

# 图案化胶体光子晶体的制备与防伪应用研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.05.008

黎哲祺 卢裕能 谭海湖  
李 娜 许建雄 许利剑

湖南工业大学  
生命科学与化学学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 图案化胶体光子晶体因其易于制备、性价较高、多样化、功能化的优势,在防伪领域得到了很好的应用。概述了制备图案化胶体光子晶体的方法,包括垂直沉积法、旋涂法、喷涂法、喷墨打印技术;讨论了图案化光子晶体在防伪领域的应用及其优点;展望了图案化光子晶体未来的发展以及面临的挑战。

**关键词:** 胶体光子晶体;单分散胶体颗粒;光子晶体;防伪图案

**中图分类号:** O734

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)05-0050-10

**引文格式:** 黎哲祺,卢裕能,谭海湖,等.图案化胶体光子晶体的制备与防伪应用研究进展[J].包装学报,2019,11(5):50-59.

## 0 引言

光子晶体(photonic crystals, PCs)<sup>[1-2]</sup>,是一种折射率(或介电常数 $\varepsilon$ )随空间周期性变化的新型光学微结构材料,与普通晶体的电子带结构相似,具有许多特殊的光学性质,包括光子禁带、光子局域和光子效应等<sup>[3-8]</sup>。由于这些独特的光学特性,使光子晶体能够对光起调控作用,让某些波长的光不能通过光子晶体的光子带隙进行传播,并通过布拉格衍射定律使光子晶体具有鲜艳的结构色<sup>[1-2]</sup>。光子晶体可由单分散胶体球自组装成面心立方结构得到。近年来,基于单分散胶体纳米粒子组装构建光子晶体的方法引起了研究者们广泛关注。相较于传统的光刻技术、气相沉积等方法,该方法具有操作简单、不需要大型仪器设备且制备成本低等优点。而且通过精确控制纳米粒子的尺寸或者在纳米粒子的分子结构中引入响应性功能基团等手段,可实现光子晶体材料的色彩调

控以及赋予其响应性变色性能。

长期以来,由于假冒伪劣产品的泛滥,迫使防伪技术不断更新,新型的防伪技术更是市场所需。目前,传统光学防伪技术大多存在技术含量低、结构组合易被破译、颜色易被光漂白等缺陷,且随着数码相机、扫描仪和打印机等高分辨率设备的发展和推广,造假者能够使用个人电脑生产出高质量的假冒产品。而光子晶体材料由于其独特的光学特性,使其具有良好的持久性和不易仿制的优点,从而在防伪领域表现出较大的应用潜力和应用前景<sup>[9-13]</sup>。然而,如何提高胶体光子晶体图案在防伪应用中的性能仍然是一个挑战。

图案化的胶体光子晶体为构建高性能光子晶体防伪标记提供了新的途径,可以实现多样化、多模式防伪图案的制备。本文概述了单分散胶体纳米粒子的制备方法、以单分散胶体纳米粒子构建胶体光子晶体的方法以及光子晶体图案化的方法,并总结了各方法的优缺点<sup>[14-16]</sup>;再列举了不同模式的胶体光子晶体

收稿日期:2019-03-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874129)

作者简介:黎哲祺(1996-),男,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为防伪包装材料,

E-mail: 598733187@qq.com

通信作者:李 娜(1984-),女,陕西渭南人,湖南工业大学副教授,博士,主要从事功能纳米材料方面的研究,

E-mail: lina6980955@163.com

防伪图案以及在实际中的应用案例;最后总结了该研究领域目前面临的挑战,并展望了未来的研究方向。

## 1 单分散胶体纳米粒子的制备

单分散胶体纳米粒子是胶体光子晶体最基本的组装单元<sup>[6, 17-18]</sup>。目前,使用最广泛的胶体纳米粒子主要有二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)、聚丙烯酸丁酯(polybutyl acrylate, PBA)和聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)等。单分散二氧化硅颗粒通常采用 Stöber 法制备<sup>[19-20]</sup>,传统的 Stöber 法制备过程的操作较简单,类似于“一锅煮”的方法,是将正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)直接注入到水、氨水、乙醇的混合溶液中进行反应。该方法的实验影响因素较多,对反应原料纯度的要求也较高,所以制备的胶体纳米粒子粒径难以控制,且分布不均一。因此,大多数的研究者都对传统的 Stöber 法进行一定的改进。丁艳波等<sup>[21]</sup>通过改进后的 Stöber 法制备了几种不同粒径大小的  $\text{SiO}_2$  单分散胶体微球。先将水、部分乙醇、氨水溶液加入到反应器中,再将 TEOS、乙醇混合溶液缓慢滴加到反应器中,通过调节 TEOS 与水的比例来控制微球的粒径大小。图 1 为各粒径  $\text{SiO}_2$  单分散胶体微球的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图,由图中可知,其制备的  $\text{SiO}_2$  单分散胶体微球大小一致、分布均匀。

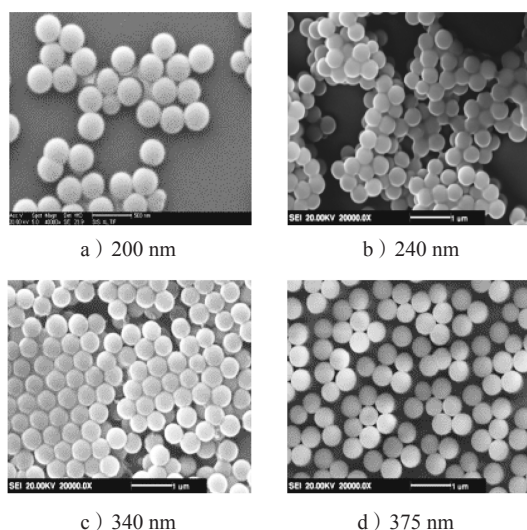


图 1 不同粒径  $\text{SiO}_2$  单分散胶体微球的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of  $\text{SiO}_2$  monodisperse colloidal microspheres with different size

