

第一章 序論

1.1 奈米薄膜

奈米材料為三維空間或建構單元中至少有一維在奈米尺度之範圍，根據三維空間中未被奈米尺度拘束自由度，可分為零維奈米粉末（又稱奈米粒子）、一維奈米纖維（涵蓋奈米線或空心奈米管柱）、二維奈米薄膜或帶狀、三維的奈米塊體等^[1]。

薄膜材料是典型二維材料，即兩個維度大、第三個維度上小，利用此特性可實現各種物件微型化、集積化。性能和結構上具有與一般常用三維塊體材料不同特點，最大特點有不同性能（如巨電導、巨磁電阻效應等）薄膜可透過特殊製備方法實現，這是薄膜材料近來成為研究的重點原因。

依薄膜構成與緻密程度，可分為顆粒薄膜與緻密膜，前者是奈米顆粒互相接在一起，中間有極小間隙的薄膜，後者指膜層緻密但晶粒尺寸為奈米級的連續薄膜。目前奈米薄膜應用性能主要分為：奈米光學薄膜、奈米磁性薄膜（圖 1-1）、奈米氣敏膜、奈米潤滑膜、奈米多孔膜、奈米濾膜等。

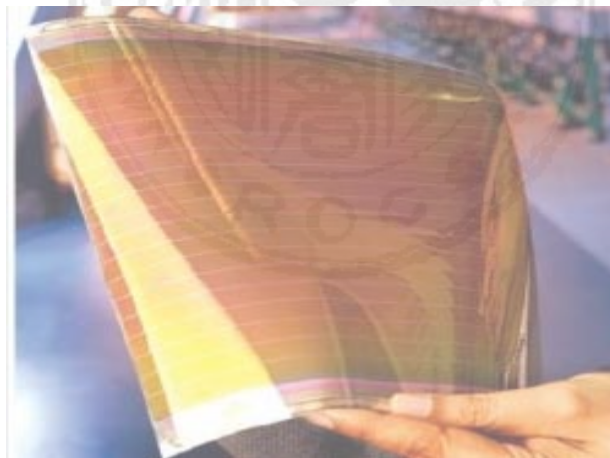


圖 1-1 奈米多孔薄膜應用於太陽能電池^[2]。

1.2 中孔洞材料

國際純化學與應用化學聯盟 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 定義中，多孔材料 (porous material) 主要依孔徑大小分為三類：小於 2 nm 為微孔 (micropore)；2 ~ 50 nm 為中孔 (mesopore)；大於 50 nm 為巨孔 (macropore)；中孔的意思是介於微孔與巨孔之間，更細分之後，小於 0.7 nm 的微孔又可稱超微孔，大於 1 μm 則稱宏孔；無機固體中孔與巨孔材料可以是有序或無序排列，它們被廣泛應用在吸附劑、非均相催化劑、各類載體和離子交換劑等。

中孔洞 (mesopore) 材料是以美國 Mobil 公司所合成 M41S^[3-4] 系列 (MCM-41、MCM-48、MCM-50) 材料為代表性的中孔與巨孔 (macropore) 材料。從原子面來看，這些中孔與巨孔材料屬於無序、無定型，而孔道間有序排列，並且孔徑大小分佈很窄，屬於長程有序 (long-range order)，是高層次有序排列，因此具有一般晶體的特徵，其結構訊息可以藉由繞射方法或其它結構分析來獲得。

無序中孔材料：如一般的 SiO_2 凝膠、玻璃等，孔徑較大，且孔道形狀不規則、孔徑尺寸分佈範圍大等缺點，水泥、陶瓷等的巨孔材料同樣存在以上缺點。

有序中孔材料：指在三維上，材料性質高度的有序，每個孔徑均一排列有序，為無機材料或有機高分子材料。

目前有序中孔結構已成為最常見的材料，主要是以界面活性劑形成分子結構為模板，利用溶膠-凝膠 (Sol-gel) 合成方式，透過有機物和無機物之間界面的定向導引作用形成自組裝，合成後孔徑可調控在 1.5 nm ~ 30 nm 之間、孔徑分佈狹窄且有規則的孔道結構的無機中孔材料^[5]。

有序中孔材料結構和性能介於無序多孔材料和具有晶體結構的無機多孔材料之間，以常見的 MCM-41 為例，其主要結構參數：孔徑約 3.5 nm；壁厚約 1 nm；比表面積約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ；中孔這類材料穩定性好，特性如以下幾點：

1. 孔徑單一分佈，且孔徑可在 1.3 ~ 30 nm 範圍間調整。
2. 可具有不同結構、孔壁組成、物理性質，中孔可有不同的形狀。
3. 高比表面積、孔隙率。
4. 可具有好的熱穩定性和水熱穩定性，由不同的合成條件或後處理可得到。
5. 在微結構上，中孔材料的孔壁為無序排列，與微孔分子篩的有序骨架結構不同。
6. 應用廣泛，如大分子催化、選擇吸附、功能材料等。

典型的中孔材料合成方式主要分為兩個階段：

1. 有機-無機液晶相的生長，主要利用具有雙親 (Amphiphilic) 性質的界面活性劑，有機分子可聚合無機單體分子或無機源，在一定合成環境下進行自組裝生成有機與無機物的液晶態的結構相，且此結構相具有奈米尺寸的晶格常數。

2. 中孔材料生成是利用高溫處理或其他物理化學方法，脫除有機模板 (界面活性劑)，所留下的產物即是中孔結構材料。

界面活性劑既可以是陰離子型，也可以陽離子型，甚至兩性離子、非離子型都可，其中以陰離子型的界面活性劑為最普遍，例如十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyltrimethylammonium bromide, C_{16}TAB)、十六烷基三甲基氯化銨 (Cetyltrimethylammonium chloride, C_{16}TAC)，對應的陰離子為氫氧根或鹵離子等，單體或寡聚體可在一定的條件下 (溫度、濃度、pH 值等) 聚合成無機玻璃等凝聚態之無機分子，有

些在聚合之前須經過水解等過程，例如四氧乙基矽烷 (TEOS)、矽酸鈉、無定型的二氧化矽等。

中孔材料的合成步驟簡單、排列途徑可控制性強之特點，雖然合成簡單但包含著多樣的反應和自組過程，所涉及到三個主要成分：(1) 生成孔壁的無機物種之前驅物 (2) 中孔結構生成之自組裝，過程中決定導向作用的模板劑 (3) 反應場所的溶劑。無機物種為烷氧化物以 TEOS 為例，水與之間的反應為典型的溶膠-凝膠過程，此過程與介質的 pH 值、催化劑、添加劑、反應條件 (時間、溫度等) 有關，三個主要成分中，有些作用或反應是互相促進或制約，模板劑的共組會使 (在無機-有機界面) 無機物的濃度增加，利於縮聚反應的發生，而無機物縮聚與無機網狀 (孔壁) 的生成能將中孔結構固定住，形成熱力學穩定相。

1.3 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel)

溶膠在 Jirgensons 與 Stranmanis 定義^[6]中，當膠體粒子 (Colloidal particles) 平均的分散整個溶液中，此膠體大小被視為 1 ~ 100 nm 間，每一個粒子大約由 $10^3 \sim 10^9$ 個原子組成，因為分散顆粒相當小，顆粒間交互作用主要屬於短程力 (short range force)，例如凡得瓦爾力、表面電荷等，因此受到布朗運動影響分散於溶液中。

溶膠主要狀態分為兩種

1. 膠體溶膠 (Colloidal sols)：

由無機鹽類或矽烷氧化物為起始物，經水解反應，溶膠中形成粒子密度較大的膠體溶膠，要藉由溶劑揮發才可以移除粒子表面電荷的而形成膠體結構，因此無法在封閉的情況下進行凝膠。

2. 高分子溶膠 (Polymeric sols) :

由金屬氧化物，經由水解、聚合等過程，反應得到高分子溶膠態，這是一種高分子聚合物之平均分散相溶膠，為一長鏈巨型分子之懸浮物，不需依靠溶劑揮發就可在密閉情況下聚合成凝膠。

形成溶膠中，因反應溶液本身的揮發或粒子間聚合作用，導致反應濃度大幅增加，膠體粒子間逐漸形成網狀結構，即為溶膠。

依溶膠狀態方式不同，因此凝膠又可分為兩種：

1. 膠體凝膠 (Colloidal gel) :

經由粒子密度大的膠體溶膠，進一步形成膠體凝膠態，外觀為澄清透明之超微粒子分散液。

2. 高分子凝膠 (Polymeric gel) :

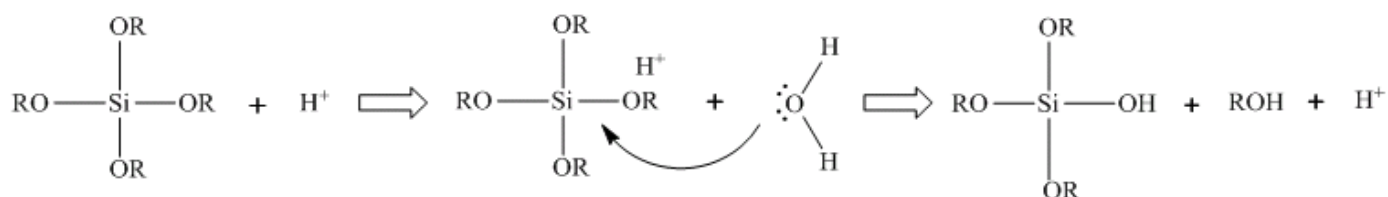
由高分子溶膠藉由分子間聚合作用形成交聯狀態，進而形成網狀結構，且因在分子狀態下反應，相較於膠體凝膠是在膠體狀態下混合，更能得到均勻混合的產物。

溶膠凝膠法分為兩階段，第一階段為烷氧化物的水解，產生部分或完全被水解帶有氫氧基之化合物，之後氫氧基再與烷氧基進行縮聚合。

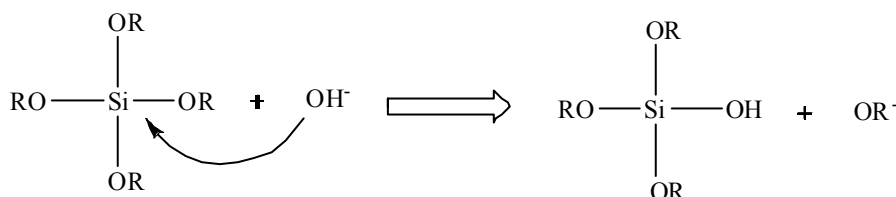
1.3.1 水解反應

水解反應中氫離子會與烷氧基矽上-OR 的氧原子，形成正電性的錯離子，水中的 O 原子和 Si 原子進行親核結合並與 H₂O 結合使乙醇分子(ROH)脫離，-OH 會取代-OR 而生成矽醇：

I：親電性水解反應



II：親核性水解反應

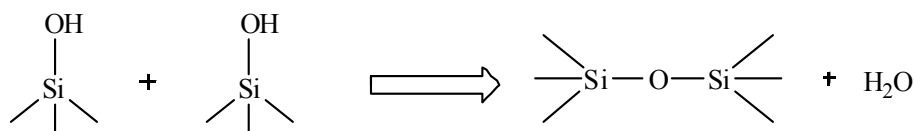


水解反應是可逆反應，反應時排除掉水和醇的共沸物，則可以阻止逆反應進行，如果溶劑在不同於醇鹽的烷基，則會產生轉移酯化反應。

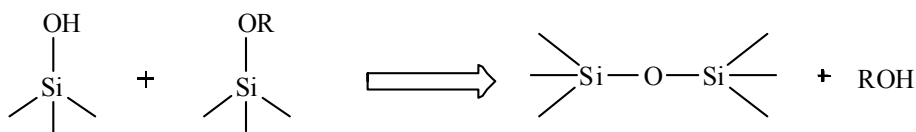
1.3.2 縮聚反應

Si、B 及金屬元素如 Ti、Fe 等鹽類或無機鹽在水解同時均會產生聚合反應，如脫水、脫醇、縮聚合、氧化、氫氧鍵結等聚合反應，性質上都屬於取代反應或加成反應，先在反應中質子化矽醇中間物，再行親電子取代反應。

脫水反應



脫醇反應



水解反應中氫離子會與烷氧基矽上—OR的氧原子，形成正電性的錯離子，並與H₂O結合使乙醇分子(ROH)脫離，OH⁻會取代—OR而生成矽醇。微粒相互聚集成一網狀結構，最後在液態介質中互相交聯形成凝膠，彼此互相聚合成的SiO₂網狀結構(圖1-2)。

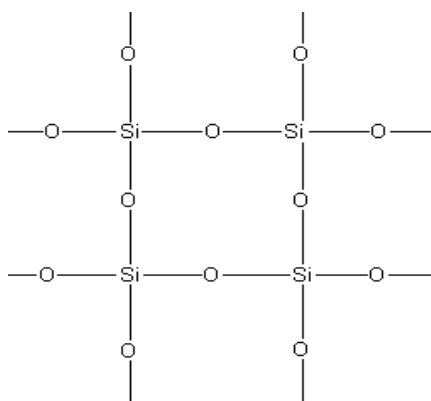


圖 1-2 經由 sol-gel 後形成網狀結構。

1.4 自組裝 (Self-Assembly)

