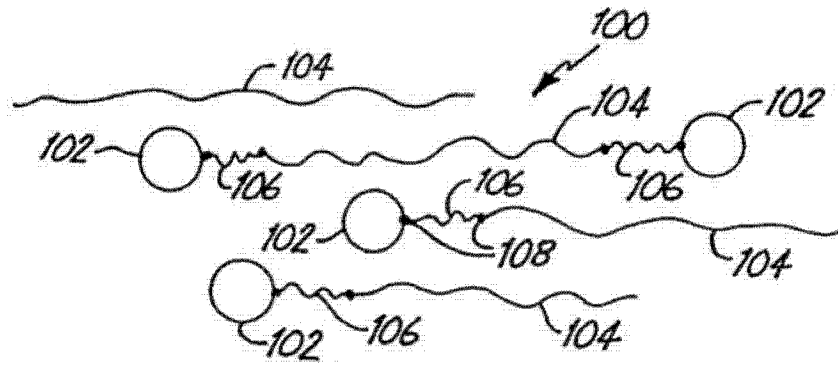


图 1

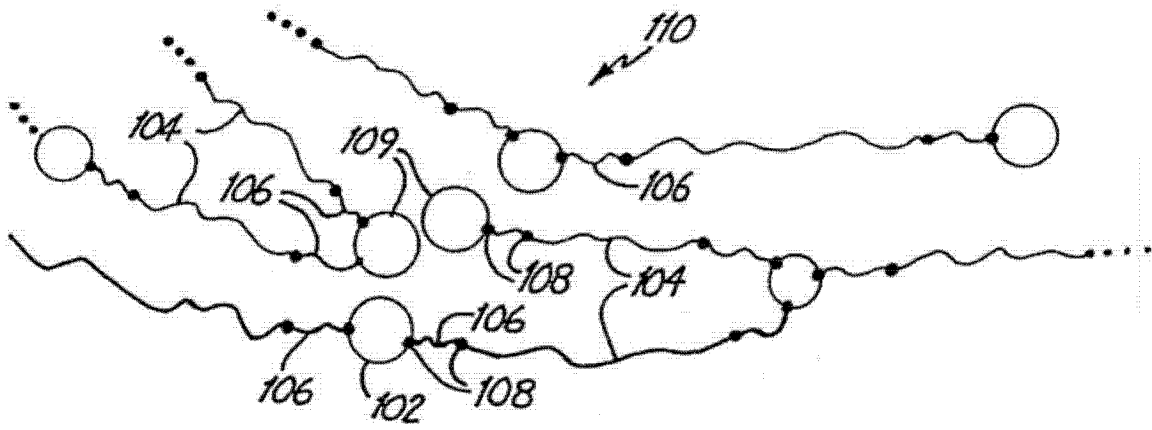


图 2

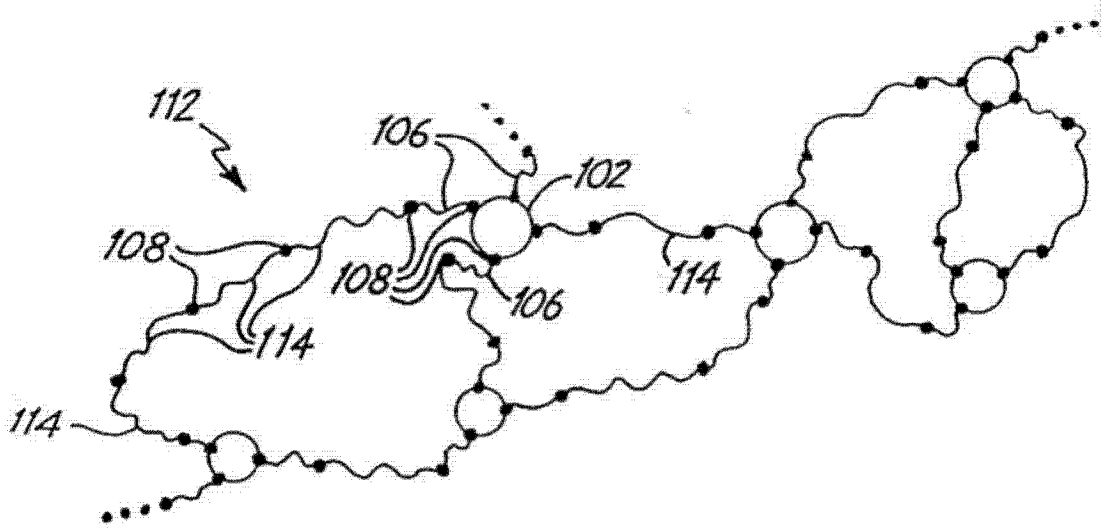


图 4

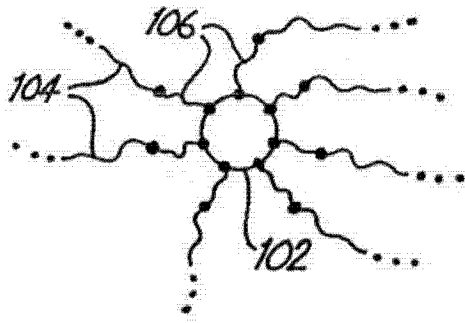


图 3

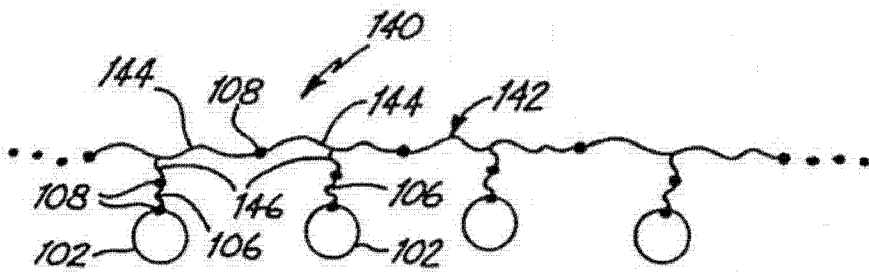


图 5

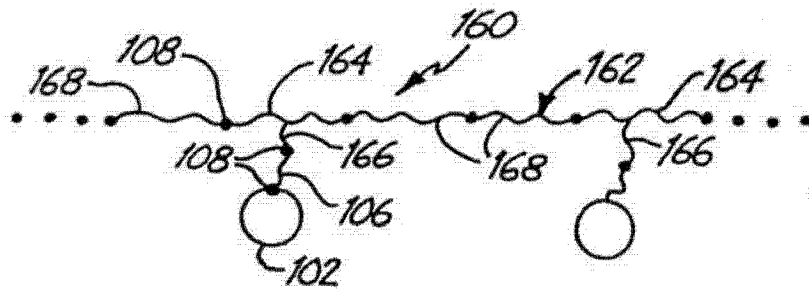


图 6