单分散的 PS 和 PMMA 等有机胶体粒子常采用乳液聚合、分散聚合、悬浮聚合以及种子聚合等方法进行制备<sup>[22-24]</sup>。不同的聚合方法有不同的特点,乳液聚合较其他方法所制备的粒子粒径较小,制备过程需要添加乳化剂;分散聚合制备的粒子粒径较乳液聚合大,但其单分散性较好;悬浮聚合制备的粒子粒径较大;而种子聚合法由于需加入已经制备好的种子乳液,所以该方法制备的粒子粒径较大,同时也增加了对粒径控制的难度,但粒子的单分散性较好。

## 2 胶体光子晶体的制备

胶体光子晶体的制备方法大致分为精加工法和自组装法两大类。精加工法主要包括光刻技术、气相沉积等,对加工设备的精密性要求较高,且操作复杂。自组装法主要包括垂直沉积法、旋涂法、喷涂法、喷墨打印法等,该类方法操作简单,被广泛应用于实验研究中<sup>[25-26]</sup>。以下将介绍几种主要的光子晶体制备方法。

### 2.1 垂直沉降法

垂直沉降法因其操作简便且不需要借助复杂的仪器设备,成为使用最广泛的光子晶体组装方法之一。该方法是将亲水化处理的基板垂直放入恒温恒湿环境的乳液中,在溶剂的蒸发过程中,利用毛细作用力和表面张力,使得微球在基板表面组装成具有面心立方结构的光子晶体。

Jiang P. 等<sup>[27]</sup>利用垂直沉降法成功制备了  $\text{SiO}_2$  胶体光子晶体薄膜,制备原理及制备图案如图 2 所示。

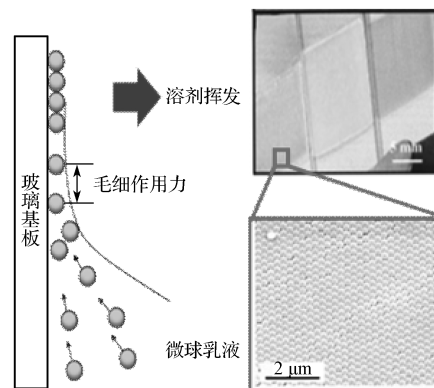


图 2 单基片垂直沉积法制备光子晶体图案

Fig. 2 Photoelectron crystal patterns prepared by single substrate vertical deposition

由图 2 可知,采用该方法所得到的胶体晶体薄膜色彩鲜艳且辨识度强,且 SEM 图显示,组装的光子



晶体具有较好的单分散性。但由于毛细作用力太小,使该方法的制膜周期较长,所制备出的薄膜又容易被水、乙醇的等分散介质分散,稳定性较差,难以实现防伪图案的大规模制备和重复使用。

针对单基片垂直沉积法的缺陷,Chen X. 等<sup>[28]</sup>对垂直沉积法进行了改进,提出了以双基片代替单基片的方法,所制备的胶体光子晶体图案如图 3 所示。由于基片间具有更强的毛细作用力和保护作用,制备得到的  $\text{SiO}_2$  胶体晶体具有较高的稳定性。在制备的过程中可以通过选择具有图案模板的基片来实现具有防伪功能的光子晶体图案。而该方法的缺陷在于需要严格控制两片基板平行,从侧面增加了操作的难度,从而增大了防伪图案制备的成本。同时,由于制备得到的  $\text{SiO}_2$  微球粒径单一,自组装得到的光子晶体薄膜只有单一的颜色,需要另外制备其他粒径的  $\text{SiO}_2$  微球才能改变薄膜颜色,从而增加了多色图案制备的难度。

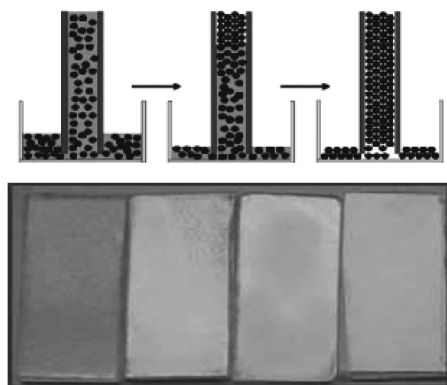


图 3 双基片垂直沉积法制备光子晶体图案

Fig. 3 Photonic crystal patterns prepared by double-substrate vertical deposition

为了解决图案颜色过于单一的问题,Gao Z. W. 等<sup>[29]</sup>通过对微球表面进行紫外响应的荧光修饰,制备了紫外响应的光子晶体图案,其制备流程图、荧光谱图及荧光阵列图如图 4 所示。首先制备了胶体光子晶体薄膜,然后对其进行选择性的紫外照射,使得光子晶体阵列不仅可以呈现出绿色的荧光且具有胶体光子晶体的结构色,再通过选择不同图案模板的遮光罩进行选择性紫外照射,从而实现多色防伪图案的制备,研究表明,以该图案制备的防伪标志较难仿制。但由于紫外光的照射使得聚合物单体的结构发生了变化,将其用于防伪图案后的重复性还有待考证。

Gu Z. Z. 等<sup>[30]</sup>通过紫外光选择性照射制备了胶体光子晶体图案,该方法是利用二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 的

光催化和光致超亲水性原理。通过选择性照射,使被照射的基体表面从疏水性转变为亲水性,随后通过浸渍工艺使图案沉积在基材的亲水性表面上,制备流程如图 5 所示。由图可知,微球在鱼形亲水性区域上成膜,而在基板疏水性区域中未观察到膜,且 SEM 图显示,微球呈六边形结构。由于该方法制备的胶体光子晶体图案难以被仿制,使其能应用于防伪领域,并且还可以通过多次照射,通过在表面上沉积不同粒径的微球来实现多色图案的制备。