奈米自組裝^[7]指透過比共價鍵弱與方向性較小的鍵結或作用力，如氫鍵、離子鍵、凡德瓦爾力的協同作用，自發將分子組裝成具有一定的結構、穩定、非共價鍵結合之奈米聚集體。通常經過以下三個步驟：(1) 透過有序共價鍵結合成具有決定結構的中間體，(2) 經由氫鍵、凡德瓦爾力和其他非共價鍵結合的相互作用形成較大、穩定聚集體，(3) 最後以一個或多個分子聚集體為結構單位，重複組織排列所得到需要的奈米結構。

目前奈米團簇之化學組裝方法可分為兩類：利用膠體自組裝特性

使團簇組裝成膠態晶體，進而得到二維或三維的奈米團簇，另一類則利用奈米團簇與組裝模版之間的分子來完成奈米團簇的組裝。膠體具有自組裝的特性，而奈米團簇又容易在溶劑中分散成膠體溶液，因此只要具備適當條件，就可將奈米團簇組裝起來形成有規則的排列。而影響此體系穩定性的重要因素主要包括團簇包覆分子性質、溶劑種類、粒徑和奈米團簇之濃度等，因為組裝過程分子間作用力較弱，因此組裝的條件都較嚴苛，但使用膠體溶液方法可以組裝成三維超晶格（Superlattice）是由長程有序所構成規律排列之結構，這用其它合成方式很難達到與膠體溶液一樣結果。

1.5 微胞聚集

界面活性劑濃度高於臨界微胞濃度（critical micelle concentration, CMC），此時表面張力已不再下降而開始維持定值，溶液中的性質，如滲透壓、溶解度、濁度、磁共振化學位移、表面張力及自身擴散係數產生不連續變化，這些現象反應了微胞的形成^[8]（圖1-3）。

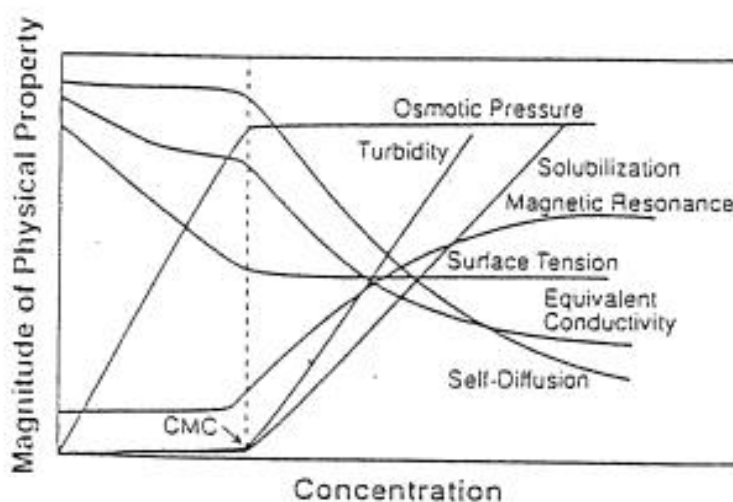


圖1-3 溶液中界面性劑濃度及物理性質關係。

溴化四級銨鹽 CMC 較小（表1-1），溴化四級銨鹽比氯化四級銨鹽界面活性劑易形成微胞，因為溴離子的水合作用較氯離子弱，因

此能更有效地降低四級銨鹽頭部正電荷，減低靜電排斥力，使微胞較易形成。

微胞形成主要因素分兩大點：（一）頭基所產生的靜電效應（electrostatic effect）；（二）界面活性劑長碳氫鏈所產生之疏水效應（hydrophobic effect）。

靜電效應：

界面活性劑分子具有極性或離子性的頭基，在形成微胞時，頭基與相鄰的頭基產生靜電排斥力，也就是皆佔有一定表面積，相互遠離，這與界面活性劑分子尾端長碳氫鏈聚集情況相反，要維持球狀微胞內部不會產生孔洞，則每個球狀微胞的體積有一定的聚集數目，所以球狀微胞不可能一直增加。因此頭基極性越弱或離子性單位面積有效電荷密度越小，則相互排斥力較小，界面活性劑分子可聚集數目越多，導致微胞越大。

疏水效應：

水溶液中，圍繞在長碳氫鏈旁的氫鍵會排列整齊，導致水的亂度降低。因此長碳氫鏈會互相聚集在一起，縮小長碳氫鏈與水接觸面積使整個系統達到最大亂度。此效應不僅能使微胞的形成，也決定組成微胞之界面活性劑分子單體數目。

表1-1 四級銨鹽與臨界微胞濃度比較^[9]。

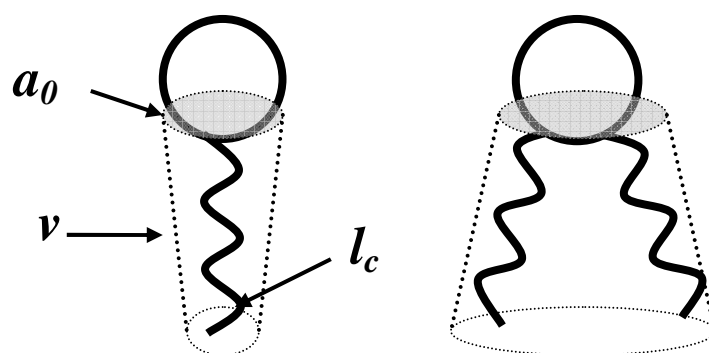
Surfactant	CMC(M)	Surfactant	CMC(M)
C ₁₂ TABr	1.6×10^{-2}	C ₁₂ TACl	2.0×10^{-2}
C ₁₄ TABr	3.5×10^{-3}	C ₁₄ TACl	4.5×10^{-3}
C ₁₆ TABr	9.2×10^{-4}	C ₁₆ TACl	1.3×10^{-3}
C ₁₈ TABr	4.0×10^{-5}	C ₁₈ TACl	8.1×10^{-4}

1.6 界面活性劑堆積參數(Surfactant Packing Parameter)

1980 年 Mitchell, D. J. 和 Ninham, B. W.^[7,10,11] 等人以分子進一步堆積成模型，建立一套能適當說明微胞形狀之理論。Mitchell, D. J. 和 Ninham, B. W. 等人基本構想是假設組成界面活性劑疏水部份所占據之體積為 v ，碳氫尾鏈整體長度 l_c ，頭端親水基之有效表面積為 a_0 。

公式：

$$g = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \quad (\text{式1-1})$$



由示意圖可得知，當改變界面活性劑的頭端基有效面積、碳氫尾鏈長度、親油基之體積，將直接影響最後形成微胞形狀。一般而言，單鏈的離子型界面活性劑低濃度時，堆積參數 g 大於 $1/3$ ，界面活性劑分子聚集體傾向形成球狀微胞，當 g 值降低至 $1/2 \sim 1/3$ 之間，界面活性劑分子傾向聚集成棍狀微胞^[12]。（表1-2）

合成MCM-41產物中，一般都採用飽和直鏈四級銨鹽界面活性劑當作模板，添加矽酸鹽帶負電之陰離子，也會使帶正電的球型微胞變成棍狀微胞。

表1-2 堆積參數影響形成不同型態微胞。

$g = v / a_0 \times l_c$	Structures
$g < 0.33$	spherical micelles
$g = 0.33 \sim 0.5$	cylindrical micelles
$g = 0.5 \sim 1$	bilayer (vesicules)
$g = 1 \sim 2$	bilayer (membranes)
$g = 2 \sim 3$	inverse cylindrical micelles
$g > 3$	inverse spherical micelles

微胞的大小與型態隨著系統溫度與界面活性劑濃度的不同而有

多種型態：（圖1-4）

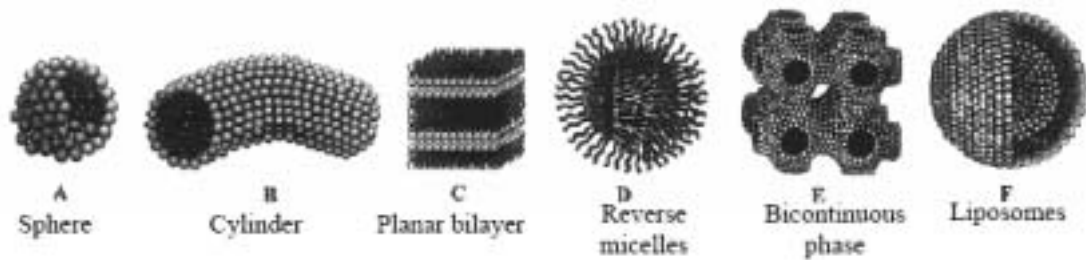


圖1-4 各種微胞形狀。

表1-3 一般常見各種界面活性劑合成中孔材料^[3,13-17]。

Name	Si source	surfactant	condition	bore diameter
MCM-41	TEOS, Na ₂ SiO ₃ , amorphous silica	長鏈烷基三甲基銨	Acid/Base	2 ~ 10 nm
MCM-48	TEOS, amorphous silica	長鏈烷基三甲基銨(C TA), 雙子界面活性劑	Basic	2 ~ 4 nm
SBA-1	TEOS	長鏈烷基三乙基銨	Acid	2 ~ 3 nm
SBA-2	TEOS	C ₁₆₋₃₋₁	Acid/Base	2 ~ 3.5 nm
SBA-3	TEOS	長鏈烷基三甲基銨	Acid	2 ~ 3 nm
SBA-8	TEOS	Bola 型界面活性劑	Basic	2 nm
SBA-15	TEOS, Na ₂ SiO ₃	嵌段共聚物	Acid	5 ~ 30 nm
SBA-16	TEOS	嵌段共聚物	Acid	5 ~ 30 nm

體積 v 與碳氫尾鏈長度 l_c 變化對微胞影響，以下經驗式^[9]為分子疏水體積與碳氫尾鏈長度，隨 n 值變化公式如下：

$$v (\text{\AA}^3) = 27.4 + 26.9 n \quad (\text{式1-2})$$

$$l_c (\text{\AA}) = 1.5 + 1.265 n \quad (\text{式1-3})$$

n 值變大（界面活性劑分子鏈長）時，對 v 值變化遠大於 l_c ，當體積增加，導致 g 值變大，微胞會傾向形成反微胞或層狀（ $g \geq 1$ ）。要形成棍狀（ $1/2 > g > 1/3$ ）則要配合不同鏈長四級銨鹽所佔之體積、頭端之有效表面積與分子伸展長度。

微胞形成棍狀時，長棍狀微胞易於排列緊密及規則六角形堆積型態，碳氫尾鏈長度對微胞性質的影響較為單純，但頭基有效面積大小，會受到界面活性劑濃度、離子強度、反應溫度或其它因素而改變（如鹽類添加，使電荷產生遮蔽效應，減少有效面積大小），因此 a_0 是不易量化的複雜變因，只能以定性方式說明。藉由這些微胞理論的瞭解，有助於MCM-41結構生成機制。

1.7 MCM-41 合成方式

MCM-41 合成條件主要分為兩種：

直接合成法（鹼性）

1992 年由 Beck, J. S.^[3] 等人在鹼性條件下 ($\text{pH} \geq 10$) 合成出來。一般使用陽離子性的四級銨鹽界面活性劑在鹼性水溶液 (S^+I^- , S^+ 為有機界面活性劑頭基端, I^- 為矽酸鹽前驅物) 下混合帶負價電荷的矽酸鹽, 當四級銨鹽經由溶膠-凝膠法進行縮合與聚合反應, 得到 MCM-41。

間接合成法（酸性）

1994 年 Stucky, G. D.^[25] 等人發現中孔分子篩可在強酸下 ($\text{pH} \leq 2$), 帶正電荷 (S^+) 的四級銨鹽頭基端, 和溶液中的矽酸在酸性環境中會被質子化而帶正電 (I^+) 離子對, 之後與吸附在四級銨鹽界面活性劑微胞外面的負離子對 (X^-) 產生氫鍵力作用以間接合成方式 ($\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$) 形成 MCM-41。