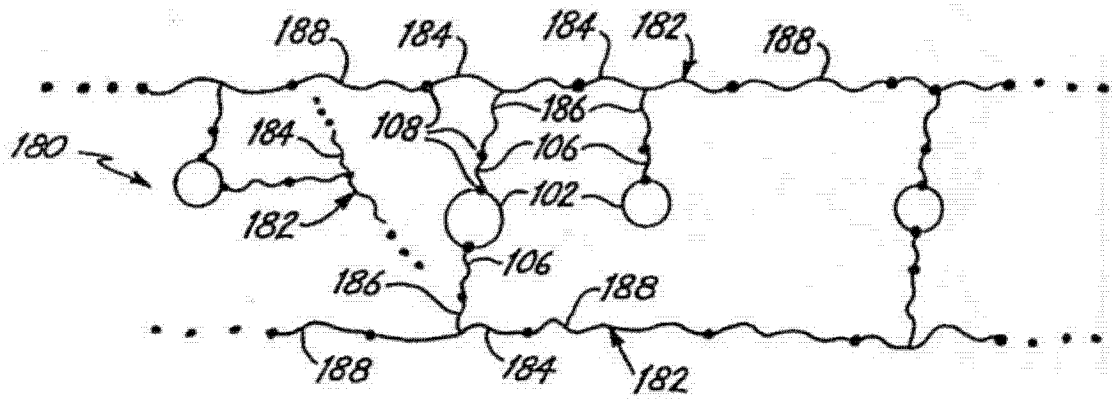


图 7

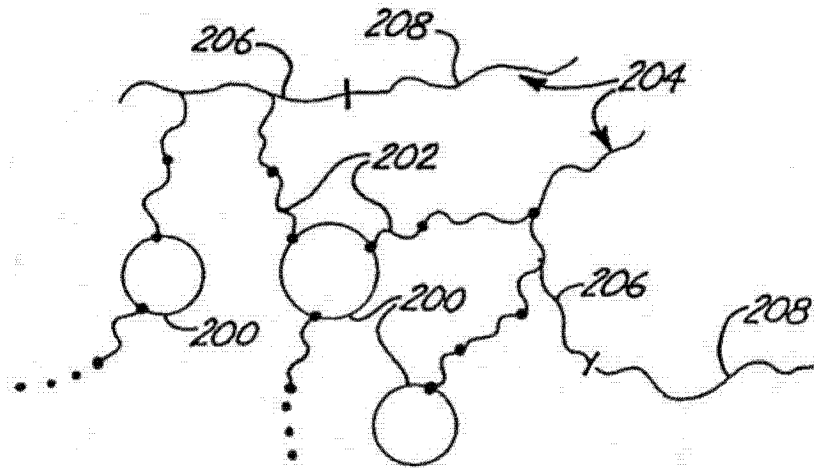


图 8

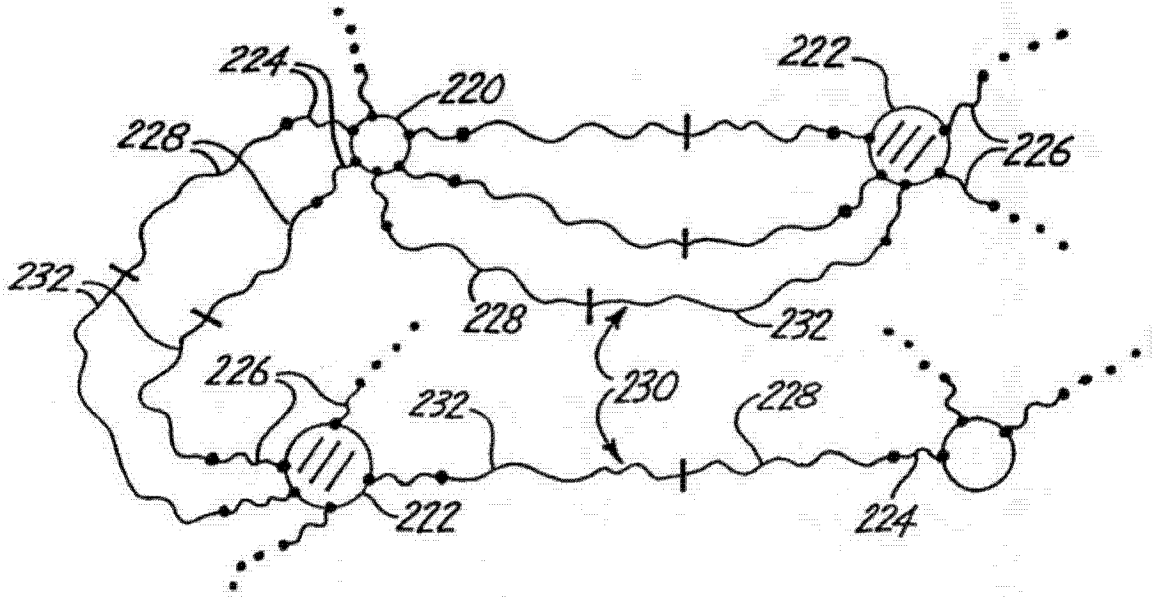


图 9

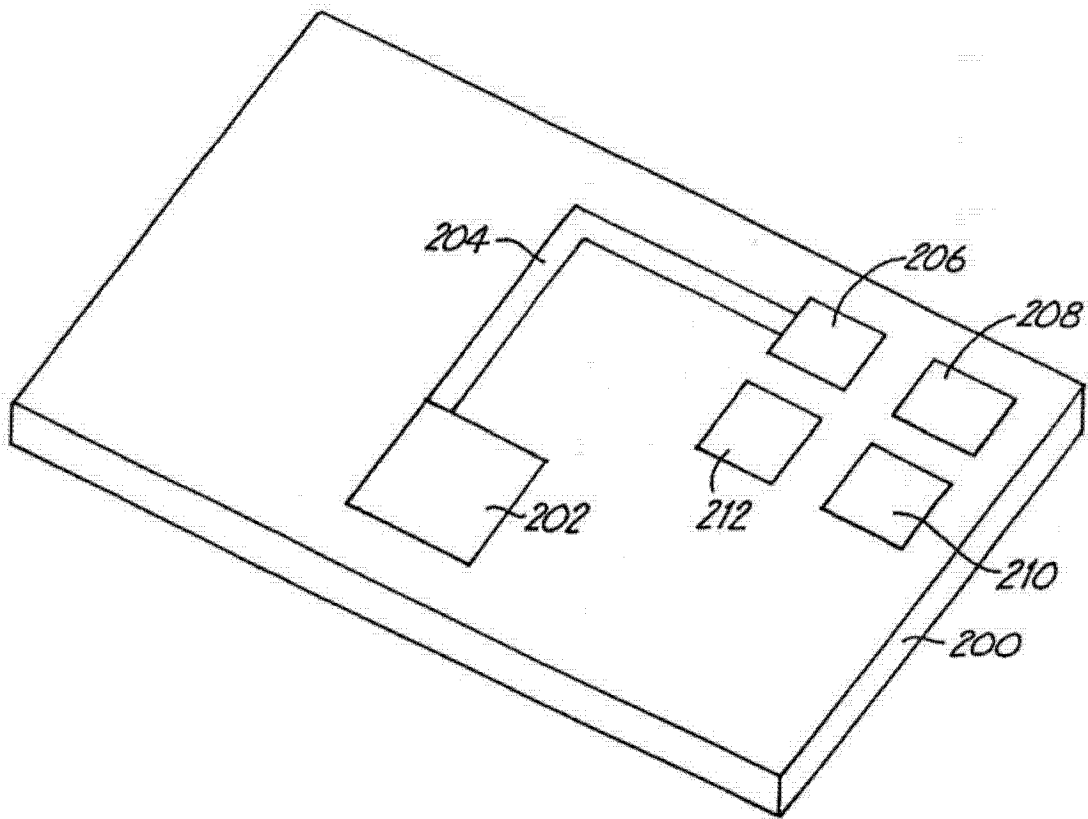


图 10

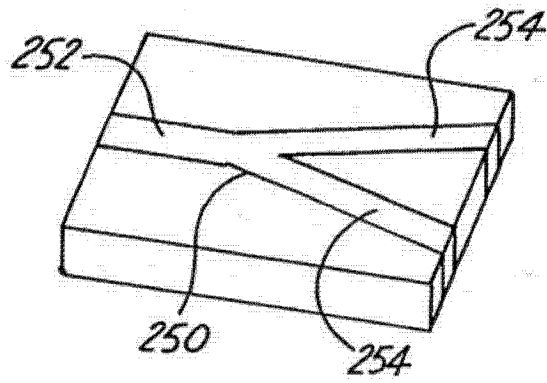


图 11

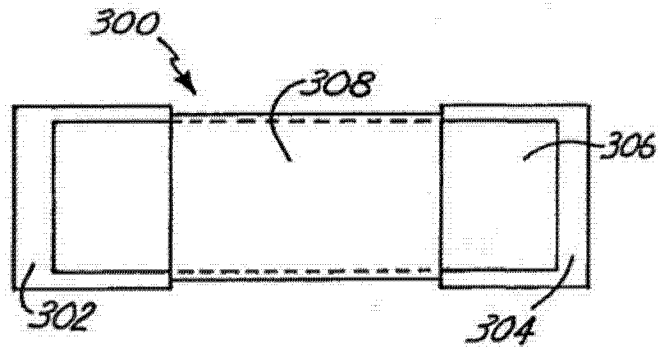