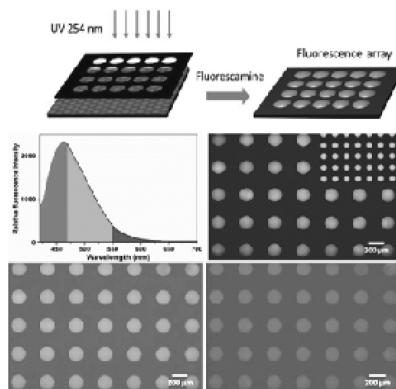


图 4 紫外响应光子晶体图案的制备

Fig. 4 Preparation of uv-responsive photonic crystal patterns

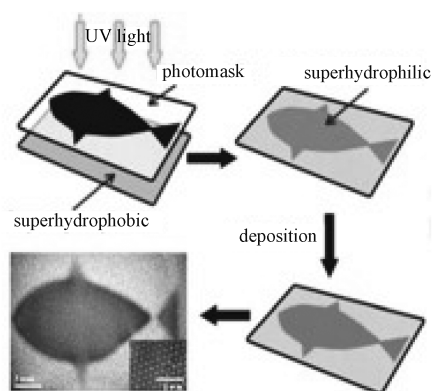


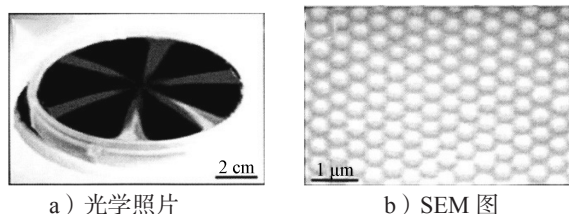
图 5 紫外选择性照射制备光子晶体图案

Fig. 5 Photonic crystal patterns prepared by selective uv irradiation

## 2.2 旋涂法

旋涂法组装光子晶体具有时间周期短的优势,因此也被研究者们广泛使用。该方法是通过叶片旋转时产生的离心力及重力作用,将落在叶片上的涂料液滴均匀地涂覆于基板表面,待溶剂挥发完全后微球自组装成光子晶体。Jiang P. 等<sup>[31]</sup>利用这种方法成功制备了光子晶体复合薄膜。将分散在三丙烯酸酯单体中的单分散  $\text{SiO}_2$  胶体旋涂在基板上,待溶剂挥发完全后

得到胶体光子晶体复合薄膜, 其光学照片和 SEM 照片如图 6 所示。从图中可看出采用旋涂法组装制备的胶体光子晶体微球, 具有很好的单分散性。该方法操作简单, 且由于叶片的旋转增大了与空气接触的表面积, 加快溶剂的挥发速度, 从而大大缩短了制备周期, 可实现较大规模地制备光子晶体防伪图案。但该方法很难将乳液涂抹均匀, 会导致自组装的结构产生缺陷, 从而影响图案质量和防伪效果。



a) 光学照片

b) SEM 图

图 6 旋涂法制备胶体光子晶体

Fig. 6 Photonic crystals prepared by spin-coating

### 2.3 喷涂法

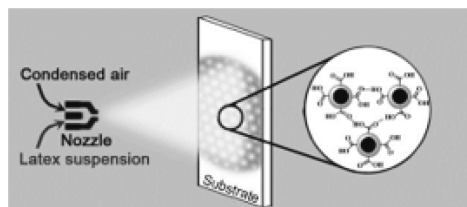
针对胶体光子晶体的实际应用, 需要使用简易且经济的方法在基板上制作特定的胶体光子晶体图案。受选择性照射制备图案方法的启发, 有研究者开始运用喷涂法来制备胶体光子晶体图案。该方法是将乳液通过外力从容器中压出并形成雾状粘附在基板上, 溶剂挥发后微球自组装成胶体光子晶体。

Cui L. Y. 等<sup>[32]</sup> 制备了一种具有疏水核和亲水壳的核壳结构微球, 其中亲水壳含有较多羧基基团, 使微球之间形成强烈的氢键作用, 在喷涂过程中促进了微球的排列, 从而实现了较大规模光子晶体薄膜的制备。图 7 为该制备方法的原理图和胶体光子晶体的 SEM 图。由图可知, 表面含有羧基基团的微球, 通过喷涂法所制得的胶体光子晶体薄膜在排列整齐度和一致性方面都具有出色的表现, 且缺陷较少。

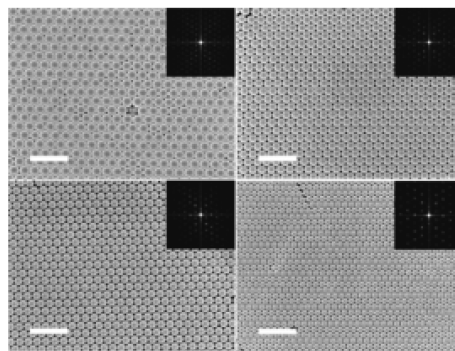
Gao Z. W.<sup>[29]</sup> 也制备了一种具有核壳结构的微球, 其表面为具有紫外响应的基团。首先通过喷涂法在基板上制备出胶体光子晶体薄膜, 然后对薄膜进行选择性照射, 最后再进行荧光素处理, 制备示意图如图 8a 所示。所制备的 2D 胶体光子晶体图案既可以显示出荧光色又可以显示出复合薄膜胶体光子晶体的结构色。图 8b 是以纸板为基板, 喷涂不同粒径聚合物微球而得到的多色光子晶体图案, 由图可知, 制作的“BUCT”字母胶体光子晶体图案具有多种颜色, 在进行荧光素处理后再将其放于紫外暗箱中观察, 可看到荧光图案, 且该纸板胶体光子晶体图案还具有很好的柔性。而图 8c 是以纸板为基板制备的更为复

杂的多色胶体光子晶体图案, 这些图案不同的颜色区域均是由具有不同直径的球体组成。

喷涂法可以快速且大面积的制备胶体光子晶体图案, 在实际中有较大的应用价值, 因此成为研究者们制备防伪图案的重要方法之一。但是由于在图案边缘部分的乳液厚度很难与图案中间部分的相一致, 从而导致图案颜色显示不均匀, 因而还需进一步控制乳液的喷涂厚度。