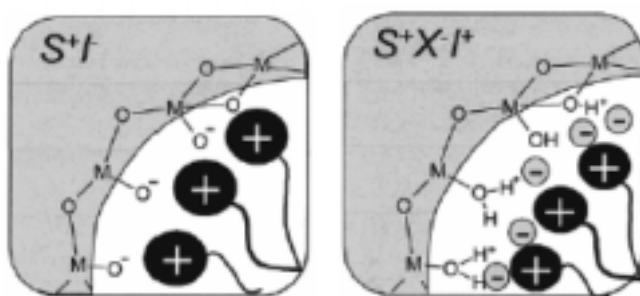


圖 1-5 鹼性(左)與酸性(右)合成 MCM-41 示意圖^[28]。

1.8 MCM-41 成長機制與比較

MCM-41 發現到現在已經有十多年的時間，但對於形成機制仍存在爭論，關於合成的機制分許多種，1992 年 Beck, J. S.^[3] 等人最早提出 MCM-41 成長機制的研究，在溶液中先形成六角堆積的液晶相，矽酸鹽由庫倫力作用而堆積在液晶表面，稱為液-晶模板理論 (LCT, liquid-crystal templating)；1993 年 Monnier, A.^[18] 等人提出電荷密度平衡 (charge density matching)；1994 年 Huo, Q. S. 等^[14] 人依據界面活性劑和無機物種各種不同相互作用而提出廣義的液-晶模板理論，以及 Attard, G. S. 和 Antonietti, M.^[19-20] 等人的液-晶模板理論等，這些理論來自具代表性 Mobil 公司研究員最早提出的兩種可能機制^[3,21-22]：路徑 1 液-晶模板理論和路徑 2 協同作用理論 (圖 1-6)：

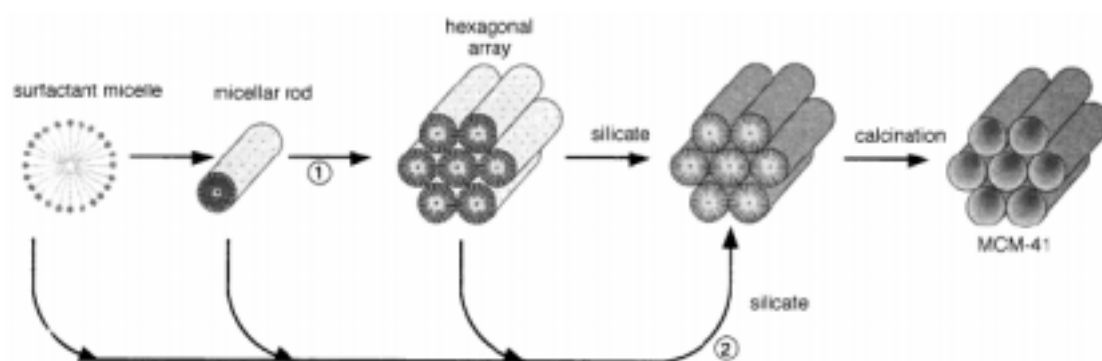


圖 1-6 Mobil 公司所提出 MCM-41 成長機制。

Mobil 公司實驗基礎是以在鹼性條件下來合成 MCM-41、MCM-48 與 MCM-50 中孔分子結構，因此許多合成機制以此做延伸。

隨著研究深入，發現液-晶模板理論過於單純化，對於後來實驗現象解釋有衝突，例如有機-無機相成長有序結構可以在室溫條件、界面活性劑濃度低的情況下得到，改變矽酸鹽濃度也可合成不同結構的 M41S，而不需要液晶相的預先形成，且在界面活性劑溶液中反應成溶、凝膠態均未檢測到六角堆積的液晶相態的存在，由此可說明協同

作用理論較合理。

協同作用理論 (cooperative formation mechanism) 為 Mobil 公司另一個形成 MCM-41 之理論，界面活性劑的液晶相是在加入無機物反應後形成，無機物離子加入與界面活性劑相互作用，以自組裝方式排成六角晶型有序堆積。此理論當中具代表性的為 Davis, M. E. 與 Stucky, G. D. 所提出：

Davis, M. E. ^[23-24] 認為矽酸鹽與隨機排列是透過庫倫力相互作用，在棒狀膠束表層包覆 2~3 個原子層的 SiO₂，之後開始慢慢聚集堆積成長程有序之六角晶型排列，隨矽酸鹽縮聚到一定程度，最後生成 MCM-41 結構。(圖 1-7)

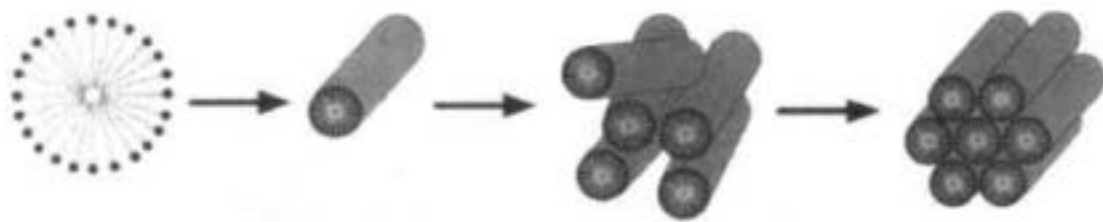


圖 1-7 Davis, M. E. 等人所提出 MCM-41 成長機制。

Stucky, G. D. ^[25-26] 由實驗中發現，認為無機與有機分子級之間的協同作用，共組生成三維有序排列之結構，在界面區域矽酸鹽聚合改變了無機層的電荷密度，使界面活性劑的長鏈互相靠近，因此可由無機與有機之間的電荷平衡來控制界面活性劑排列方式，進而從層相轉為 MCM-41 結構。

Monnier A. 等人提出在選擇的條件下，溶液先形成層狀結構，之後層狀相會開始減少而轉為六角晶型，到最後層狀相完全消失，完全成為 MCM-41 結構。證明一開始不是由預先形成的液-晶結構決定，圖 1-8 中指出了電荷平衡、無機孔壁聚合過程對介觀相之影響。

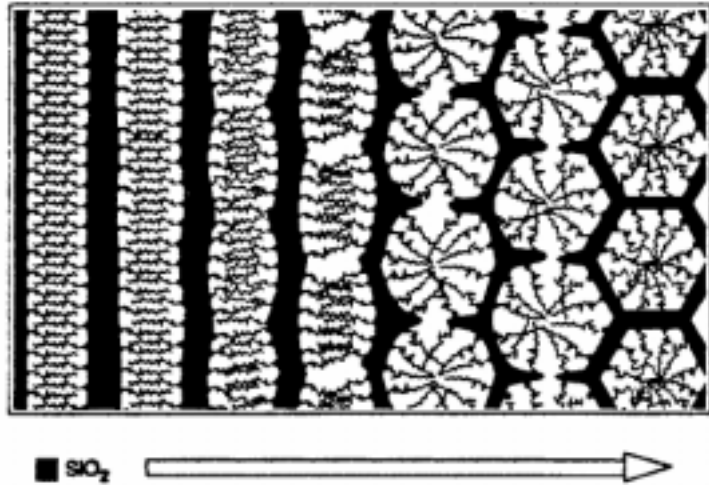


圖 1-8 Monnier A. 等人所提出 MCM-41 成長機制。

1995 年 Firouzi, A. [27] 以 NMR 研究未縮合的矽酸鹽與界面活性劑之間關係，溶液高鹼性環境下 (pH ~ 14) 有矽酸鹽存在時，CTAB 可以形成六角晶型排列。一開始矽酸鹽和界面活性劑親水端鹵素離子或烴基進行離子交換，形成膠束形狀 (表面鑲嵌矽酸鹽) 組合成 SLC 相 (Silicotropic Liquid Crystal)，隨濃度改變而產生相變 (層狀或六角晶型)，最後加熱使矽酸鹽縮合成成穩定的 MCM-41 (圖 1-9)。

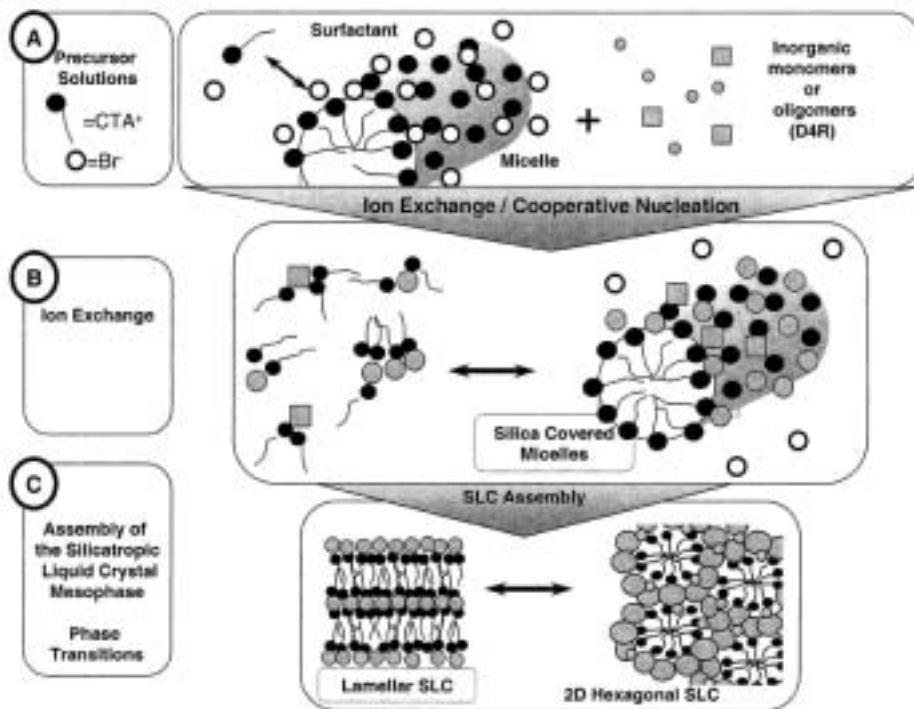


圖 1-9 Firouzi, A. 等人所提出 MCM-41 成長機制。

Firouzi, A.認為親水基與 D4R 面積相似 (0.098 與 0.094 nm²) , 造成強鹼下 C₁₆TAB 頭基會與[Si₈O₂₀]⁸⁻矽酸陰離子 (Double four ring, D4R) 達平衡電荷。

藉由界面活性劑膠束的有效堆積參數與不同液-晶相結構之間的關係探討 MCM-41 機制，儘管有許多爭議，在初期都被廣泛接受，而大多文獻為協同作用理論的分支探討，界面活性劑與矽酸鹽可透過電荷平衡和離子交換兩種途徑，各個相轉變並非是生成 MCM-41 必經之路，要徹底了解機制須仰賴在不同相態下臨場 (*in situ*) 分析。

1.9 MCM-41 薄膜生長

薄膜依生長方式主要分為兩大類：(一) 支撐物成長 (二) 無支撐物成長，不同的支撐物有不同的成長方式，圖 1.10 為 MCM-41 薄膜各種方式生長。

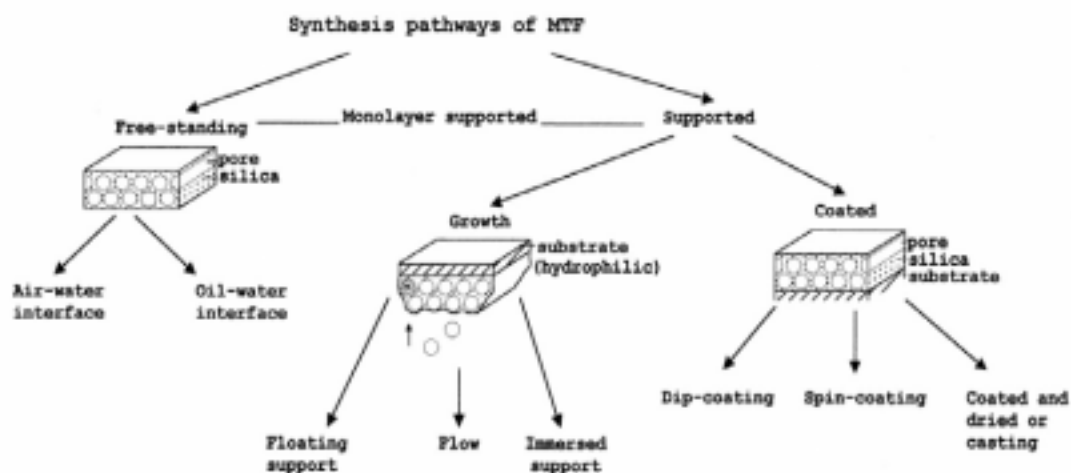


圖 1-10 MCM-41 薄膜各種方式生長^[17]。

支撐物成長

Yang, H.^[29] 等人提出在固體基板上 (雲母片) 上使薄膜成長，在疏水基板表面形成膠質態，親水基表面支撐物則會形成球狀或延伸狀

分佈微胞使薄膜在不同基板上有不同結構。

無支撐物成長

薄膜可在氣-液^[30]或油-液^[31]之間界面成長，在氣-液界面中，由水解後反應物在溶液中形成均質溶液中形成薄膜；而油-液界面則是水溶性的二氧化矽與油相界面而形成薄膜。