图 12

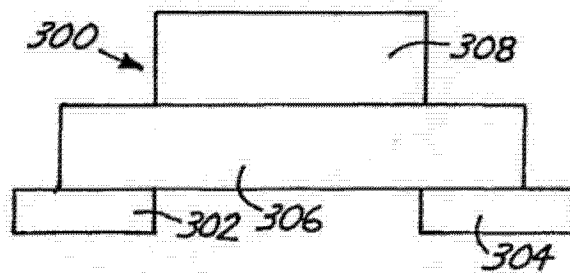


图 13

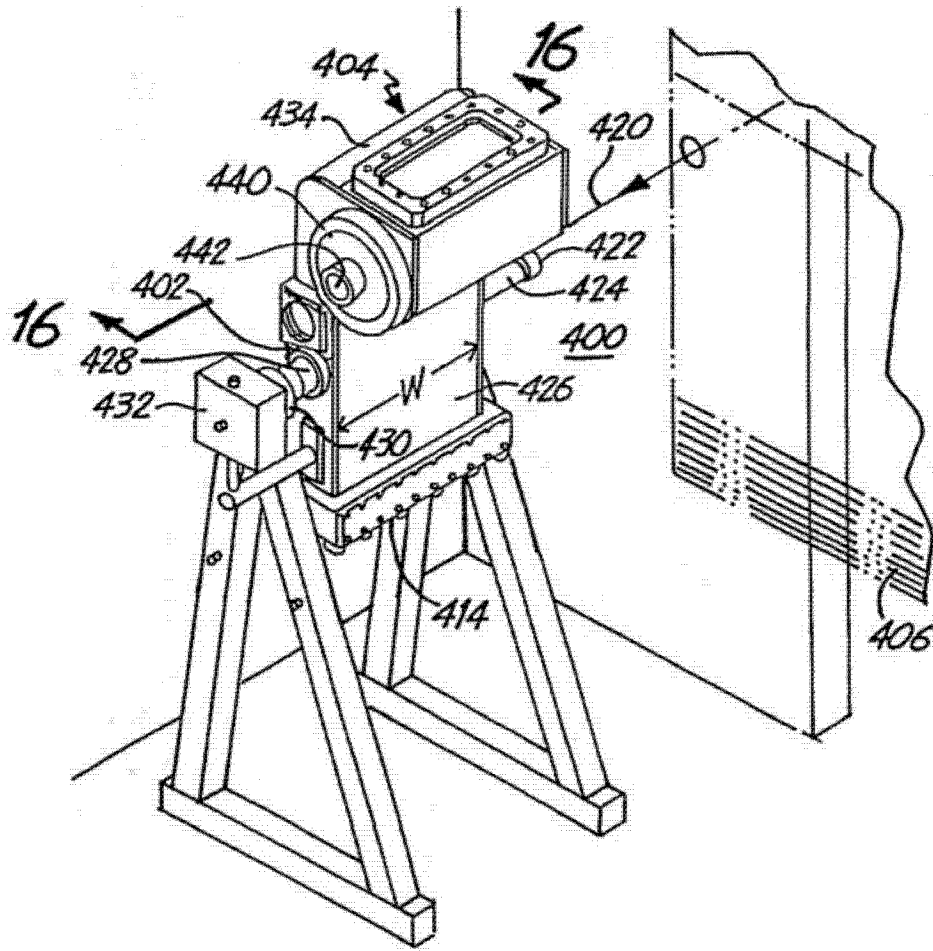


图 14

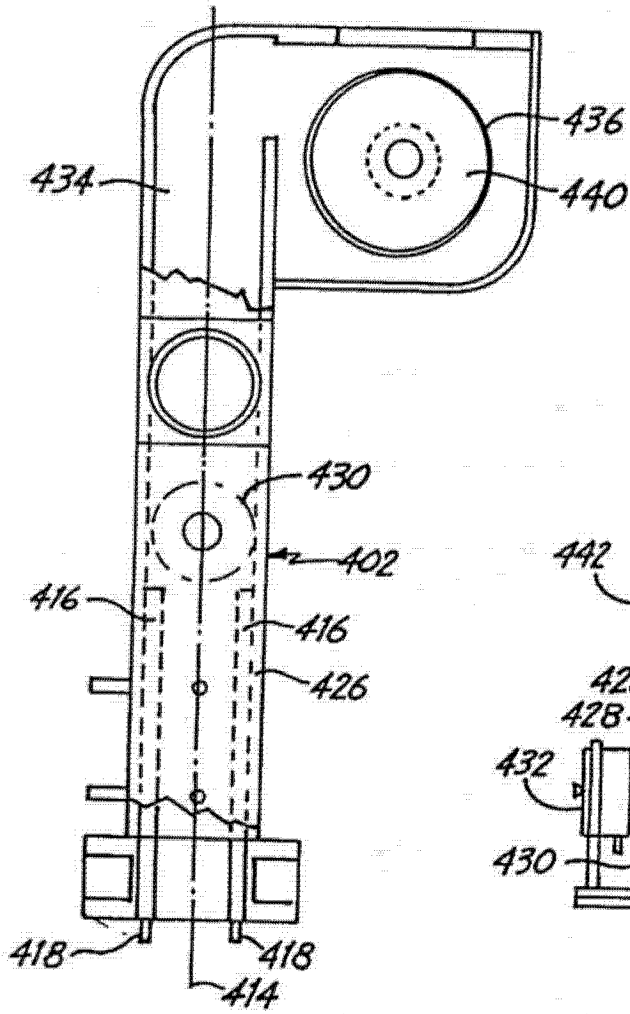


图 15

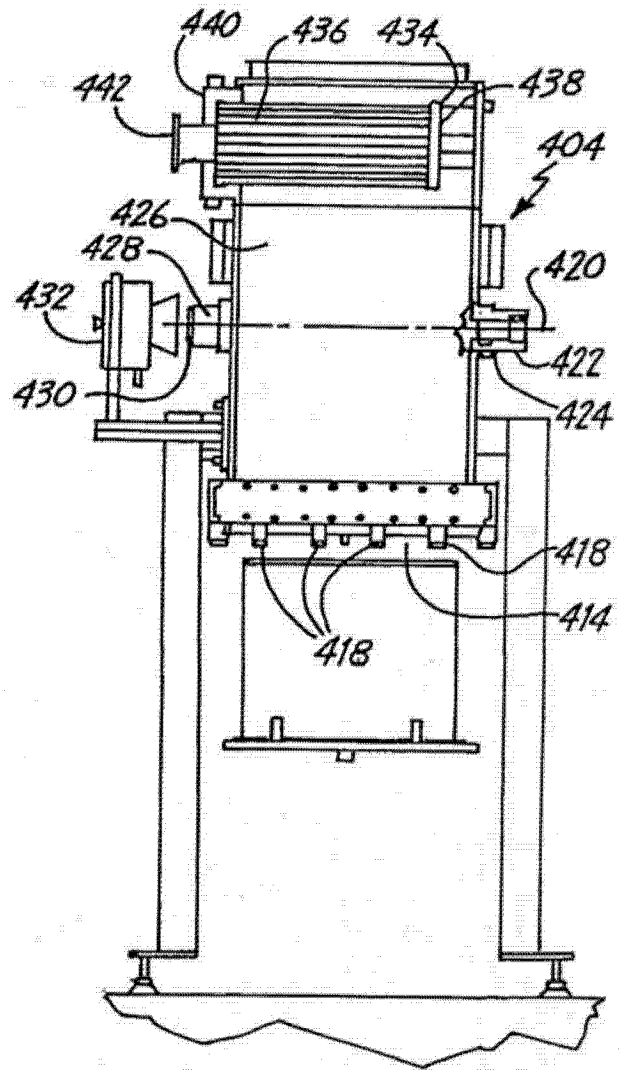


图 16

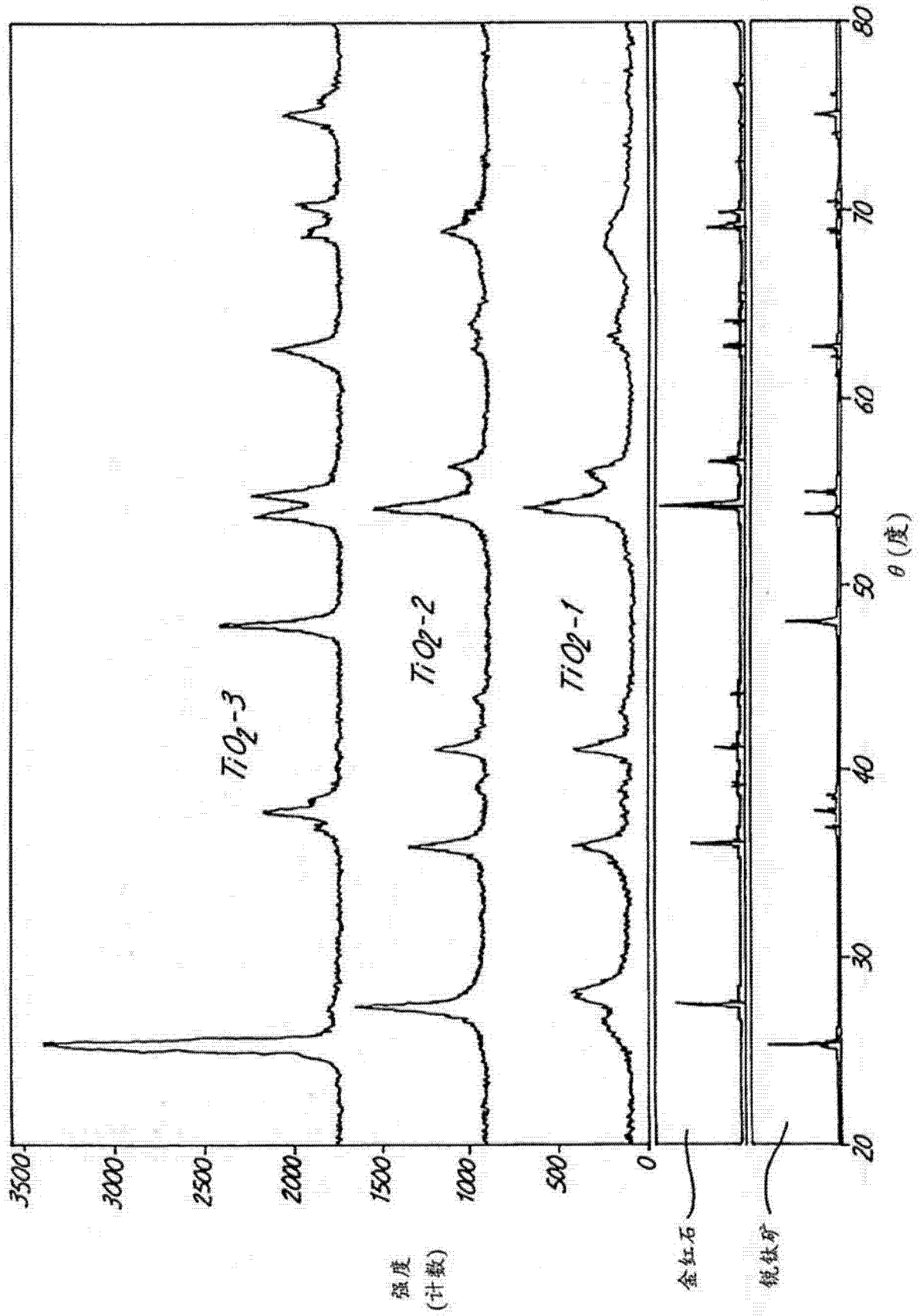


图 17

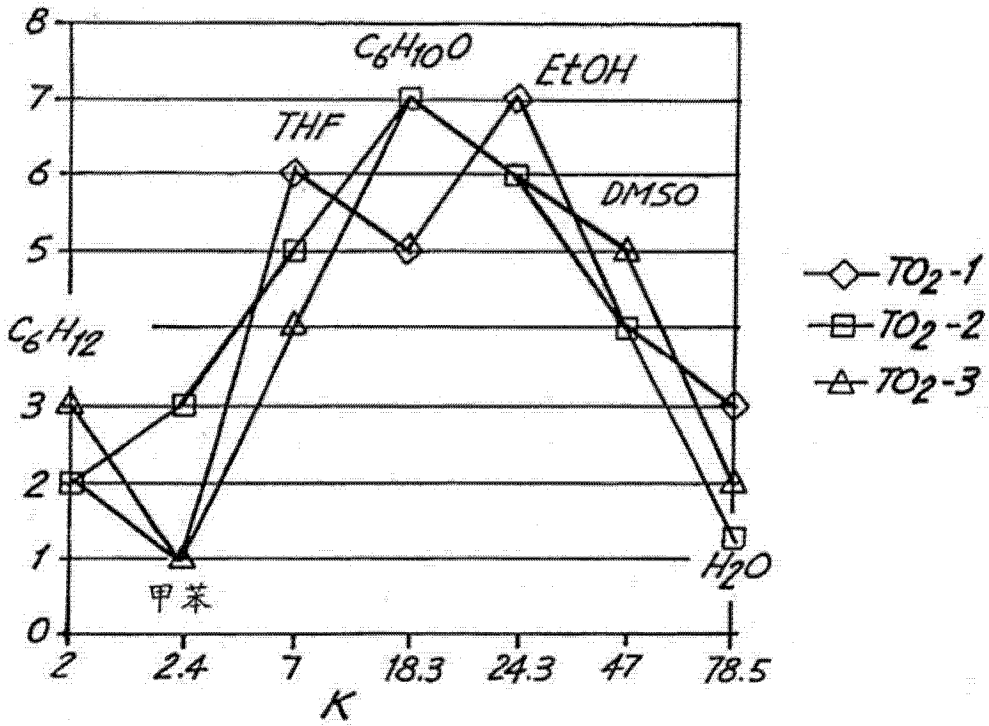