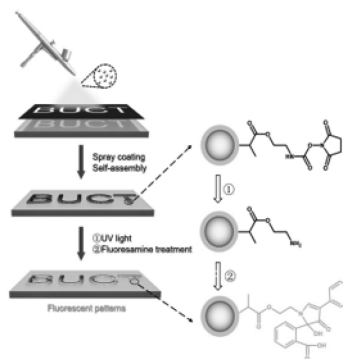
a) 原理图



b) 胶体光子晶体 SEM 图

图 7 喷涂法组装胶体光子晶体

Fig. 7 Self assembly of colloidal photonic crystals by spray coating



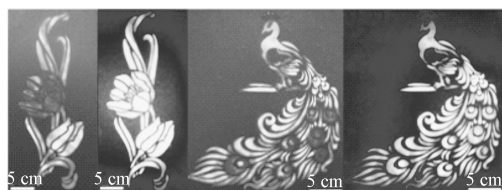
a) 2D 胶体光子晶体图案的制备示意图



b) 以纸板为基板的多色胶体光子晶体图案



彩图



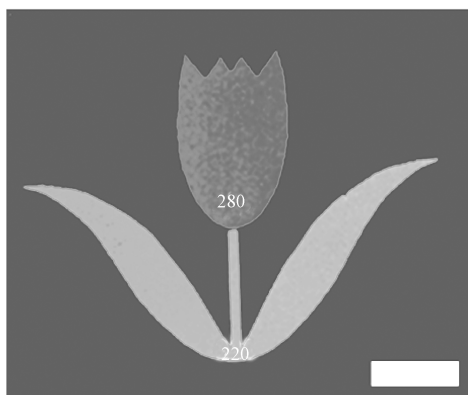
c) 具有不同尺寸大小的 2D 多色胶体光子晶体图案

图 8 紫外响应胶体光子晶体图案的制备与应用

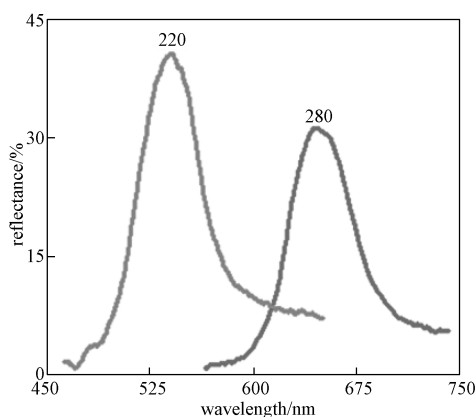
Fig. 8 Preparation and application of ultraviolet-responsive colloidal photonic crystal pattern

## 2.4 喷墨打印法

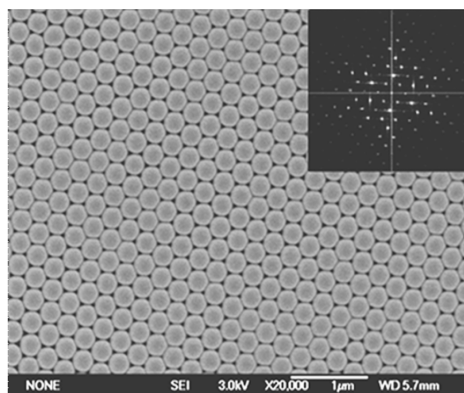
针对喷涂法的胶体光子晶体喷涂厚度均一性问题, 研究者们对此进行了改进。通过结合直接构图和自组装喷墨打印法<sup>[33-34]</sup>, 为光子晶体快速组装提供了一种新的制备方法。该方法以喷墨打印机为制备设备, 将制备的乳液悬浮液放入打印机的墨盒中, 通过喷墨打印在基板上打印出不同颜色的图形, 而在乳液悬浮液溶剂蒸发的过程中, 微球组装成光子晶体。为了加速印刷方法在制造图案化胶体光子晶体中的实际应用, Cui L. Y. 等使用此方法制备了图案化的胶体光子晶体, 如图 9 所示。



a) 图案照片



b) 紫外反射光谱图



c) SEM 图

图 9 胶体光子晶体的图案照片、紫外反射光谱图及 SEM 图

Fig. 9 Image, reflection spectra and SEM image of the PC pattern

彩图

由图 9 可知, 图案照片中的花蕊和叶片分别由粒径为 280 nm 和 220 nm 的微球组装而成, 可显示红和绿的结构色, 表现出良好的光学性能; 而在两种不同粒径微球的紫外反射光谱中, 峰值处对应的波长与图案照片中的颜色保持很好的一致性; SEM 则展现了该方法所制备的胶体光子晶体具有高度有序的纳米结构。

基板的温度<sup>[35]</sup>、油墨的黏度和沸点<sup>[36]</sup>以及环境的温湿度<sup>[37]</sup>对喷墨打印制备得到的胶体光子晶体图案有较大影响, 其品质(纳米颗粒的排列、分辨率和均匀性等)也与蒸发过程及流动驱动的纳米颗粒组装密切相关, 且这些因素还显著影响其光学性能。而光子晶体图案的功能可以通过调整油墨的成分<sup>[38]</sup>或通过对响应材料的后修饰来调整<sup>[39]</sup>。此外, 墨盒喷头设计也是非常关键, 喷头太大会导致图案精度的下降, 喷头太小又容易被微球堵塞开口。近年来, 喷墨打印技术已应用于 3D 胶体光子晶体结构的制备<sup>[40]</sup>。喷墨打印为制备具有低成本、高辨识度的胶体光子晶体防伪图案提供了一种简单易行的方法。

## 3 胶体光子晶体在防伪领域的应用

防伪图案因其在钞票、护照、身份证、服装、高端奢侈品等方面的广泛应用而备受关注<sup>[41-44]</sup>。胶体光子晶体的鲜艳颜色来自其有序的周期性结构而非颜料或染料, 具有保持时间长、不易被仿制和价格相对低廉的特点<sup>[45]</sup>, 从而使其可以被应用于防伪领域中。将防伪图案与钞票图案、商品 logo 等相结合, 既增加仿制难度又可以美化图案。实际上, 胶体光子



晶体可以实现目前钞票上所使用的大部分防伪技术, 如水印<sup>[46]</sup>、角度依赖标签<sup>[47]</sup>及凹版印刷<sup>[12]</sup>等。图案化的胶体光子晶体为开发防伪标志或防伪标签提供了新的途径。根据不同的防伪方案, 以下总结了两种类型的胶体光子晶体防伪图案。