近年來，White, J. W.^[32]等人研究中，利用掠角入射 X 光繞射 (GIXD) 技術，觀察氣-液界面中薄膜 (C₁₈TA/TEOS 與 C₁₈TAC/TEOS) 動力學成長機制，以 C₁₈TAB/TEOS 薄膜來看，從圖 (1-11) 觀察動力學反應在 10~66 分鐘階段為 Lamellar 相，從 103 分後開始成為 Hexagonal 相，因此作者認為 C₁₈TAB/TEOS 薄膜生成路徑為 Lamellar 直接轉變為 Hexagonal 結構，而 C₁₈TAC/TEOS 因為與 C₁₈TAB/TEOS 結果路徑一樣，差別在生成時間差兩倍，因此沒有表示出來。

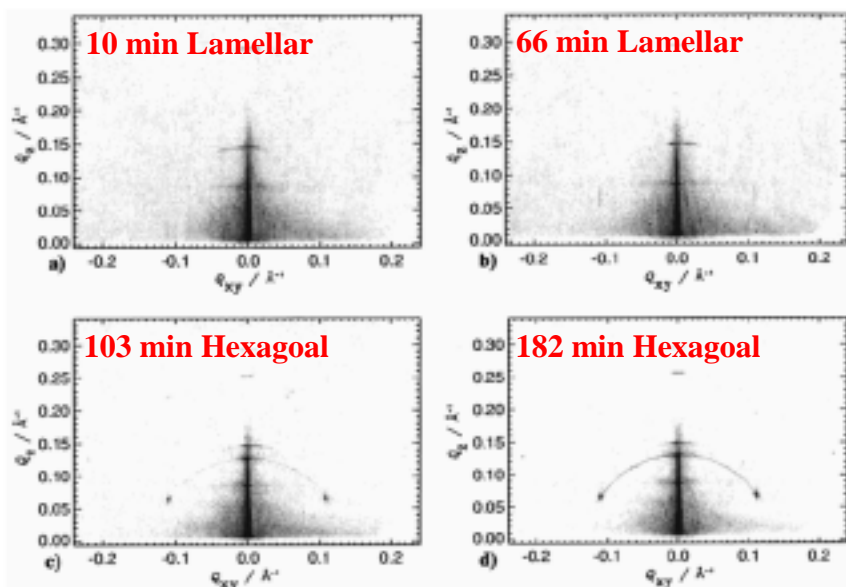


圖 1-11 氣-液界面中 C₁₈TAB/TEOS 薄膜生長路徑。

作者在實驗偵測器使用 IP 成像板 (Imaging Plate)，因此無法即時觀察動力學部份，但可以了解不同界面活性劑在氣-液界面中薄膜生長路徑變化。

1.10 實驗動機與目的

目前文獻報導中利用 C₁₆TAB 當模板劑，以 TEOS 當矽源探討環境在氣-液界面下所形成 C₁₆TAB / TEOS 中孔洞薄膜，雖然已有部分機制被了解，且實驗結果都有相當良好的薄膜，但氣-液界面反應機制仍然是非常複雜，目前許多科學家正在研究這兩者之間之作用，但沒有一個完整的解釋。

由目前所得之文獻機制有以下幾點疑問：

- 1、什麼時候誘導開始相變？
- 2、氣-液界面所扮演的角色、界面反應機制與溶液中的反應機制是否相同？
- 3、影響控制結構參數有哪些？
- 4、中間相過程中是否有控制的路徑？

因此本實驗目的是藉由控制 TEOS 濃度、HCl 濃度、溫度這三方面對薄膜影響變化，在臨場 (*in situ*) 下，探討氣-液界面之反應機制。

第二章 實驗方法與儀器

實驗合成二氧化矽薄膜中，分別改變反應溫度、四乙氧基矽烷 (Tetraethoxy silane, TEOS) 濃度及溶液酸性比例為條件，界面活性劑使用十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyltrimethylammooium bromide, C₁₆TAB)，使用拉曼光譜 (Raman spectroscopic) 觀察水解動力學，掠角入射小角度 X 光散射 (GISAXS)、小角度 X 光散射 (SAXS) 分析氣-液界面上之動力學行為。

實驗所使用儀器用途分別：

1.拉曼(Raman):在水解過程中 TEOS 與 HCl 影響電荷轉移多寡，因此藉由拉曼在水解中脫出乙醇訊號來探討作用機制。

2.掠角入射小角度 X 光散射 (GISAXS):觀察氣-液界面上薄膜成長之動力學，而文獻中以 IP 成像板探討相變化轉變機制，無法即時偵測，因此使用 CCD (charge-coupled device) 偵測器進行實驗。

3.小角度 X 光散射 (SAXS):探討無界面 (溶液中) 與氣-液界面差別比較及微胞大小。

2.1 化學藥品

本實驗使用藥品如下表：(使用 H₂O 為二次去離子水)

表 2.1 化學藥品規格。

名稱	化學式與簡寫	分子量	濃度	製造商
Tetraethyl orthosilicate	Si(C ₂ H ₅ O) ₄ TEOS	208.33	98%	Aldrich
Cetyltrimethylammooium bromide	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br C ₁₆ TAB	364.46	98%	Aldrich
Hydrochloric acid	HCl	36.46	32%	Merck

2.2 實驗條件及合成方法

將 HCl 加入去離子水與 C₁₆TAB 依比例（表 3-2）在室溫下用磁石均勻攪拌後靜置，此溶液稱為母液，依不同比例將 TEOS 加入，使用磁石攪拌，當油態的 TEOS 在母液中完全溶解，溶解完全樣品均勻的加入到 GISAXS 或 SAXS 的樣品槽中，用加熱棒將樣品槽控制為條件的溫度時開始測量，而 Raman 光譜則加入 TEOS 後開始進行測量水解部分。表 3.2 為實驗條件配置表。

本實驗分三種不同條件：

反應溫度

不論是吸熱或放熱反應，當溫度升高，反應速率愈快，而在碰撞理論中，單位時間內，反應物粒子碰撞的次數及能量會隨著溫度上升而增加，所以藉由溫度的改變來觀察反應速率之影響。

TEOS 濃度

由界面堆積參數知道，TEOS 濃度影響頭基有效面積 (a_0)，因此改變 TEOS 加入多寡來作為改變條件，觀察水解、縮聚合反應及時間變化。

酸性比例

實驗為酸性反應（間接合成， S^+XI^+ ），在均為酸性反應中改變濃度比例來觀察對水解反應與形成 MCM-41 之變化。

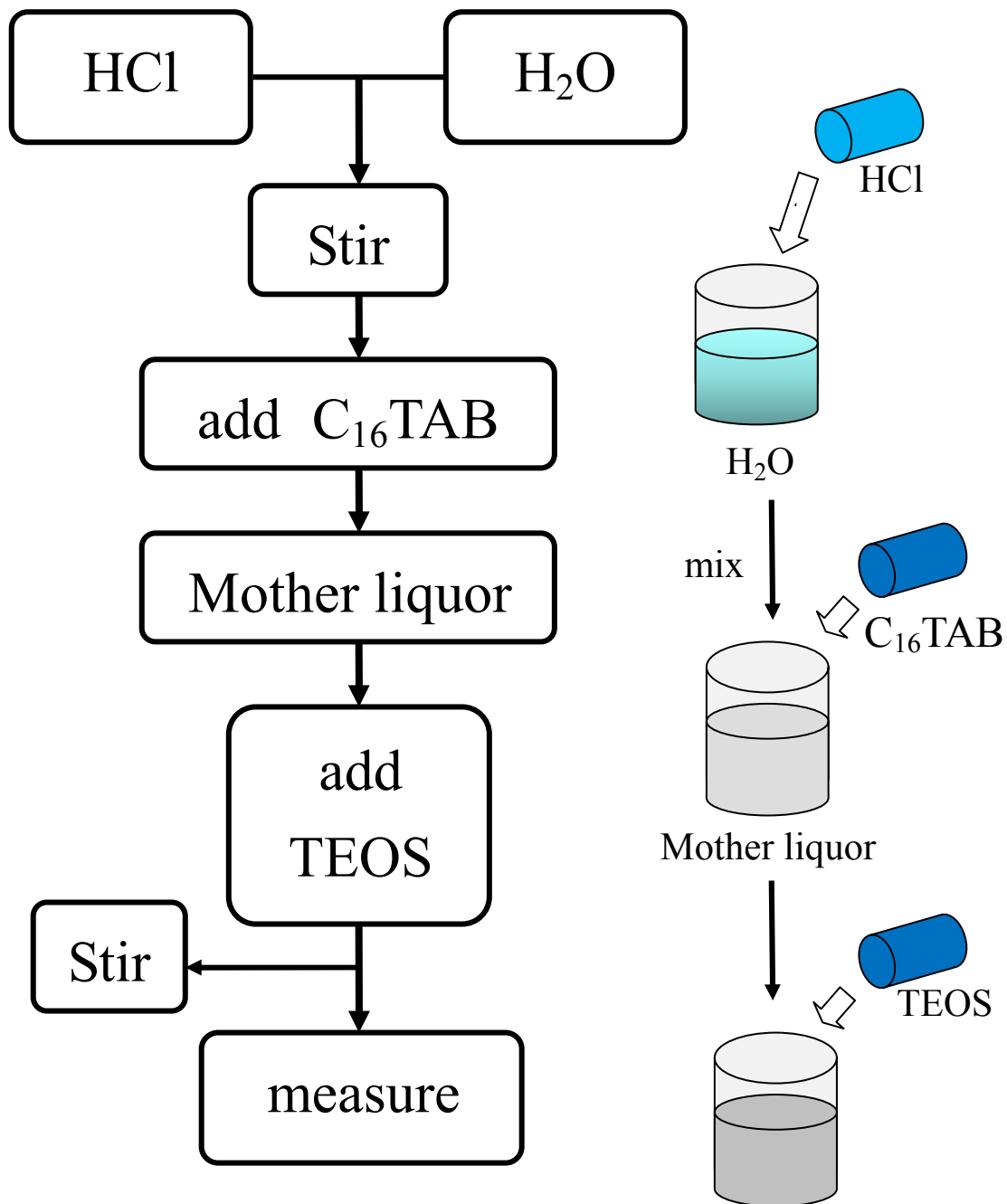


圖 2.1 實驗流程示意圖。

樣品編號表示方式為 S_{TEOS-Temperature-HCl} 分別表示 TEOS 濃度、溫度、酸濃度，例如 TEOS 800-25 度-C_{HCl} 表示樣品 S₈₋₂₅₋₁。

表 2.2 實驗條件配置表。

Raman	H₂O	C₁₆TAB	HCl	TEOS	Temperature ()	Molar ratio H ₂ O\C ₁₆ TAB\HCl\TEOS
S ₈₋₂₅₋₁	33 g	0.8 g	4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S _{8-25-3/4}			3.42 g (3/4 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 1.5 \ 0.176
S _{8-25-1/2}			2.28 g (1/2 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.5 \ 0.176
S _{8-25-1/3}			1.71 g (1/3 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.75 \ 0.176
S _{8-25-1/4}			1.14 g (1/4 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.5 \ 0.176
S _{4-25-1/4}			1.14 g (1/4 C _{HCl})	400 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.5 \ 0.088
S _{16-25-1/4}			1.14 g (1/4 C _{HCl})	1600 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.5 \ 0.352

SAXS	H₂O	C₁₆TAB	HCl	TEOS	Temperature ()	Molar ratio H ₂ O\C ₁₆ TAB\HCl\TEOS
S ₈₋₂₅₋₁	33 g	0.8 g	4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₈₋₃₅₋₁				800 μL	35	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₈₋₄₅₋₁				800 μL	45	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176

S ₈₋₅₅₋₁	33 g	0.8 g	4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	55	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₃₂₋₃₀₋₁				3200 μL	30	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.704
S ₃₂₋₄₀₋₁				3200 μL	40	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.704
S ₃₂₋₅₀₋₁				3200 μL	50	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.704
S ₃₂₋₆₀₋₁				3200 μL	60	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.704

GISAXS	H₂O	C₁₆TAB	HCl	TEOS	Temperature ()	Molar ratio H₂O\C₁₆TAB\HCl\TEOS
S ₈₋₂₅₋₁	33 g	0.8 g	4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	25	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₈₋₃₅₋₁			4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	35	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₈₋₄₅₋₁			4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	45	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₈₋₅₅₋₁			4.56 g (1 C _{HCl})	800 μL	55	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.176
S ₃₂₋₂₅₋₁			4.56 g (1 C _{HCl})	3200 μL	25	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.704
S _{32-25-3/4}			3.42 g (3/4 C _{HCl})	3200 μL	25	100 \ 0.11 \ 1.5 \ 0.704
S _{32-25-1/4}			1.14 g (1/4 C _{HCl})	3200 μL	25	100 \ 0.11 \ 0.5 \ 0.704
S ₂₋₂₅₋₁			4.56 g (1 C _{HCl})	200 μL	25	100 \ 0.11 \ 2 \ 0.044

2.3 實驗儀器簡介

2.3.1 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer) [33]