图 18

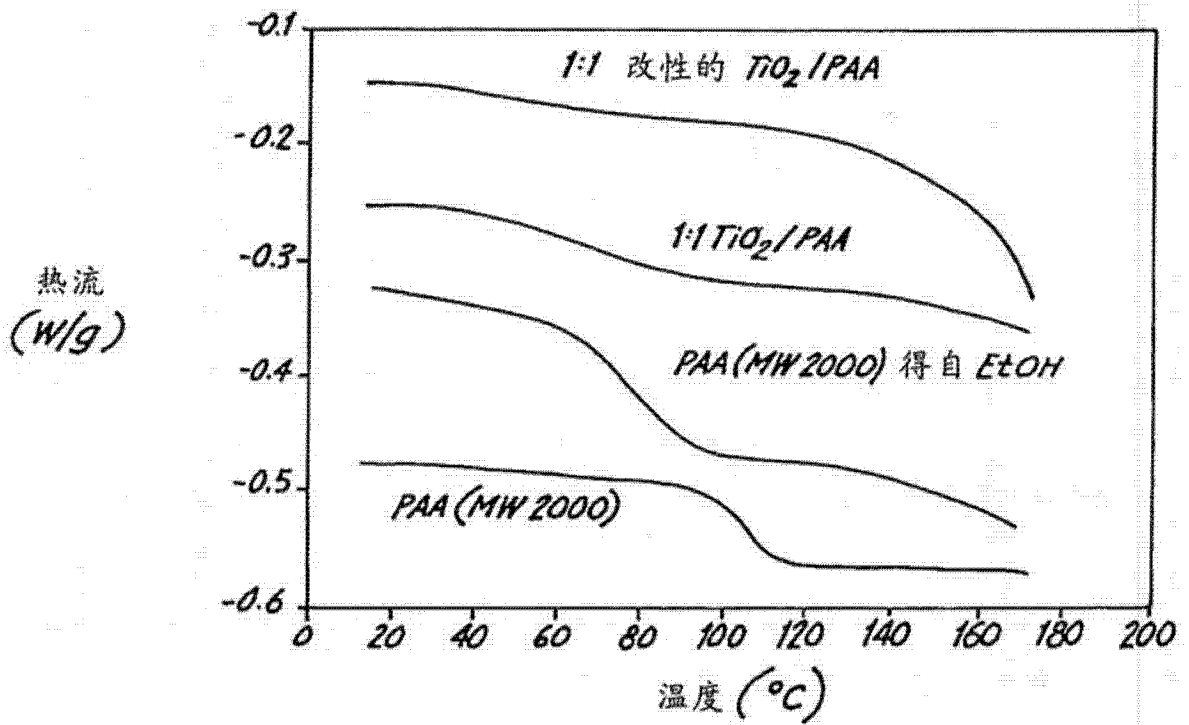


图 42

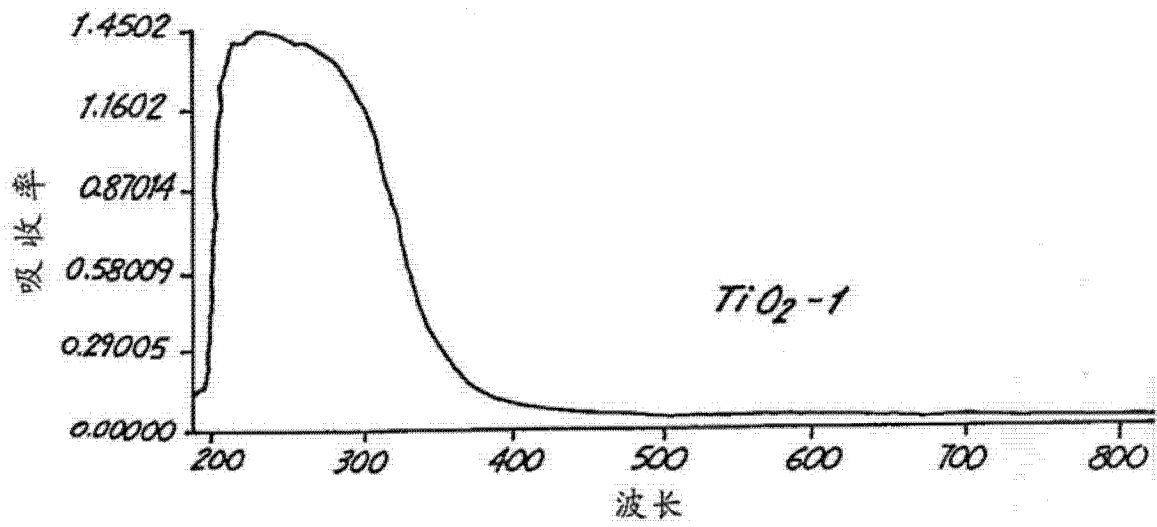


图 19

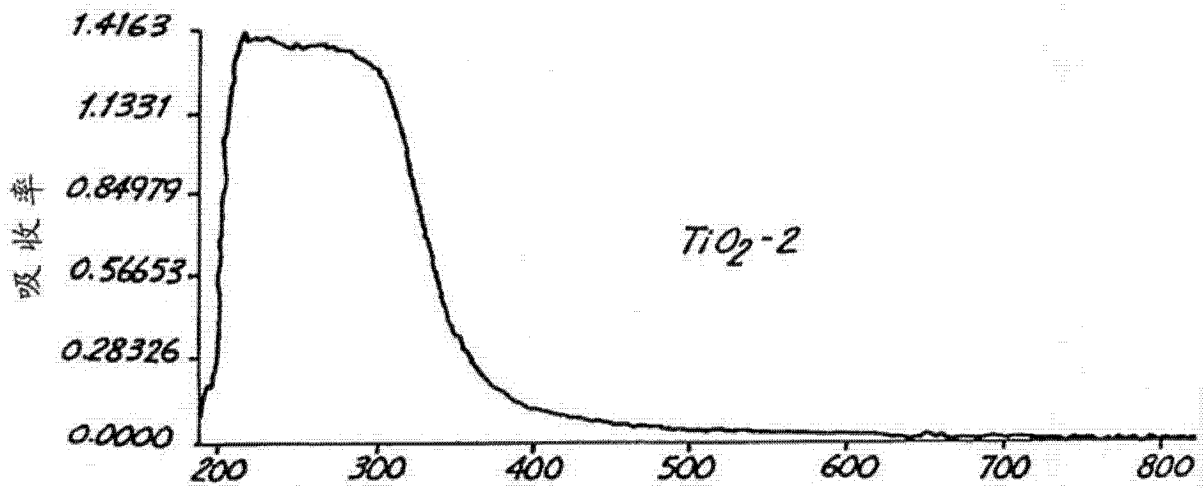


图 20

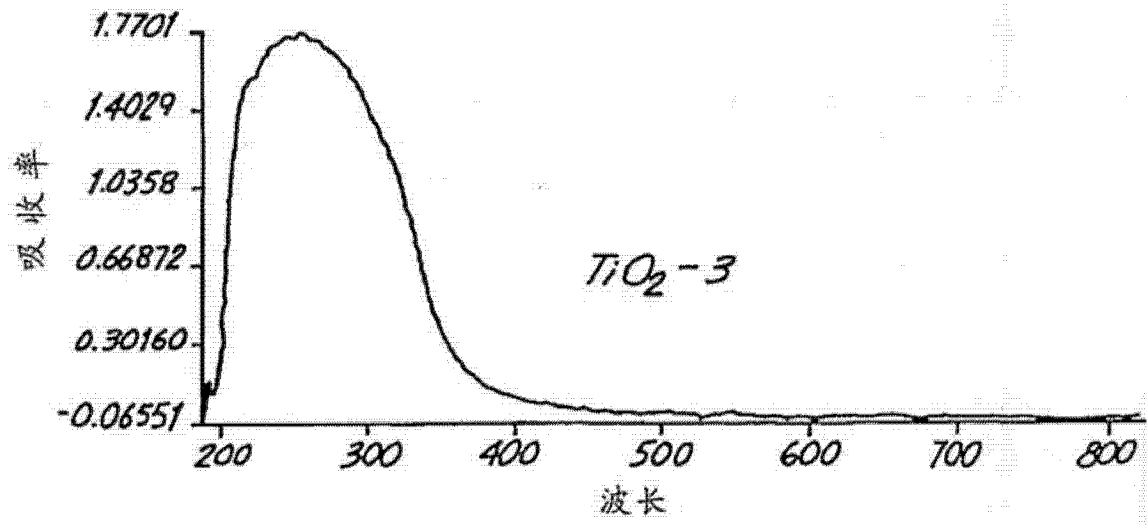


图 21

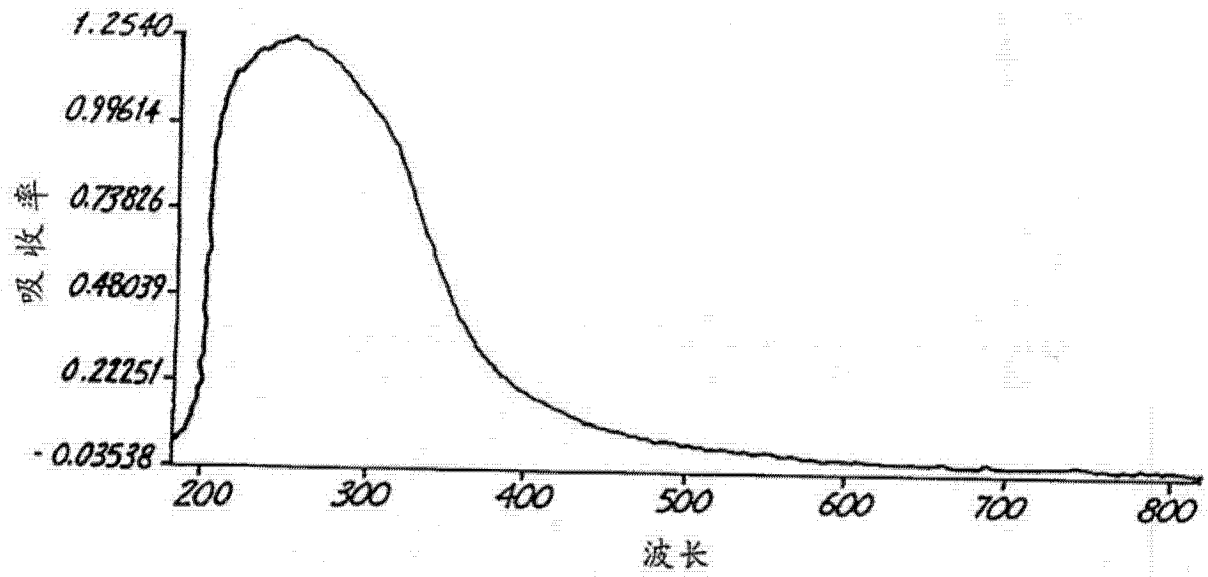


图 22

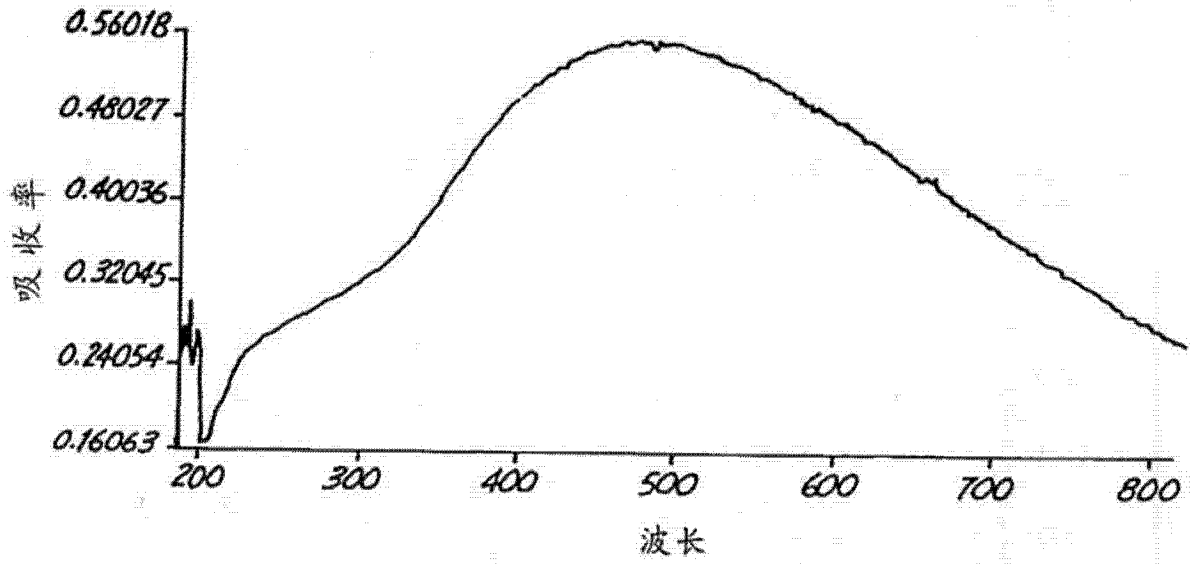