### 3.1 响应型胶体光子晶体防伪图案

响应型胶体光子晶体可在物理环境或化学作用下, 通过能调节自身光子结构而改变反射信号和结构色的有序结构<sup>[48]</sup>。将响应型胶体光子晶体与喷墨打印技术结合, 可以制备多样化的胶体光子晶体图案。常态下这种图案是不可见的, 但是在受到特定的作用时隐形图案可以显现, 当撤去作用后图案又能隐藏。与传统的防伪图案相比, 胶体光子晶体防伪图案具有可变的显示效果, 是一种理想的防伪方案。

Ye S. Y. 等<sup>[49]</sup>运用响应型胶体光子晶体的机理, 制备了由两种相同颜色胶体光子晶体组成的防伪图案, 在该图案中只有一种胶体光子晶体可以响应刺激, 因此, 只有在对应的刺激下该图案才能被看到。图 10 为变形响应胶体光子晶体的变形显示原理和组成图案照片。

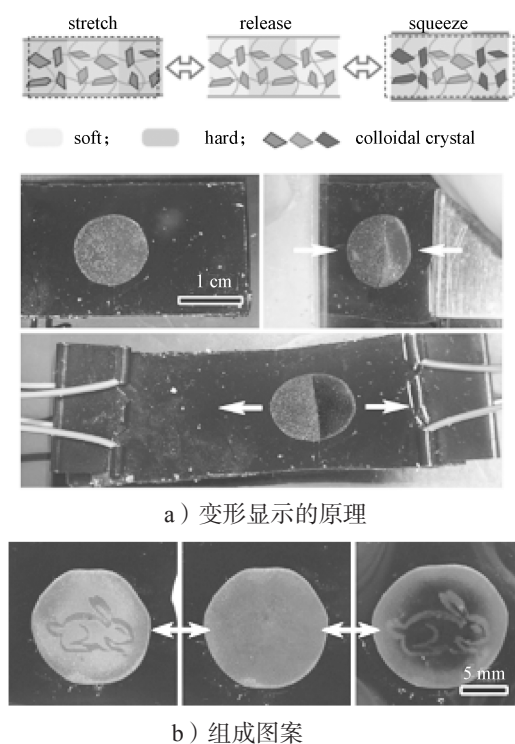


图 10 变形响应胶体光子晶体的变形显示原理及组成图案

Fig. 10 Mechanism of colloidal photonic prints shown by deformation and two types of PCs pattern



彩图

由图 10 可知, 该变形响应光子晶体装置是由相同颜色的软、硬光子晶体构成图案, 在松弛状态下, 图案由于两个半圆颜色相似而被隐藏, 而当样品被挤压或拉伸时, 软(右)半圆区域对变形做出响应反射光出现红移或者蓝移, 而硬(左)半圆几乎不变形并保持原来的颜色, 从而显示出防伪图案。图 10b 中的“兔子”防伪图案, 在无外加作用力的条件下, 图案处于隐藏状态, 但是在挤压或拉伸状态下, 图案被清晰的显现出来。

基于类似的原理, Xuan R. Y. 和 Ye S. Y. 等<sup>[50-51]</sup>制备了一种浸泡响应的隐形胶体光子晶体图案, 如图 11 所示。由图 11a 可知, 该装置是由亲水和疏水的光子晶体区域组成, 在干燥状态下图形是不可见的, 但将装置浸泡在水中, 亲水区会因为吸水导致反射光红移, 图案就会从蓝色变为红色; 同时, 疏水区域的颜色几乎没有变化, 这与亲水区域对比有很大的颜色差异, 从而显示出明显的图案。图 11b 展示了所制备的水浸泡响应胶体光子晶体装置, 该装置在水中浸泡 5 min 后, 图案被显示出来。

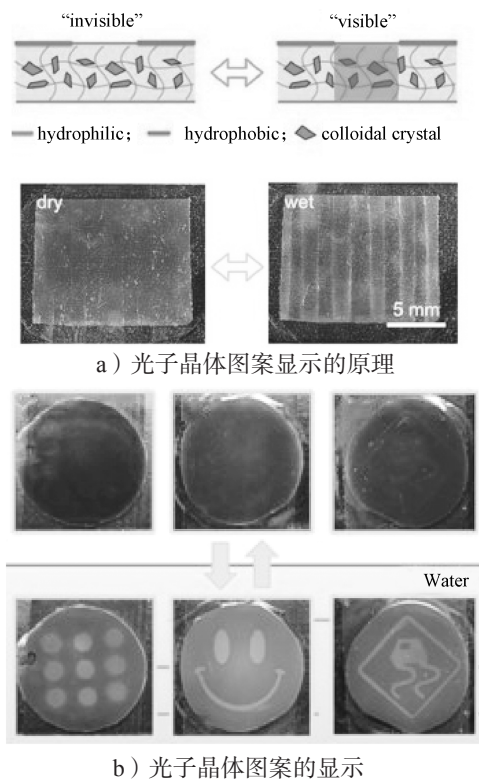


图 11 隐形胶体光子晶体图案浸水显示原理及显示图案

Fig. 11 The mechanism of the invisible photonic prints shown by water soakage and patterns



彩图

Hu H. B. 等<sup>[52]</sup> 制备了一种基于电磁响应的胶体光子晶体图案（如图 12 所示），并应用于防伪领域。该课题组将含有磁性纳米颗粒和乙二醇溶液的囊泡分散到固化的聚二甲硅氧烷（polydimethylsiloxane, PDMS）中。在图案区域使用遮光罩保护，其他区域不保护，再利用紫外线照射使 PDMS 区域老化，并破坏聚合物连接，诱导囊泡破裂和乙二醇泄漏，使这些非图案区域在磁场下失去变色能力；而在遮光罩保护区域含有磁性纳米颗粒的囊泡可以与磁场线对齐，从而出现宏观尺度的颜色变化。