拉曼效應是由印度科學家拉曼 (C. V. Raman) 於1928年發現，拉曼發現光照到物質上交互作用後，會有能量交換發生，使入射光與散射光之間產生差異，即光子和物質發生所謂非彈性碰撞 (inelastic collision)。若使用能階概念描述，當入射光碰撞物質分子時，會使物質分子由基態 (ground state) 躍升到較高能量的虛擬能態 (virtual state)，當分子回到基態時，若散射光頻率和入射光頻率相同時，即入射光與物質分子間沒有產生能量交換，此時稱為雷利散射 (Rayleigh scattering, $\nu_s = \nu_i$)，如圖2-2 所示。

若分子回到較高振動能階，散射光和入射光之間能量會相差 ΔE ，即散射光頻率較入射光低，此時所得到拉曼散射稱為史托克曲線 (Stock line, $\nu_s = \nu_i - \Delta E$)，而分子也可能從較高振動能階被激發後再返回基態，產生的散射光能量較入射光能量多 ΔE ，所得到拉曼散射稱為反史托克線 (anti - Stock line, $\nu_s = \nu_i + \Delta E$)。入射光與物質產生能量交換而造成頻率變化，稱為拉曼位移 (Raman shift)，通常以波數 (wavenumber, cm^{-1}) 為單位表示。

一般來說，大部分物質處於電子基態之振動，所以史托克線的強度會明顯大於反史托克線 (圖2-3)；拉曼位移和物質振動能階有直接關係，因此透過拉曼散射光譜可得到等同於分子振動光譜訊息。

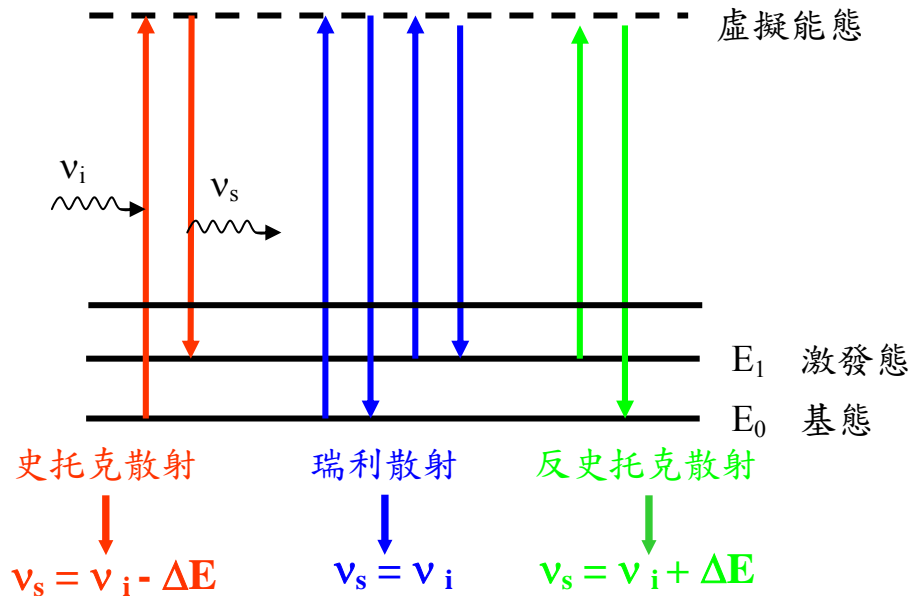


圖 2-2 不同光子散射过程跃迁能阶图。

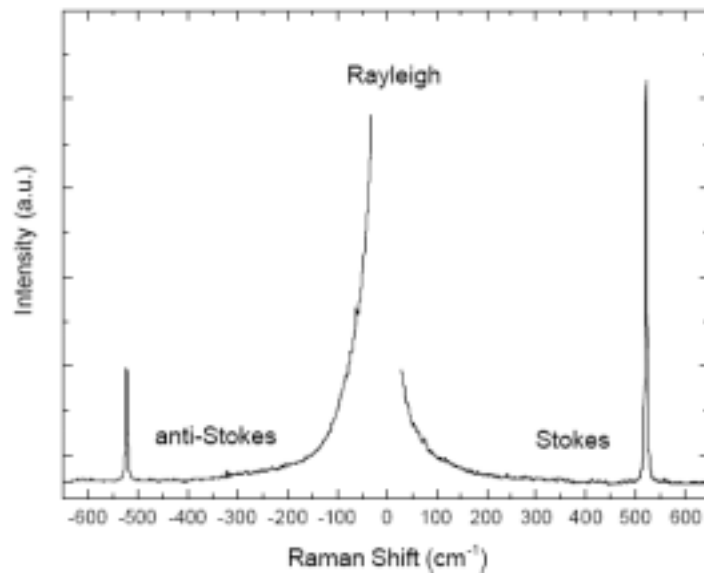


圖 2-3 史托克線與反史托克線強度差別^[34]。

拉曼位移與激發光的頻率無關，它所對應僅是分子的轉、振動能。不同分子或結構有不同之轉、振動能，所以分子或結構應有特徵之拉曼位移。

測出各種已知純物質的特徵拉曼光譜，將未知物質拉曼光譜比較，允許誤差範圍內，如未知物質拉曼光譜與某一已知物質特徵拉曼光譜相吻合，就可認為此未知物質即為該已知物質。對混合物而言其拉曼光譜所含單一物質特徵的疊加，也可利用特徵拉曼位移來定性分

析混合物中所含有成分。因為拉曼強度與處於基態的分子數目有關，所以可利用拉曼強度進行定量分析，但由於影響拉曼強度的因素很多，實驗中準確測量拉曼強度有相當難度，因此拉曼光譜的定量分析只有相對意義。

拉曼技術特點：

1. 可使樣品無消耗進行定性或定量分析，不需要對樣品進行前處理，避免誤差的產生，在過程中操作方便，測量時間短，靈敏度高，且樣品可直接穿過石英、玻璃、和光纖測量。
2. 一般使用雷射光直徑聚焦通常只有 0.2~2 毫米，所以只需要少量的樣品即可偵測，也可藉由聚焦調整至 20 微米甚至更小可分析小面積的樣品。
3. 拉曼在測量水訊號是微弱的，利於水溶液中成分分析避免干擾，常應用在聚合物、奈米材料、半導體、薄膜…等分析。
4. 拉曼一次可以同時測量 $10 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 之間，對有機及無機物進行分析。若讓紅外光譜測量相同的區間則必須改變光柵、光束分離器、濾波器和檢測器。
5. 共振拉曼效應可以用來有選擇性地增強大生物分子特個發色基團振動，這些發色基團拉曼光強能被選擇性地增強 1000 到 10000 倍。



圖 2-4 實驗所使用拉曼儀器之外觀。

2.3.2 同步輻射

同步輻射起源於 1947 年，於美國通用電氣公司（General Electric Research Laboratory；GE）之電子同步加速器（synchrotron）上意外被發現。因這種輻射光於同步加速器上首度發現，故命名為為同步輻射光^[35-36]。電磁學理論中，帶電粒子的運動速度或方向改變時會放射出電磁波。當電子以接近光速飛行，受到磁場作用而發生偏轉時，會因相對論效應沿著偏轉的切線方向，放射出薄片狀的電磁波，稱為同步加速器光源。以下為同步加速器光源的特性：

亮度極高

同步加速器光源是由電子束受磁場偏轉產生，經由光束線可以將高亮度的光筆直的集中在極小的實驗樣品上。以 X 光為例，同步加速器光源在這波段的亮度比傳統 X 光亮一百萬倍，許多物質內部的細微結構都可看的一清二楚。

準直性佳與光束截面積小

儲存環所產生的光源，沿軌道切線方向形成張角極小的光束，即使設置數十公尺外的實驗區，光能量仍集中於一束。其截面積小於 0.02 mm^2 ，且光度集中，可增進角度鑑別率，因此小面積之樣品亦可觀察。

波長連續

同步加速器光源是唯一能提供波長連續、可調整、範圍寬廣的光源裝置，藉由光束分光儀調整，同步加速光源可在紅外光、可見光、紫外光以及 X 光等寬廣的波段間掃描，因此可完成各種不同類型的實驗。

具時間脈波性

儲存環內電子是以團狀且接近光速的速度行進，每運行一圈都會隨著相鄰電子束間隔而放出脈衝式輻射。

具偏振性

同步輻射光本身為偏振光源，利用偏振光與物質作用可提更多訊息。此偏振性可為線性、橢圓、或圓偏振，利於對電子能階的對稱性及表面幾何結構研究。而一般實驗所用光源，大部分皆非偏振光源。

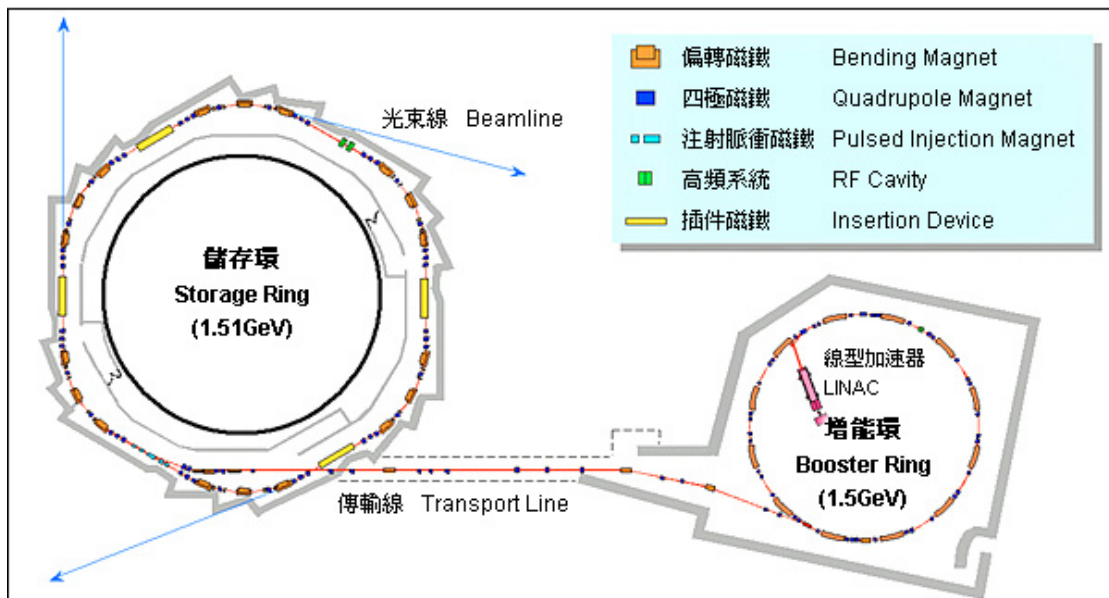


圖 2-5 注射器與儲存環配置圖。

同步輻射的加速器系統包括：

注射器：含電子能量為 5 千萬電子伏特之線型加速器與電子能量為 15 億電子伏特之增能環。

儲存環：電子能量為 15 億電子伏特，速度接近光速(0.99999995 倍)

2.3.3 X 光小角度散射儀 (Small Angle X-ray scattering, SAXS) [37-39]

X 光散射中 (圖 2-6)，物質電子密度越高散射則越強，當物質內部電子密度開始有局部性的規則性出現時 (區域性聚集)，物質對 X 光的散射模式會因這些局部電子密度變化，出現相對散射分佈之特徵。而分析 X 光散射強度隨散射方向的變化特性，可以了解物質內部電子密度分佈訊息 (物質平均靜態之結構)。因此原子序高的原子散射較強 (測量靈敏)。

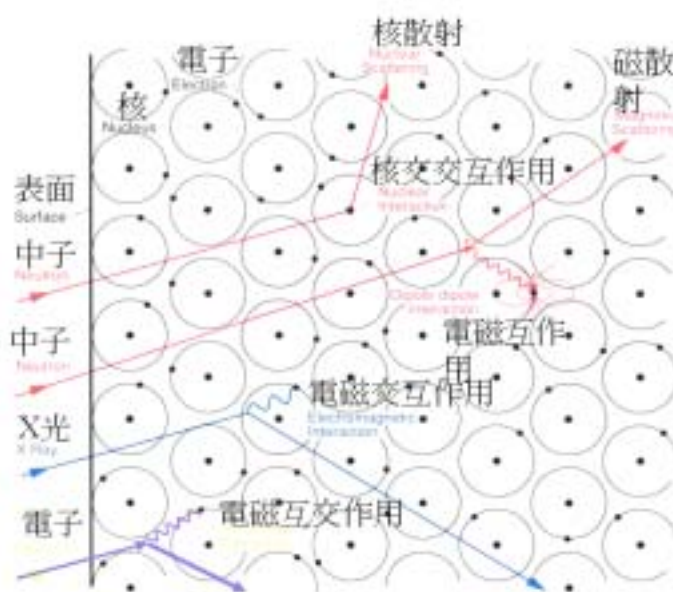


圖 2-6 物質與粒子之交互作用。

中子和原子核作用，其作用在原子序或原子大小沒有特定關係，但對特定元素 (如氫、氘) 有相當差異的散射作用，可造成散射對比 (contrast variation) 來提高偵測靈敏度。利用同步輻射 X 光源，可以進行共振散射 (resonant scattering/anomalous scattering)，可對特定元素進行量測。