图 23

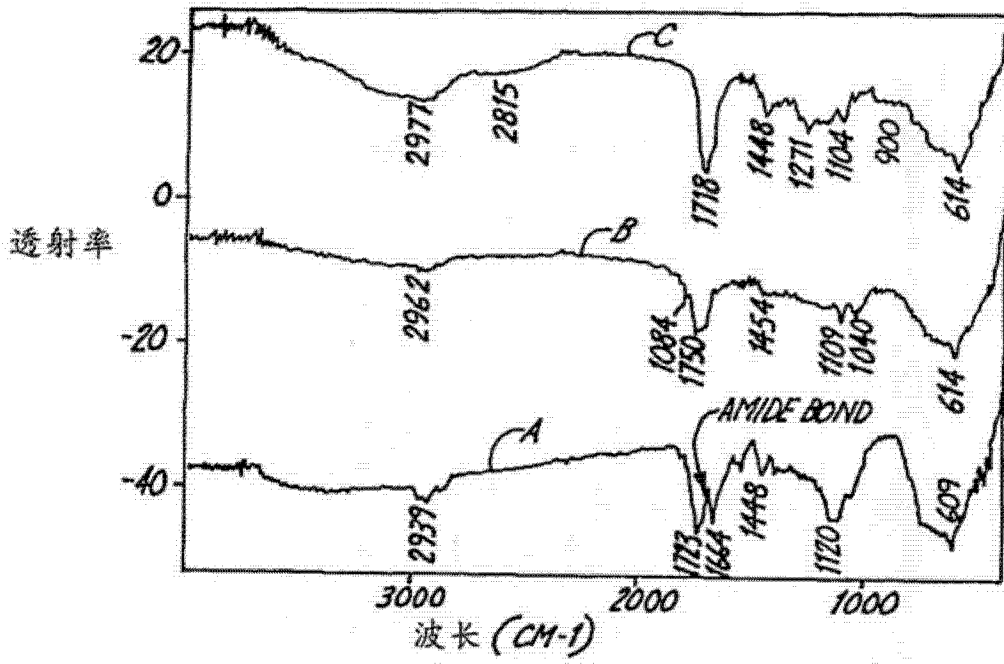


图 24

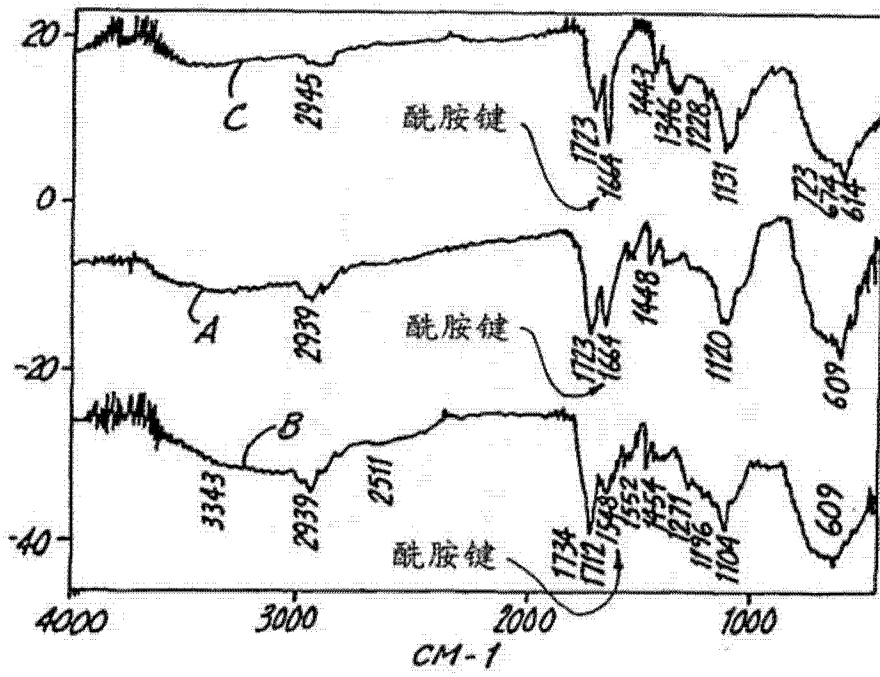


图 25

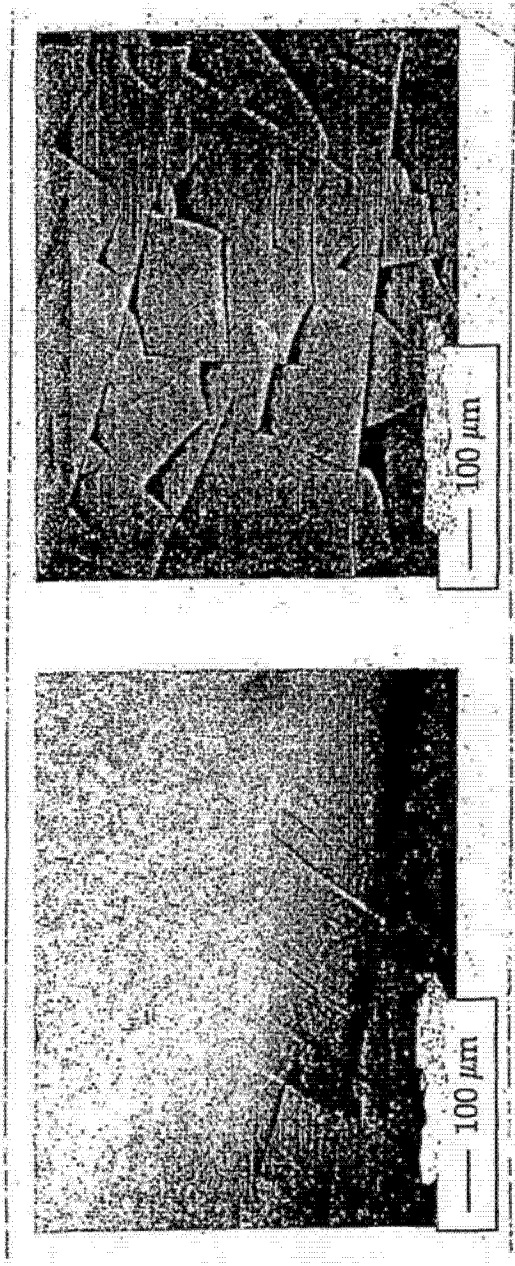


图 28

图 26

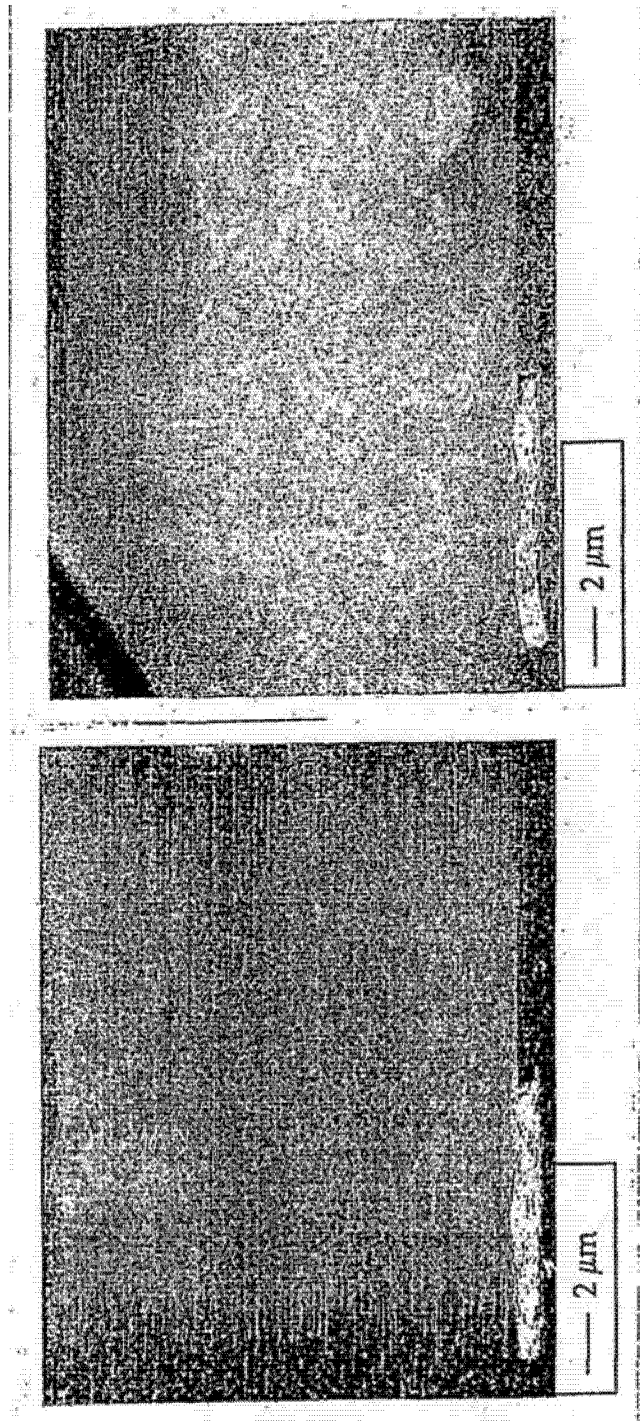


图 29

图 27

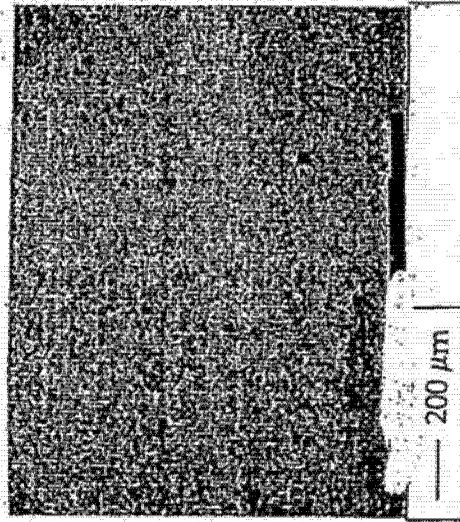


图 32