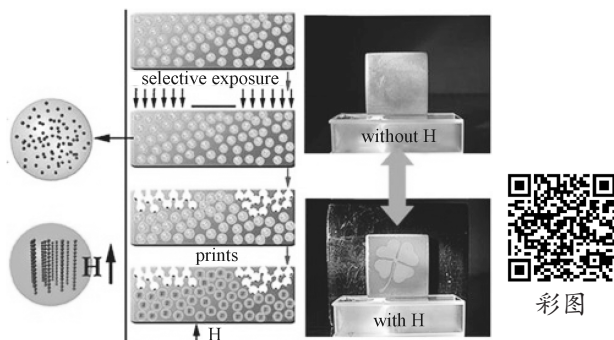


图 12 通过图案化选择性曝光制备的磁场响应防伪光子晶体图案

Fig. 12 Magnetic field-responsive anti-counterfeiting PC pattern prepared by patterned selective exposure

Hu H. B. 等<sup>[53]</sup> 也制备了一种基于电磁响应的胶体光子晶体图案，如图 13 所示。在弱磁场下，红色区域的衍射峰首先表现为大颗粒的有序化；而在强磁场下，蓝色区域的衍射峰开始表现为小颗粒的有序化。因此，两种不同粒径的纳米碳纳米管随着磁场的增加，倾向于独立自组装，最终形成光子带隙异质结构，并产生一种新的结构色。

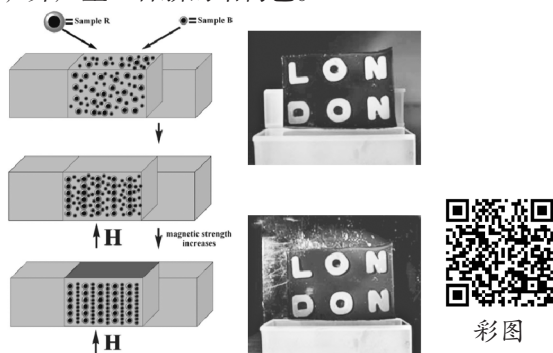


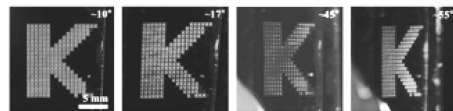
图 13 通过外磁场给予和撤出呈现磁场切换和结构色对比的胶体光子晶体图案

Fig. 13 PCs pattern presenting a magnetic field switching and an structural color-contrast performance through the application and withdrawal of the external magnetic field

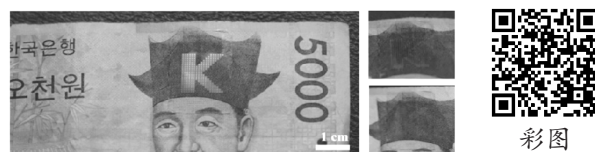
### 3.2 角度依赖型胶体光子晶体防伪图案

角度依赖型胶体光子晶体由于整齐的结构，使其颜色会随着观察角度的变化而改变<sup>[54]</sup>。所以这类胶体光子晶体材料的颜色具有很强的角度依赖性。将胶体光子晶体与前文介绍的自组装方法结合而制备的胶体光子晶体图案，不仅具有防伪性能，还具有好的辨识度，是一种较为理想的防伪图案制作方法。

Lee H. S. 等<sup>[55]</sup> 报道了在不同视角下可改变颜色的胶体光子晶体图案（见图 14）。他们将分散在光固化树脂中的胶体粒子通过双基片垂直沉积法制备，然后通过紫外光照射引发光聚合来实现晶体结构的快速凝固和微图案化。由图 14a 可知，在垂直射光照射下，字母“K”胶体光子晶体图案表现出明亮的绿色反射光；当入射光角度从 10° 增加到 55° 时，反射颜色发生蓝移。因此，他们把有胶体光子晶体图案的薄膜放在韩国钞票上，如图 14b 所示。由图可知，肉眼很难辨别薄膜的存在，但当用紫外光以低角度照射时，薄膜呈现出明亮的反射颜色，且对于较高照射角度，薄膜颜色呈现为蓝色。这种胶体光子晶体图案有望用于防伪或光学识别码的安全材料中。



a) 光学图像



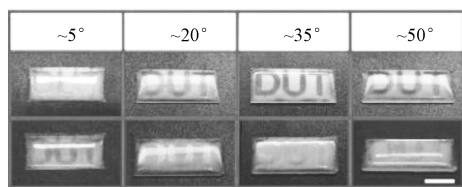
b) 在韩国纸币上的应用

图 14 可改变颜色胶体光子晶体图案的光学图像及在韩国纸币应用试验

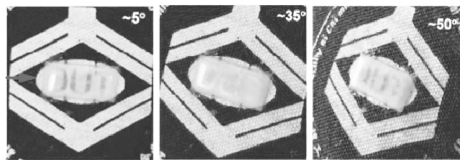
Fig. 14 Optical images of the colloidal crystal pattern composed and application test on a Korean banknote

Meng Z. P. 等<sup>[56]</sup> 也报道了一种在不同角度太阳光照射下呈现出不同结构色的胶体光子晶体图案（见图 15）。该方法是在 PDMS 的疏水表面将单分散 PS 微球自组装成胶体光子晶体，然后再加上一层 PDMS 的疏水层，构建一个 PDMS/PC/PDMS 的三明治结构，使其成为耐久性好、色泽鲜艳的胶体光子晶体薄膜。该方法解决了胶体光子晶体薄膜易被水等溶剂再次分散的问题，同时保存的时间更长，实用性更强。由图 15a 可知，以两种粒径聚苯乙烯球制备的复合

膜, 实现了结构色从绿色到蓝色和从红色到绿色的梯度变化, 具有高度的角度依赖性。此外, 他们将胶体光子晶体图案薄膜贴在 T 恤上, 如图 15b 所示, 可在不同视角下观察到不同颜色的“DUT”。可见, 该图案可作为多种商业产品的防伪标志。



a) 不同角度不同粒径聚苯乙烯微复合膜



b) 不同观察角度下的服装标志

图 15 角度依赖型胶体光子晶体图案的应用

Fig. 15 Application of angle dependent colloidal photonic crystal pattern



彩图

## 4 总结与展望

近年来, 图案化的胶体光子晶体得到了迅速发展, 由于其具有可重复使用、不易仿制且简单易识别的特点, 使其在防伪技术方面显示出巨大的应用潜力。但是无论是前文提到胶体光子晶体图案的制备还是在防伪标志上的应用, 都存在一些问题。如实现具有稳定的周期性结构、均匀的响应特性和制备成本相对低廉以及批量生产仍是一个挑战; 防伪图案检测的方便性及防伪图案作用太过单一, 还需优化改进。