單一電子對非偏振 (unpolarized) X 光之散射：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \gamma_0^2 \left(\frac{1 + \cos\theta^2}{2} \right) \quad (\text{式 2-1})$$

散射角 θ 為散射與入射方向之夾角， r_0 為電子半徑 (2.82×10^{-15} m)。對於小角度散射而言，散射角在很小範圍 (5° 以內) 因此公式可近似為：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \gamma_0^2 \quad (\text{式 2-2})$$

對單一原子散射由原子電子密度分佈不同位置之散射相加，因此散射會隨散射角變化，反應出電子密度及大小，代表原子形狀因子 (atomic form factor)。對小角度散射而言，只看小角度範圍內之散射，單原子散射近似為定值，不太隨散射角變化。因此是觀察 1 nm 以上之結構，對數個 Å 以上而言，形狀因子變化影響會出現在較大的散射角度。因此單一原子小角度範圍散射可表示為：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (\text{式 2-3})$$

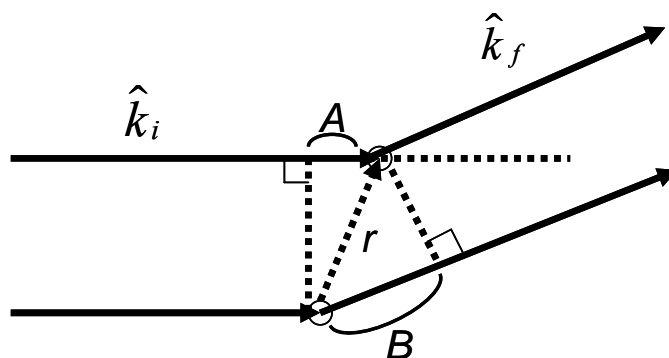


圖 2-7 不同散射點之散射干涉。

$b = Zr_0$ ， b 為原子 X 光散射 (scattering length)，單位為長度， Z 為原子的原子序。散射基本原理來自不同位置散射波相互干涉，如圖所示 (圖 2-7) 路徑差為 B 長度減去 A 長度，可表示：

$$B - A = \hat{k}_f \cdot r - \hat{k}_i \cdot r = (\hat{k}_f - \hat{k}_i) \cdot r \quad (\text{式 2-4})$$

\hat{k}_i 與 \hat{k}_f 分別為入射波向量 K_i 與散射波向量 K_f 的單位向量。

散射波彼此相位差 $\Delta\phi$ 為路徑除以波長 再乘上 2π 表示為：

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{k}_f - \hat{k}_i) \cdot r = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\hat{k}_f - \frac{2\pi}{\lambda}\hat{k}_i \right) \cdot r = (K_f - K_i) \cdot r = Q \cdot r \quad (\text{式 2-5})$$

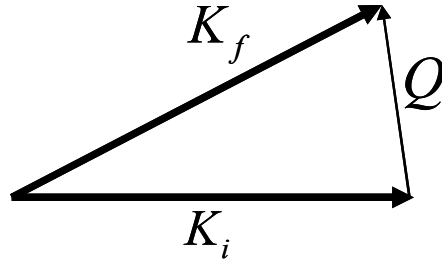


圖 2-8 入射波向量 K_i 和散射波向量 K_f 與散射向量 Q 之關係。

由圖 2-8 散射向量 Q 定義為：

$$Q \equiv K_f - K_i \quad (\text{式 2-6})$$

將公式 2-6 乘上 \hbar 可得 $\hbar Q \equiv \hbar K_f - \hbar K_i$ ，動量等於 $\hbar K$ ， $\hbar Q$ 代表動量改變量 (momentum transfer)。

Q 可由圖 2-8 以及 $K_f \cong K_i = 2\pi/\lambda$ 得到：

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{式 2-7})$$

以上結果可了解相位差或干涉作用完全由散射點相對位置來定位，而所探測的是和 Q 垂直方向上結構變化。對小角度散射而言，主要看散射角小的範圍，所以 Q 大致為垂直入射光束方向。

當樣品由許多原子組成時，各原子散射波正比於 $b_i \cdot e^{-iQ \cdot r_i}$ ， b_i 為第 i 個原子的散射長度，位置向量為 r_i ，樣品散射到單位空間角的機率正比於散射波總強度，即各原子的散射波總和平方，公式可表示為：

$$I(Q) \equiv \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{1}{V} \left| \sum_i b_i \cdot e^{-iQ \cdot r_i} \right|^2 \quad (\text{式 2-8})$$

散射強度為各散射波相加後總散射波的絕對值平方。小角度散射機率隨散射角 θ 變化，一般將量到數據轉成 Q 的函數，其優點為和使用的波長無關，不同 X 光波長量到數據都可一起比較。對於規則性多層膜（間距 d ），所產生建設性干涉第一個繞射峰會出現在相位差 2π 位置（ $Qd = 2\pi$ ），利用 $d = 2\pi/Q$ 的關係式可很快算出 d 值。也可由此式看出越大的結構尺度（即 d 值越大），其產生的散射干涉會出現在 Q 越小的區域，大尺度的結構量測，主要落在小角度範圍的散射，稱為小角度散射。（圖 2-9、2-10）

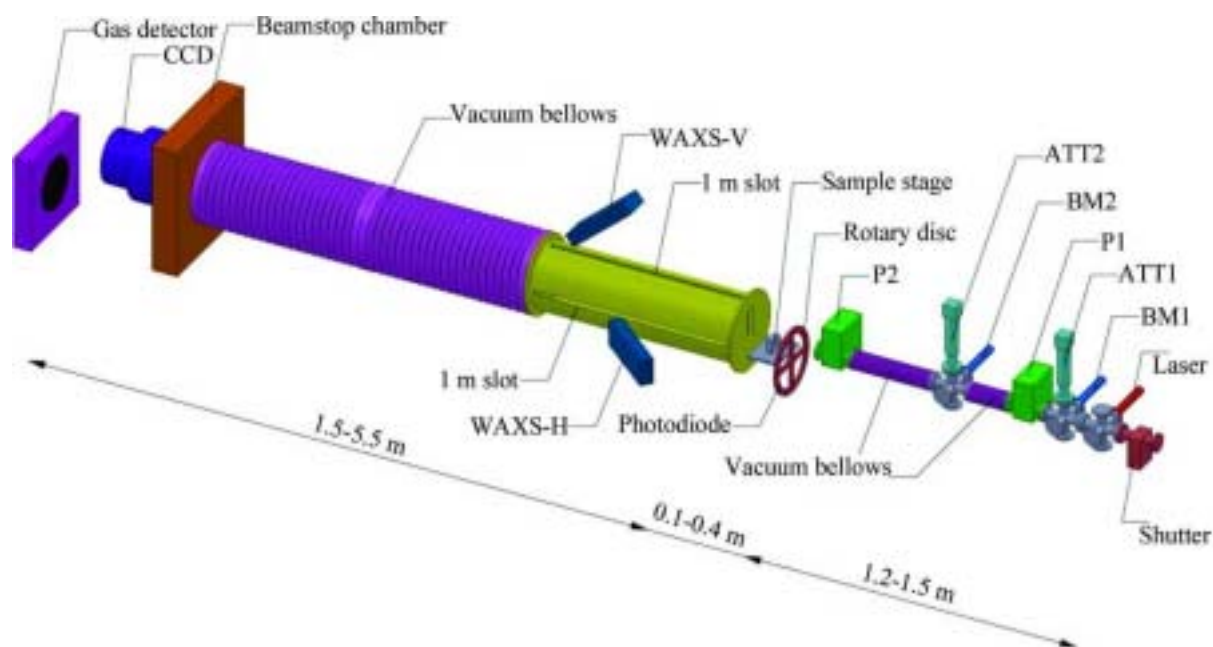


圖 2-9 同步輻射 BL23A 小角度 X 光散射儀配置示意圖。

前段從右到左分別：光束遮蔽器、雷射調整系統、2 台光束強度顯示器（beam-intensity monitors，BM1、BM2）、2 組衰減器

（attenuators，ATT1、ATT2）、針孔/狹縫系統（pinhole-slit systems，P1、P2）、旋轉圓盤（含包含二極體偵測器、9 片標準金屬箔片，用來校正光束能量）、樣品台（根據打 SAXS 或 GISAXS 可更換樣品槽）。

樣品台後段：1 米長的真空管與兩個氣體偵測器（WAXS-H、WAXS-V，分別線性掃描 1 米長真空管）、真空伸縮軟管（vacuum

bellows)、光束檔片腔及兩個可交換的偵測器 (CCD 與二維的氣體偵測器)。

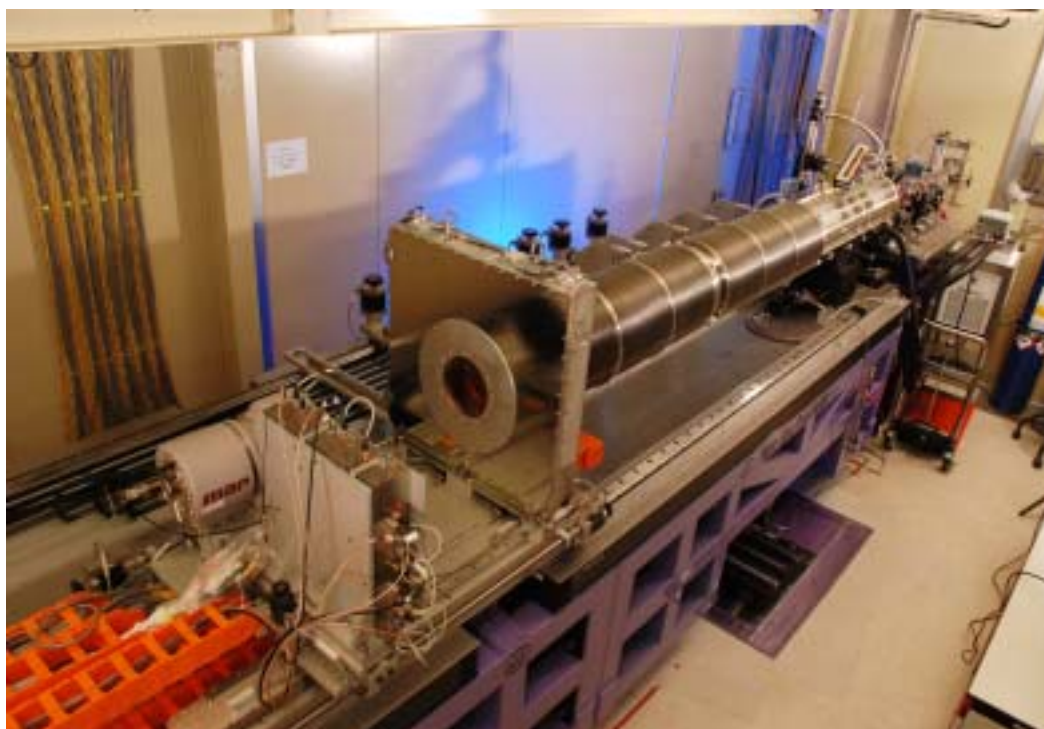


圖 2-10 小角度 X 光散射儀外觀。

2.3.4 掠角入射 X 光小角度散射 (Grazing Incidence Small Angle X-ray scattering, GISAXS) ^[40-41]

薄膜材料對於表面的研究，一般採用TEM或AFM為主要分析工具，但實際應用上，仍有許多不便的地方。如TEM的電子束會對薄膜造成損傷，要求高真空環境，無法做臨場 (*in situ*) 實驗。AFM的針尖大小，影響解析度，無法探測薄膜內部的型態與結構，則是缺點。

一般所使用小角度X光散射中，大多為降低背景值，而大部份實驗採用穿透式來偵測樣品，因此是偵測溶液中訊號，但對於本實驗合成MCM-41中孔薄膜而言，因為是在氣-液界面上，且有基板存在，所以無法得到較完整訊息。

近年來發展出掠角入射小角度 X 光散射法，此方式是使用掠角入射法，利用材料對 X 光的散射，作為小角度的入射光，來量測小角度的散射訊號，因此非常適合偵測氣-液界面上薄膜材料動力學在表面的結構與排列情形，入射光 (k_i) 打到薄膜後散射 (k_f)，在薄膜樣品中分別打到 x、y、z 軸方向到偵測器，而偵測出 2D 圖像中 q_{\parallel} 代表薄膜上 xy 軸、 q_z 為薄膜上之 z 軸。(圖 2-11、2-12)