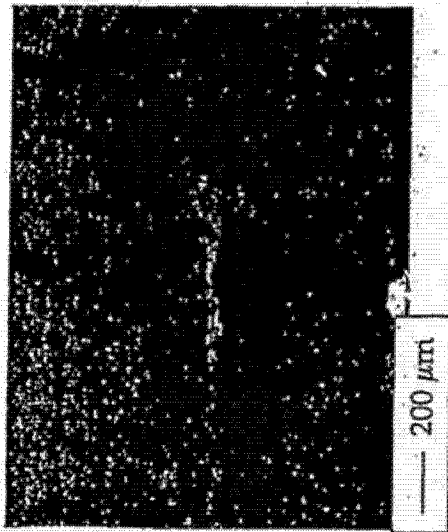


图 30

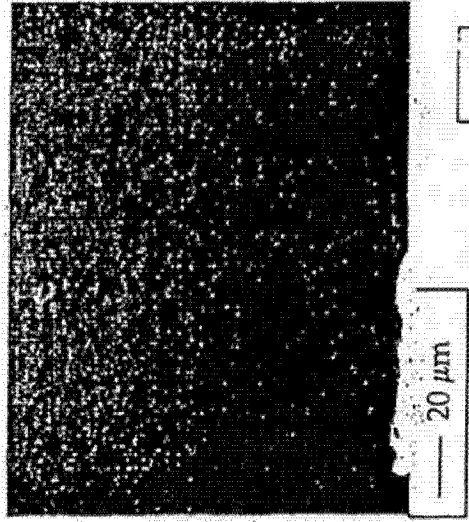


图 33

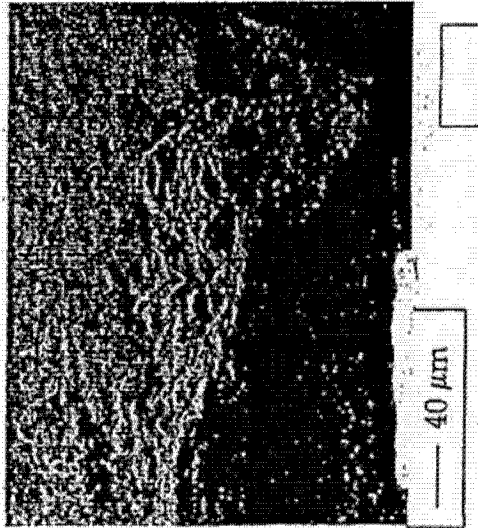


图 31

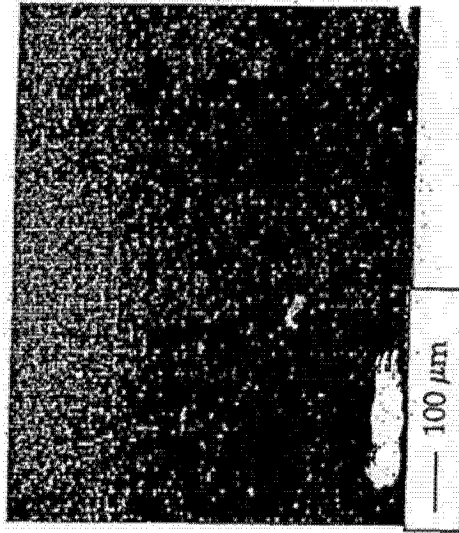


图 34

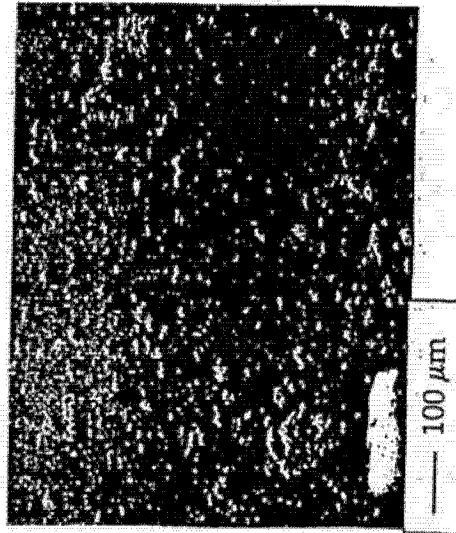


图 36

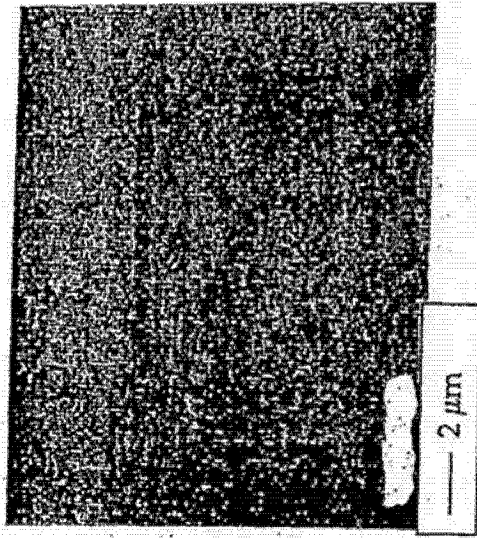


图 35