结合防伪技术的发展趋势, 动态防伪及多维信息防伪技术可提高防伪信息的难复制性, 是两种较有发展潜力的防伪手段。例如通过喷墨打印的方法构建一种可以同时实现双向可逆、隐性-显性转换和角度依赖的胶体光子晶体图案, 使该图案在日光照射下是隐蔽的, 但是通过智能手机闪光灯照射可使图案显现出来, 从而实现图案显隐的转换<sup>[57]</sup>。但不同手机制造商制造的手机闪光灯规格有一定差异, 对图案的显现可能会产生些许影响。另一种则是通过由逐层打印的方法构建一种 4D 筛选防伪微图案<sup>[10]</sup>, 该图案可以根据不同的光照条件显示 4 幅不同的图像, 还可以将图案设计成二维码, 集防伪和信息储存于一体。但当使用手机识别二维码获取信息时, 是否会因为

防伪图案的显现而扰乱信息读取或是破坏信息内容, 还需要进一步进行实验考察。图案化胶体光子晶体的进一步发展将带来各种功能突出、应用广泛的新型防伪标记。

## 参考文献:

- [1] JOHN S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486.
- [2] YABLONOVITCH E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059.
- [3] FREYMAN G V, KITAEV V, LOTSCH B V, et al. Bottom-Up Assembly of Photonic Crystals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2528-2554. doi: 10.1039/c2cs35309a.
- [4] WANG J X, ZHANG Y Z, WANG S T, et al. Bioinspired Colloidal Photonic Crystals with Controllable Wettability[J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(6): 405-415.
- [5] LÓPEZ C. Materials Aspects of Photonic Crystals[J]. Advanced Materials, 2003, 15(20): 1679-1704.
- [6] XIA Y, GATES B, YIN Y, et al. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications[J]. Advanced Materials, 2000, 12(10): 693-713.
- [7] YOU B, WEN N G, SHI L, et al. Facile Fabrication of a Three-Dimensional Colloidal Crystal Film with Large-Area and Robust Mechanical Properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(22): 3594.
- [8] TOADER O. Proposed Square Spiral Microfabrication Architecture for Large Three-Dimensional Photonic Band Gap Crystals[J]. Science, 2001, 292(5519): 1133-1135.
- [9] HEO Y, KANG H, LEE J, et al. Lithographically Encrypted Inverse Opals for Anti-Counterfeiting Applications[J]. Small, 2016, 12(28): 3819-3826.
- [10] HOU J, ZHANG H C, SU B, et al. Four-Dimensional Screening Anti-Counterfeiting Pattern by Inkjet Printed Photonic Crystals[J]. Chemistry-an Asian Journal, 2016, 11(19): 2680-2685.
- [11] ZHANG J, YANG S Y, TIAN Y, et al. Dual Photonic-Bandgap Optical Films Towards the Generation of Photonic Crystal-Derived 2-Dimensional Chemical Codes[J]. Chemical Communications, 2015, 51(52): 10528-10531.
- [12] NAM H, SONG K, HA D, et al. Inkjet Printing Based Mono-Layered Photonic Crystal Patterning for Anti-Counterfeiting Structural Colors[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30885.
- [13] 汪伟. 基于喷墨打印的图案化制备及其应用[D]. 南



- 京: 东南大学, 2015.
- WANG Wei. Fabrication of Pattern with Inkjet Printing and Its Applications[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [14] BAI L, MAI V C, LIM Y, et al. Large-Scale Noniridescent Structural Color Printing Enabled by Infiltration-Driven Nonequilibrium Colloidal Assembly[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(9): 1705667.
- [15] WANG Y, AURELIO D, LI W Y, et al. Silk Inverse Opals: Modulation of Multiscale 3D Lattices Through Conformational Control: Painting Silk Inverse Opals with Water and Light [J]. *Advanced Materials*, 2017: 29(38): 1702769. doi: 10.1002/adma.201770273.
- [16] ZHAO Z, WANG H, SHANG L R, et al. Bioinspired Heterogeneous Structural Color Stripes from Capillaries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1704569.
- [17] FLEISCHHAKER F, ARSENAULT A C, KITAEV V, et al. Photochemically and Thermally Tunable Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(26): 9318–9319.
- [18] VANDERHOFF J W, VITKUSKE J F, BRADFORD E B, et al. Some Factors Involved in the Preparation of Uniform Particle Size Latexes[J]. *Journal of Polymer Science*, 1956, 20(95): 225–234.
- [19] ZENG F, SUN Z W, WU S Z, et al. Preparation of Highly Charged, Monodisperse Nanospheres[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, 203(4): 673–677.
- [20] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62–69.
- [21] 丁艳波. 二氧化硅微球的制备及其胶体晶体的自组装[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- DING Yanbo. Preparation of Silica Microspheres and Their Self-Assembly Colloidal Crystals[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [22] FOWLER C I, MUCHEMU C M, MILLER R E, et al. Emulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Cationic Switchable Surfactants[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2501–2509.
- [23] ARSHADY R. Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey[J]. *Colloid & Polymer Science*, 1992, 270(8): 717–732.
- [24] ZHANG Q, HAN Y, WANG W C, et al. A Theoretical and Experimental Investigation of the Size Distribution of Polystyrene Microspheres by Seeded Polymerization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342(1): 62–67.
- [25] MEIJER J M, HAGEMANS F B, ROSSI L, et al. Self-Assembly of Colloidal Cubes Via Vertical Deposition[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7631–7638.
- [26] ZHANG J H, SUN Z Q, YANG B. Self-Assembly of Photonic Crystals from Polymer Colloids[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(2): 103–114.
- [27] JIANG P, BERTONE J F, HWANG K S, et al. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(8): 2132–2140.
- [28] CHEN X, SUN Z Q, CHEN Z M, et al. Two-Substrate Vertical Deposition for Stable Colloidal Crystal Chips[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(8): 765–769.
- [29] GAO Z W, HUANG C, YANG D, et al. Dual-Mode Multicolored Photonic Crystal Patterns Enabled by Ultraviolet-Responsive Core-Shell Colloidal Spheres[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 148: 108–117.
- [30] GU Z Z, FUJISHIMA A, SATO O. Patterning of a Colloidal Crystal Film on a Modified Hydrophilic and Hydrophobic Surface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(12): 2068–2070.
- [31] JIANG P, MCFARLAND M J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(42): 13778–13786.
- [32] CUI L Y, ZHANG Y Z, WANG J X, et al. Ultra-Fast Fabrication of Colloidal Photonic Crystals by Spray Coating[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(8): 598–603.
- [33] BURKERT K, NEUMANN T, WANG J J, et al. Automated Preparation Method for Colloidal Crystal Arrays of Monodisperse and Binary Colloid Mixtures by Contact Printing with a Pintool Plotter[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3478–3484.
- [34] KUANG M X, WANG J X, BAO B, et al. Inkjet Printing Patterned Photonic Crystal Domes for Wide Viewing-Angle Displays by Controlling the Sliding Three Phase Contact Line[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 34–38.
- [35] CUI L Y, LI Y F, WANG J X, et al. Fabrication of Large-Area Patterned Photonic Crystals by Ink-Jet Printing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(31): 5499–5502. doi: 10.1039/b907472d.
- [36] LI Y N, YANG Q, LI M Z, et al. Rate-Dependent Interface Capture Beyond the Coffee-Ring Effect[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24628.
- [37] HARRIS D J, HU H, CONRAD J C, et al. Patterning Colloidal Films Via Evaporative Lithography[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(14): 148301.
- [38] WANG L B, WANG J X, HUANG Y, et al. Inkjet Printed Colloidal Photonic Crystal Microdot with Fast Response Induced by Hydrophobic Transition of poly(N-isopropyl Acrylamide)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(40): 21405.
- [39] HOU J, ZHANG H C, YANG Q, et al. Photonic Crystals: Hydrophilic-Hydrophobic Patterned Molecularly