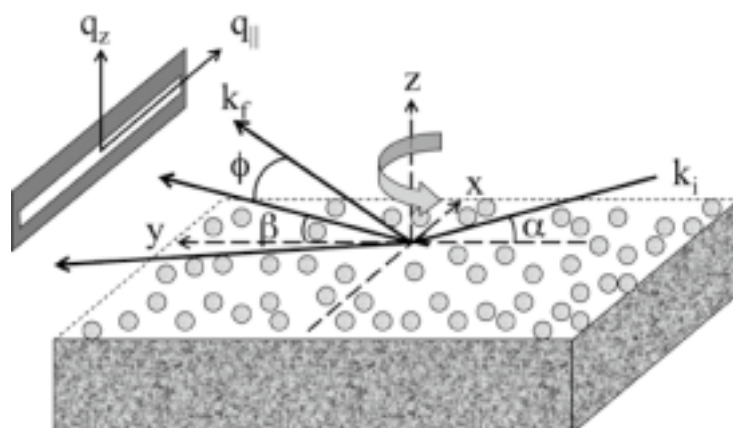


圖 2-11 掠角入射示意圖。

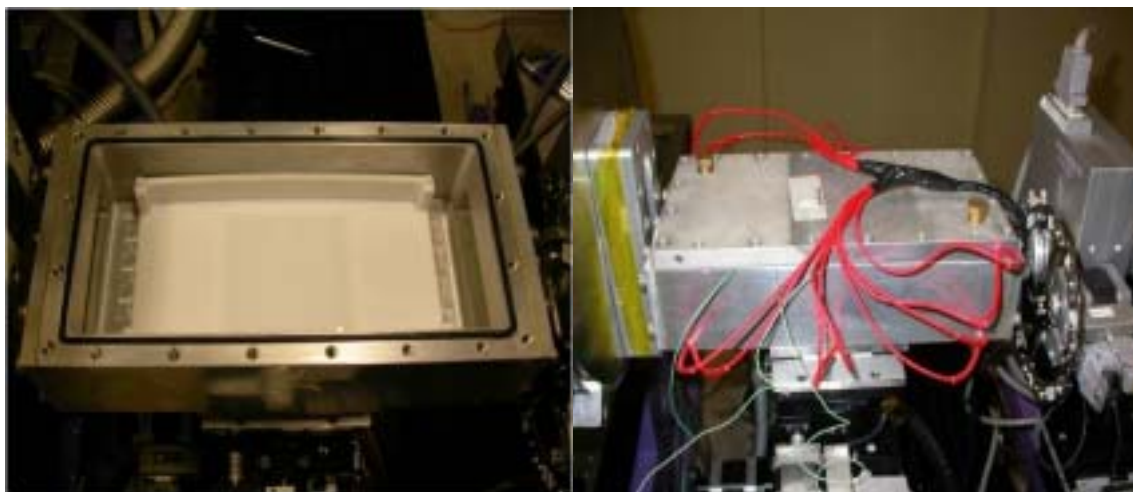


圖 2-12 掠角入射樣品槽實際外觀，左圖為平面樣品槽 (Teflon 製)、右圖為注入溶液後使用加熱棒改變溫度。

第三章 結果與討論

3.1 Raman 光譜分析

拉曼分析中首先觀察 C₁₆TAB + HCl + H₂O 溶液 (圖 3-1)，波長在 763、1063 cm⁻¹ 訊號，分別為頭基 N⁺(CH₃)₃ 中 CH₃ 震動、C-C 對稱伸展與 CH₂ 搖擺振動模式；第二條線為加入 EtOH 後所偵測之訊號，觀察到波長在 882、1050、1090 cm⁻¹ 訊號，分別為 C-C-O 伸展、C-O 對稱性伸展、C-O 反對稱性伸展振動模式；因為 TEOS 加入到母液中會經過水解步驟，使 EtOH 脫出 (sol-gel 反應)，而 C₁₆TAB 訊號強度不明顯，因此拉曼光譜分析以脫出的 EtOH (882 cm⁻¹，訊號變化最明顯) 為主要偵測訊號。

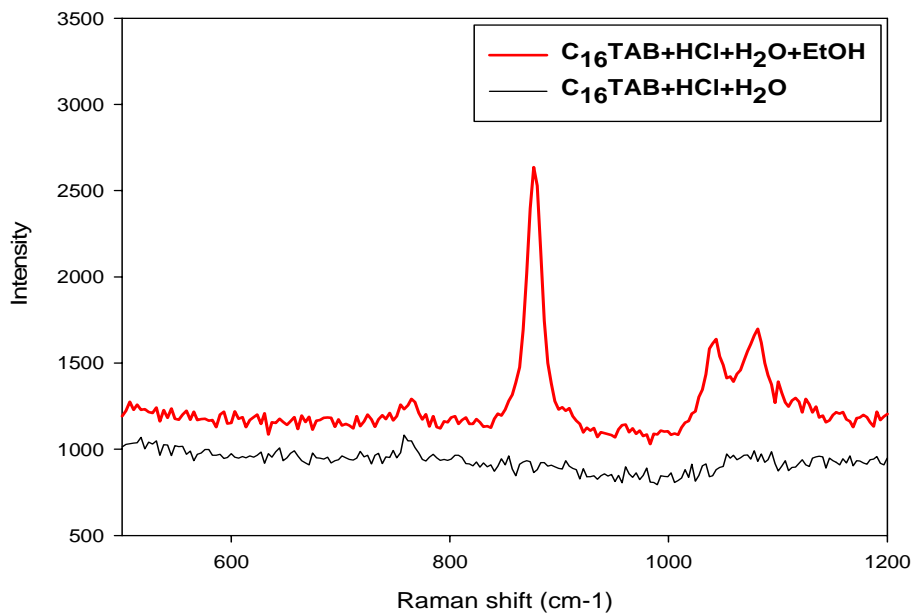


圖 3-1 C₁₆TAB 水溶液 (黑線) 與加入 EtOH (紅線) 拉曼光譜訊號。

表 3-1 實驗拉曼光譜在 C₁₆TAB、EtOH 偵測訊號。

species	Wavenumber (cm ⁻¹)	assignment
C ₁₆ TAB	763	CH ₃ rock from N ⁺ (CH ₃) ₃
	1063	C-C sym. Stretch + CH ₂ wag

EtOH	882	C-C-O stretch
	1050	C-O sym. stretch
	1090	C-O asym. stretch

3.1.1 酸與水解影響之探討

實驗加入 $H_2O : C_{16}TAB : HCl : TEOS$ 莫爾比分別為 $100 : 0.11 : 2 : 0.176$ (HCl 比例為 1)，以此基準做 HCl 莫爾比 2、1.5、1、0.67、0.5，實驗改變 HCl 莫爾比以濃度做為表示方式 ($1、3/4、1/2、1/3、1/4 C_{HCl}$) 進行 $S_{8-25-1/2} \sim S_{16-25-1/4}$ 實驗。

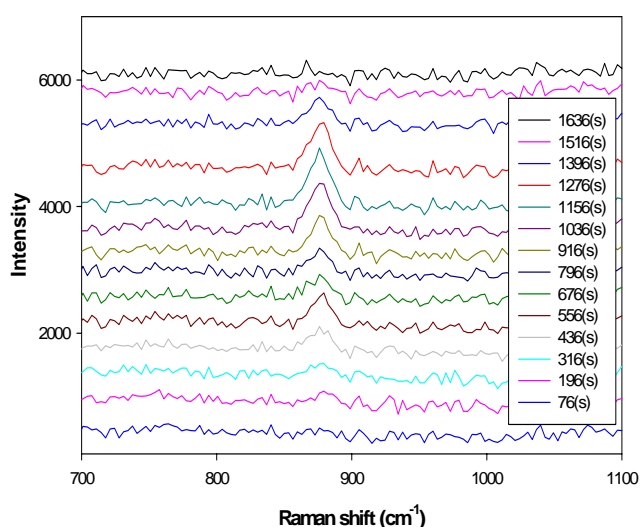


圖 3-2 拉曼訊號偵測之動力學，酸濃度 $1 C_{HCl}$ 。

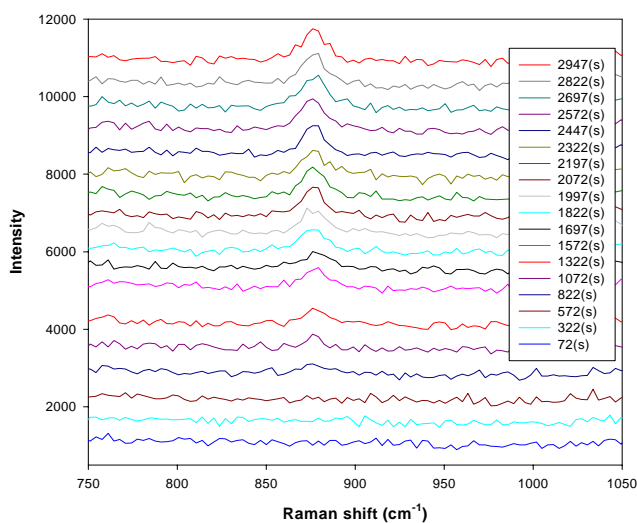


圖 3-3 拉曼訊號偵測之動力學，酸濃度 $1/2 C_{HCl}$ 。

動力學變化觀察 882 cm^{-1} 訊號隨著時間強度開始增加，而 $C_{16}\text{TAB}$ 訊號微弱因此 EtOH 不受影響，圖 3-2、3-3 觀察到 $1\ C_{\text{HCl}}$ 反應最後強度訊號開始下降，因為溶液開始進行相轉變過程（液晶相），溶液外觀呈現乳白色溶膠，因此拉曼逐漸無法偵測到訊號，而 $1/2\ C_{\text{HCl}}$ 因為酸加入的量減半，反應較慢，可觀察到較完整水解部分。將圖譜 882 cm^{-1} 訊號強度值與時間做圖，更可明顯判別。（圖 3-4、3-5）

樣品 S_{8-25-1} 至 $S_{8-25-1/4}$ ，酸比例 $1\ C_{\text{HCl}}$ 時（圖 3-4），時間在 196 秒時強度 882 cm^{-1} 訊號開始增加，到 1156 秒時開始減弱至 EtOH 訊號開始降低； $3/4\ C_{\text{HCl}}$ 571 秒開始增加，1946 秒開始強度開始減弱； $1/2\ C_{\text{HCl}}$ （圖 3-5）822 秒開始增加，2679 秒強度最大之後強度維持不變； $1/3\ C_{\text{HCl}}$ 822 秒開始增加，2572 秒後強度維持不變； $1/4\ C_{\text{HCl}}$ 820 秒開始增加，2695 秒後強度維持不變。

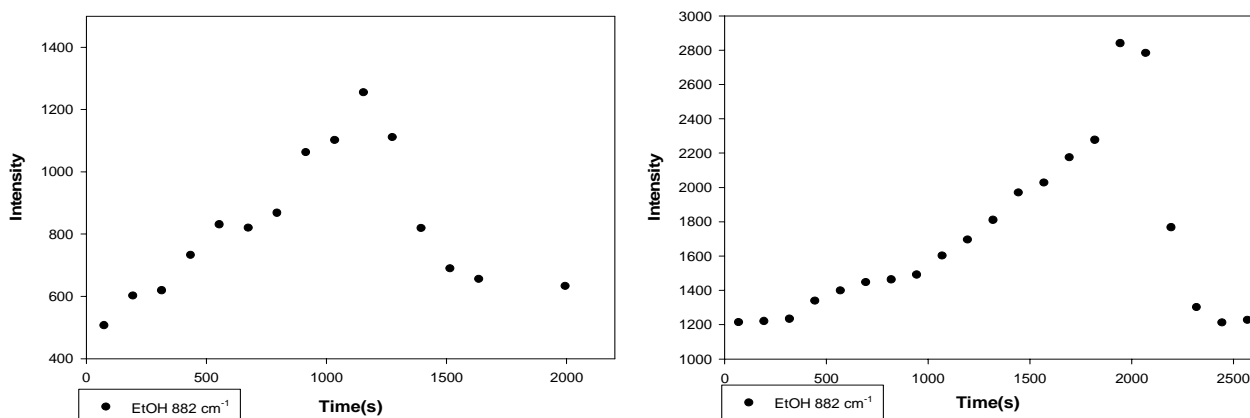


圖 3-4 $\text{EtOH}(882\text{ cm}^{-1})$ 強度訊號最大值，左圖 $1\ C_{\text{HCl}}$ ，右圖 $3/4\ C_{\text{HCl}}$ 。