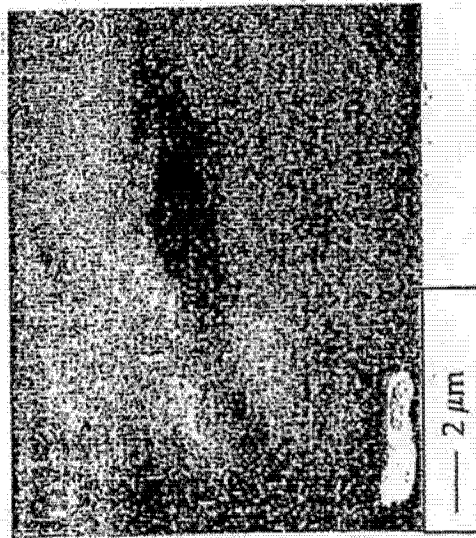


图 37

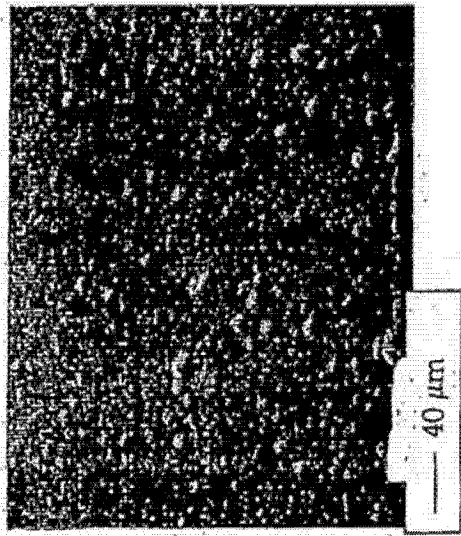


图 40

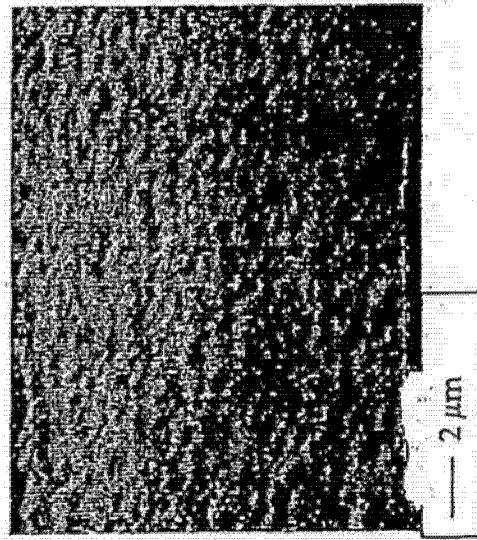


图 39

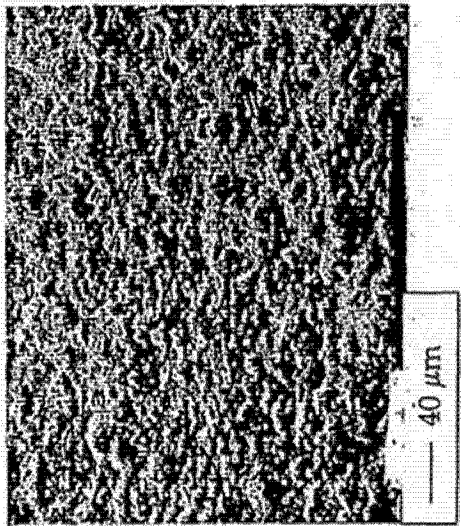


图 38

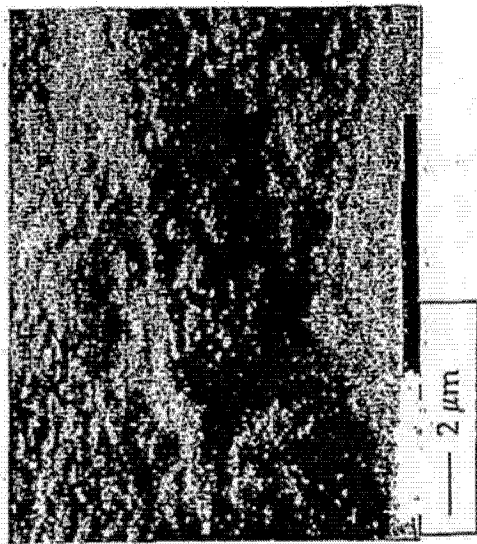


图 41

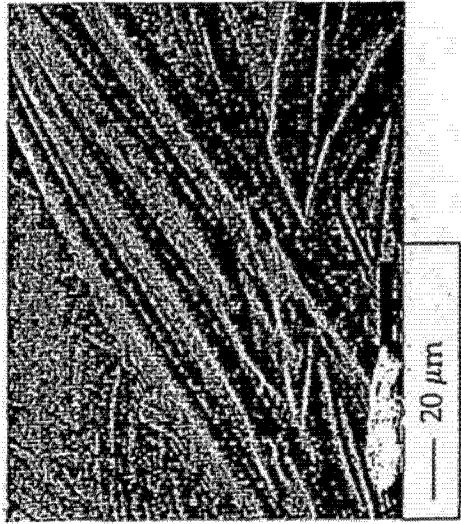


图 44