- Imprinted Photonic Crystal Sensors for High-Sensitive Colorimetric Detection of Tetracycline[J]. *Small*, 2015, 11(23): 2828.
- [40] BOYLE B M, FRENCH T A, PEARSON R M, et al. Structural Color for Additive Manufacturing: 3D-Printed Photonic Crystals from Block Copolymers[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 3052–3058.
- [41] HARDWICK B, JACKSON W, WILSON G, et al. Advanced Materials for Banknote Applications[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(12/13): 980–984.
- [42] MULLARD A. The Anticounterfeiter's Technological Tool Kit[J]. *Nature Medicine*, 2010, 16(4): 361.
- [43] YOON B, LEE J, PARK I S, et al. Recent Functional Material Based Approaches to Prevent and Detect Counterfeiting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(13): 2388.
- [44] PRIME E, SOLOMON D. Australiens Plastikbanknoten: Eine Wirksame Waffe Gegen Geldfälschungen[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(22): 3814–3824.
- [45] CHEN X, WANG L H, WEN Y Q, et al. Fabrication of Closed-Cell Polyimide Inverse Opal Photonic Crystals with Excellent Mechanical Properties and Thermal Stability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(19): 2262–2267.
- [46] HU H B, ZHONG H, CHEN C L, et al. Magnetically Responsive Photonic Watermarks on Banknotes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(19): 3695–3702.
- [47] LEE H S, SHIM T S, HWANG H, et al. Colloidal Photonic Crystals Toward Structural Color Palettes for Security Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2684–2690.
- [48] GE J P, YIN Y D. Responsive Photonic Crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(7): 1492–1522.
- [49] YE S Y, FU Q Q, GE J P. Invisible Photonic Prints Shown by Deformation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(41): 6430–6438.
- [50] XUAN R Y, GE J P. Invisible Photonic Prints Shown by Water[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(2): 367–372.
- [51] YE S Y, GE J P. Soaking Based Invisible Photonic Prints with Fast Response and High Resolution[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3: 8097.
- [52] HU H B, TANG J, ZHONG H, et al. Invisible Photonic Printing: Computer Designing Graphics, UV Printing and Shown by a Magnetic Field[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1484.
- [53] HU H B, CHEN Q W, TANG J, et al. Photonic Anti-Counterfeiting Using Structural Colors Derived from Magnetic-Responsive Photonic Crystals with Double Photonic Bandgap Heterostructures[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 11048.
- [54] XIAO M, LI Y W, ALLEN M C, et al. Bio-Inspired Structural Colors Produced Via Self-Assembly of Synthetic Melanin Nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5454–5460.
- [55] LEE H S, SHIM T S, HWANG H, et al. Colloidal Photonic Crystals Toward Structural Color Palettes for Security Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2684–2690.
- [56] MENG Z P, WU S L, TANG B T, et al. Structurally Colored Polymer Films with Narrow Stop Band, High Angle-Dependence and Good Mechanical Robustness for Trademark Anti-Counterfeiting[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(30): 14755–14762.
- [57] YOU M L, ZHONG J J, HONG Y, et al. Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-Counterfeit Applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(10): 4423–4431.

(责任编辑: 黄海波)

## Progress in Fabrication of Patterned Colloidal Photonic Crystals and Anti-Counterfeiting Application

LI Zheqi, LU Yuneng, TAN Haihu, LI Na, XU Jianxiong, XU Lijian

( College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Patterned colloidal photonic crystals have been well used in the field of anti-counterfeiting owing to their advantages of easy preparation, cost-effectiveness, diversification and functionalization. The methods for fabricating patterned colloidal PCs, including those of vertical deposition, spin-coating, spray coating, and inkjet printing were summarized. The advantages of patterned PC devices were also discussed. Finally, the perspective of future developments and challenges was presented as well.

**Keywords:** colloidal photonic crystal; monodisperse colloidal particle; photonic crystal; anti-counterfeiting pattern