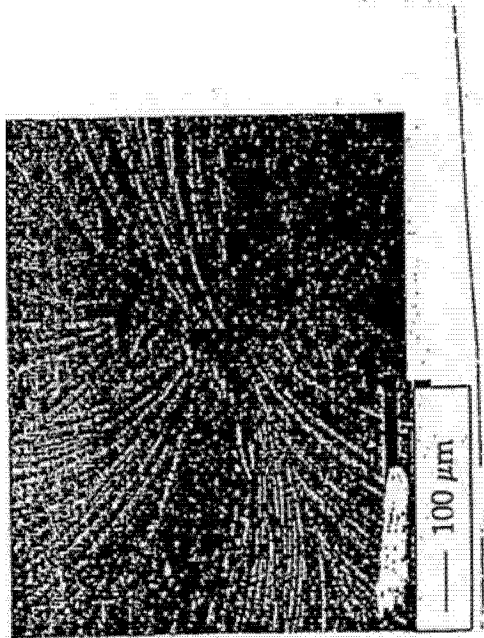


图 43

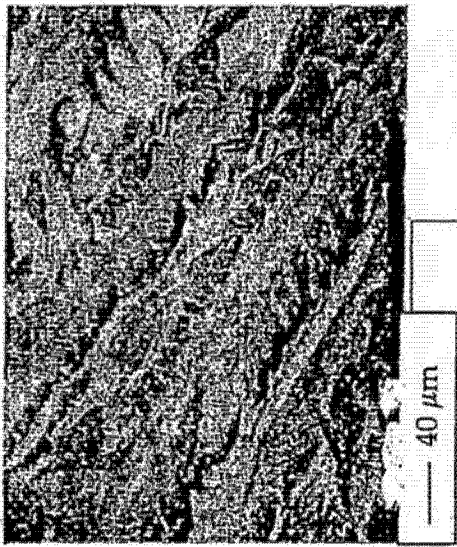


图 46

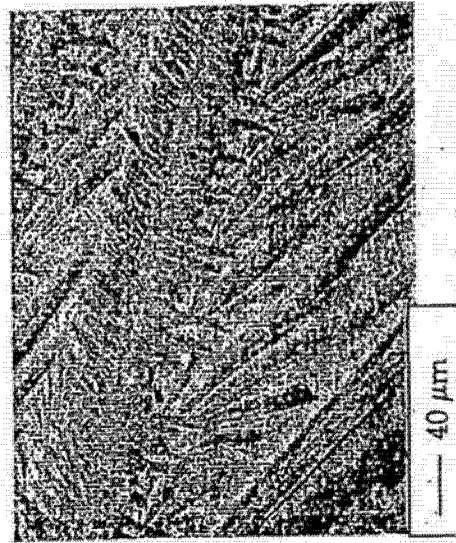


图 48

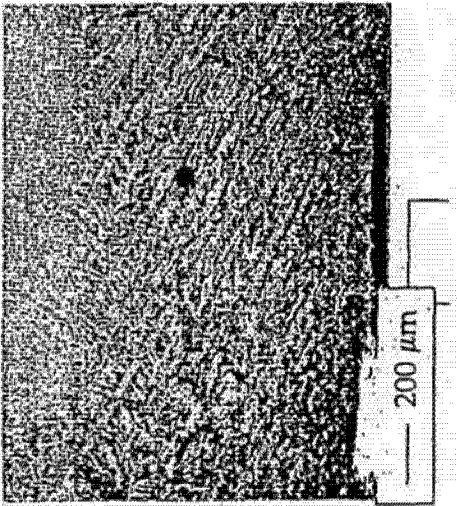


图 45

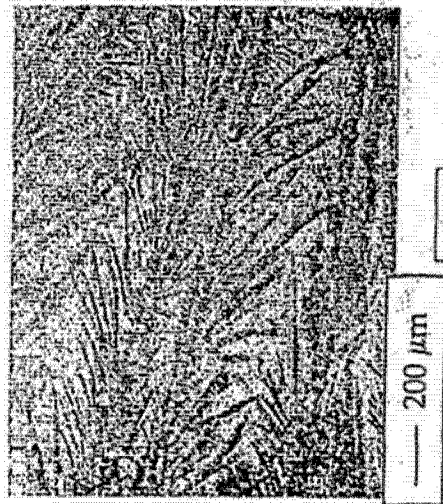


图 47

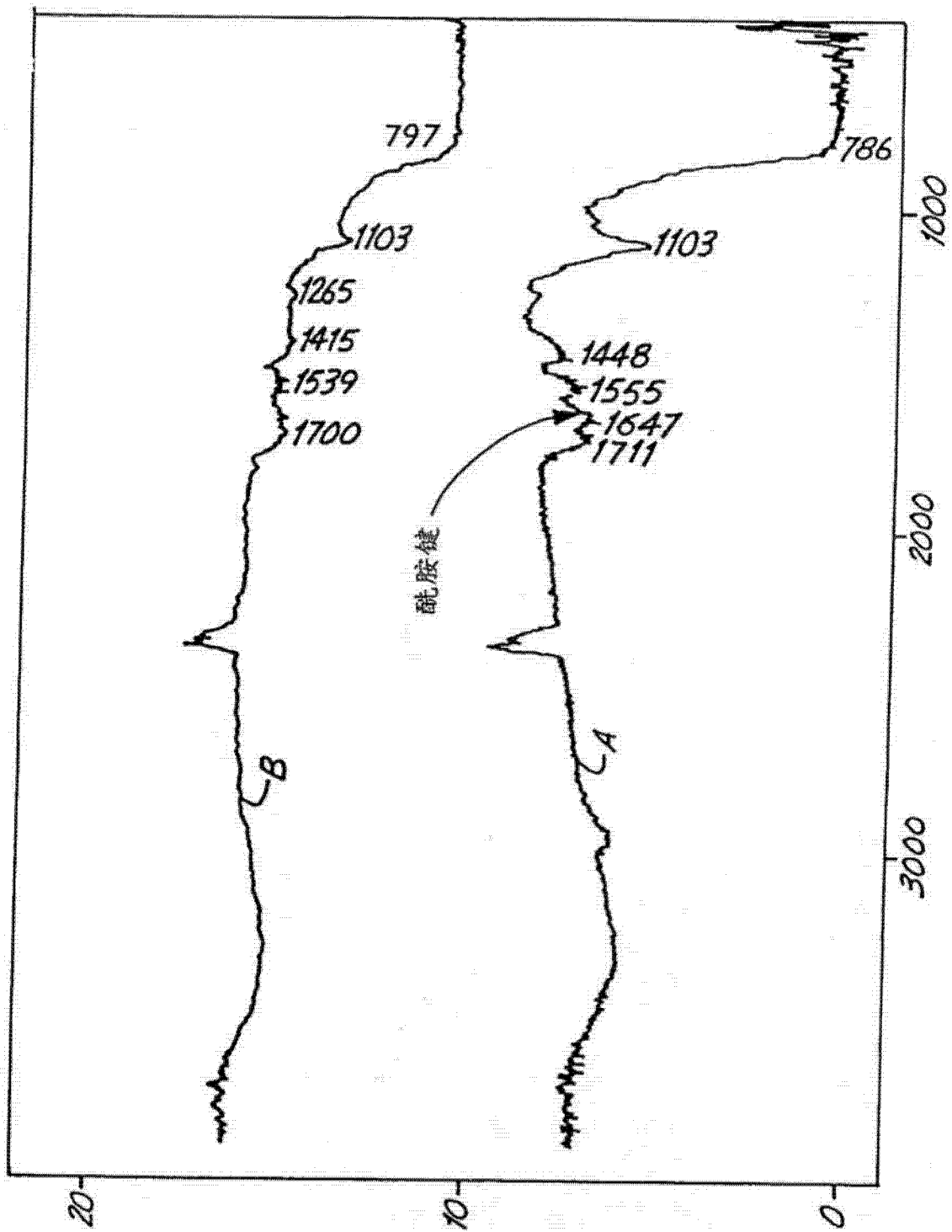


图 49