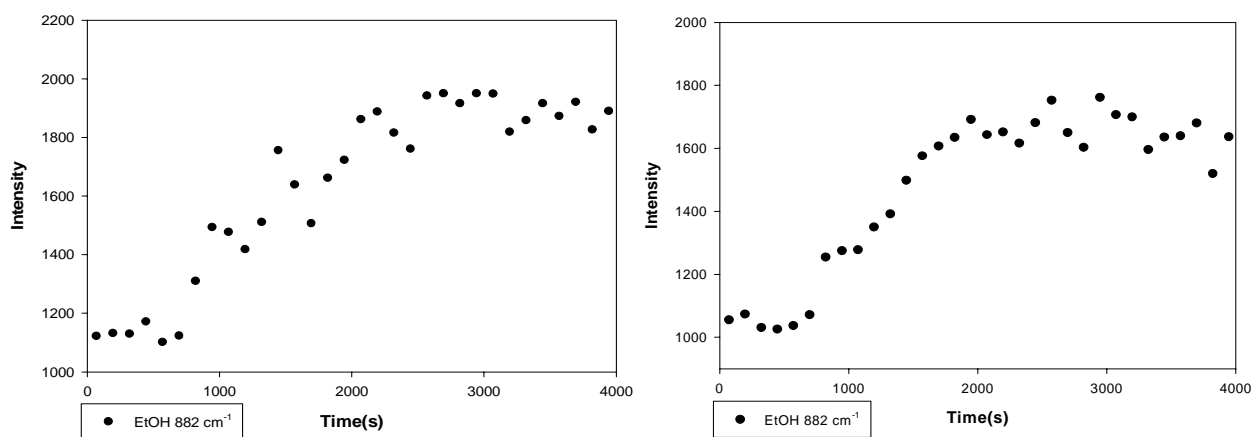


圖 3-5 $\text{EtOH}(882\text{ cm}^{-1})$ 強度訊號最大值，左圖 $1/2\ C_{\text{HCl}}$ ，右圖 $1/3\ C_{\text{HCl}}$ 。

拉曼於變酸比例下比例為 1、3/4 C_{HCl} 無法偵測到完全水解，而 1/2、1/3、1/4 C_{HCl} 可以完整偵測到，因為酸濃度高導致 TEOS 在水解較快因此水解途中與縮聚合進行，因此拉曼無法測到完整水解；酸比例較低時水解速度較慢，所以從拉曼上可測到完整水解。

3.1.2 改變 TEOS 與水解影響之探討

實驗加入 $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_{16}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS}$ 莫爾比分別為 100 : 0.11 : 0.5 : 0.176 (TEOS 800 μL)，以 TEOS 800 μL 基準分別做 400、800、1600 μL 來進行比較，酸以較低濃度 $1/4 C_{\text{HCl}}$ 來觀察 TEOS 改變量與水解關係進行 $S_{4-25-1/4} \sim S_{16-25-1/4}$ 實驗。

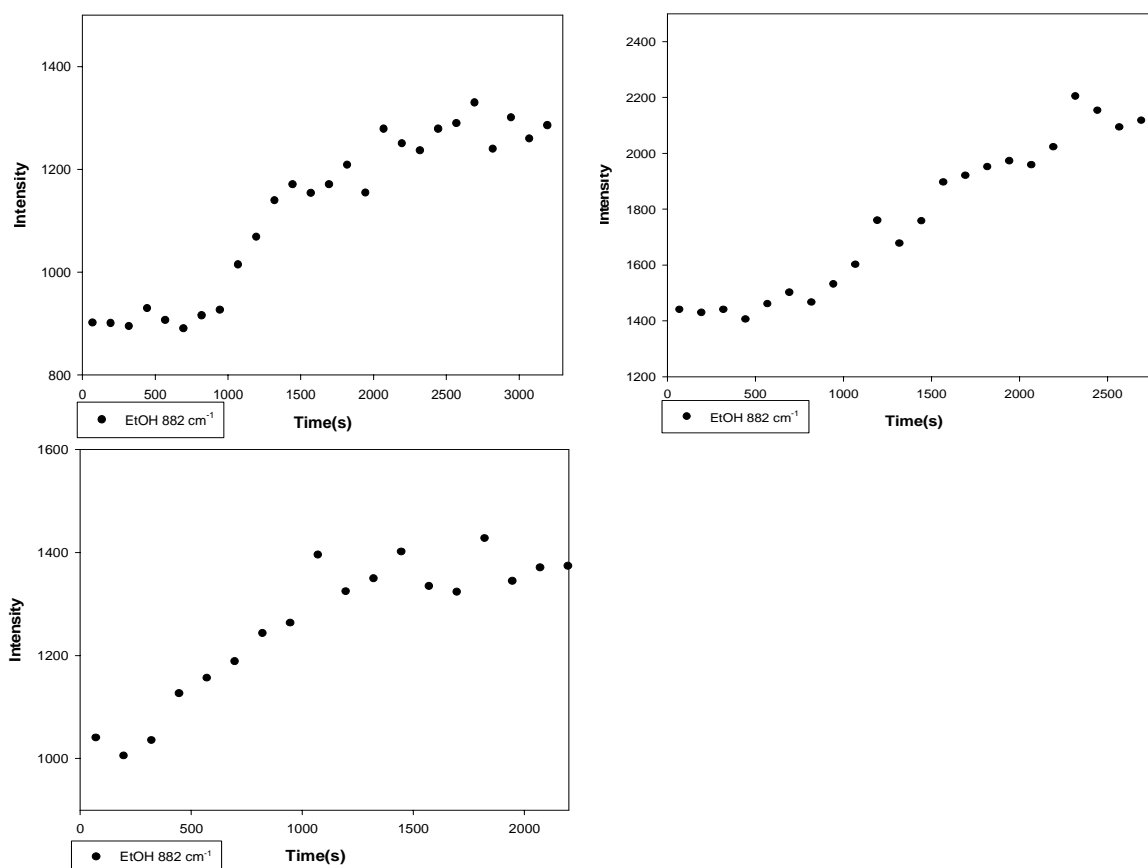


圖 3-6 EtOH (882 cm^{-1}) 強度訊號最大值，左上：TEOS 400 μL ，右上：TEOS 800 μL ，左下：TEOS 1600 μL 。

TEOS 400 μL 在 947 秒強度 882 cm^{-1} 訊號開始增加，到 2947 秒後強度維持不變；TEOS 800 μL 在時間 820 秒 EtOH 訊號開始增加，2695 秒後強度維持不變；TEOS 1600 μL 時間 447 秒開始增加強度，1822 秒後強度維持不變。

以能完整水解為條件中 ($S_{8-25-1/4}$)，從時間對強度可以觀察到 TEOS 增加、開始產生 EtOH 時間越短，TEOS 減少、時間越長；反應時間長度至完全水解 TEOS 400、800、1600 μL 分別為 2000、1875、1375 秒。(圖 3-6)

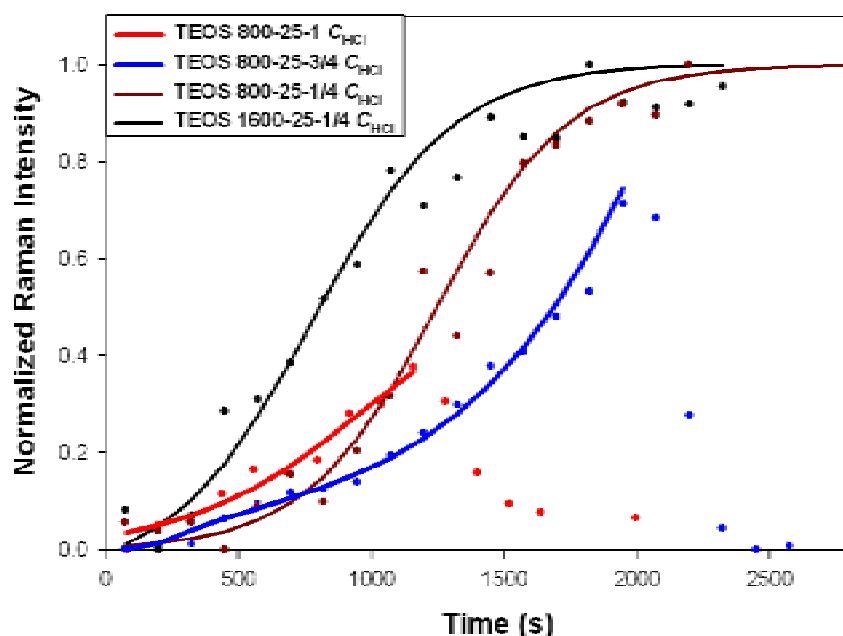


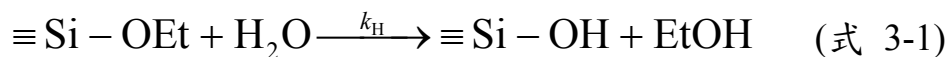
圖 3-7 EtOH 強度正規化對時間做圖，TEOS 800 μL 、1、3/4、1/4 C_{HCl} ，TEOS 1600 μL 、1/4 C_{HCl} 。

將實驗得到 EtOH 強度訊號正規化 (normalize) 後，更清楚看到 1 C_{HCl} 、3/4 C_{HCl} 水解到一半開始產生液晶相使 EtOH 強度開始降低之情況，以能完全水解為脫出 4 個 EtOH，可得知當 1 C_{HCl} 水解到 37.7 %、3/4 C_{HCl} 水解到 71.4 % 開始進行液晶相轉變。

能完全水解中增加 TEOS 量，即 4 個 EtOH 脫出，當 TEOS 增加使水解反應提早進行 (TEOS 接觸到 HCl 機會增加)，因此拉曼變化上 TEOS 1600 μL 比 800 μL 強度出現快了許多。(圖 3-7)

3.1.3 Raman 光譜綜合分析探討

改變 TEOS、HCl 條件所測到拉曼動力學數據，代入水解方程式 (式 3-1) 求速率常數 (rate constant, k_H) [42]。



式 3-1 速率定律得：

$$d[\text{Si} - \text{OEt}]/dt = -k_H[\text{Si} - \text{OEt}][\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{式 3-2})$$

假設水濃度不變：

$$[\text{Si} - \text{OEt}]_t = [\text{Si} - \text{OEt}]_0 \exp(-k_H[\text{H}_2\text{O}]_0 t) \quad (\text{式 3-3})$$

TEOS 水解過程中 Si-OEt 與 EtOH 關係如下：

$$[\text{Si} - \text{OEt}]_t = 4[\text{TEOS}]_0 - [\text{EtOH}]_t \quad (\text{式 3-4})$$

式 3-3、3-4 經過移項後得：

$$\ln\left(1 - \frac{[\text{EtOH}]_t}{[\text{EtOH}]_{\max}}\right) = -k_H[\text{H}_2\text{O}]_0(t - t_0) \quad (\text{式 3-5})$$

實驗得到 EtOH 強度訊號正規化帶入式 3-5，求一線性關係 (圖 3-8)。

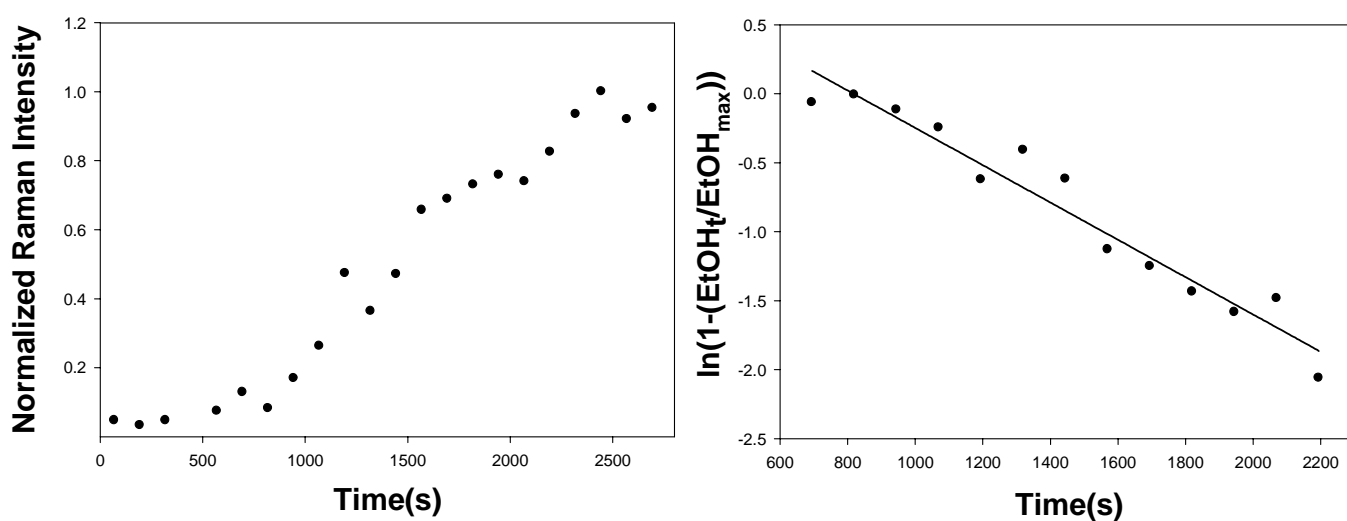


圖 3-8 條件為 TEOS 800 μL 、 $1/4 C_{\text{HCl}}$ ，左圖： 822 cm^{-1} 偵測訊號峰正規化，右圖：將正規化的強度 $\ln(1 - (\text{EtOH}_t/\text{EtOH}_{\max}))$ 對時間做圖。

表 3-2 各條件下所分析之 k_H 及時間參數。

TEOS 800 μ L	k_H (s^{-1})	$t_{(0)}$	$t_{(max)}$
S ₈₋₂₅₋₁	-	196	1156
S _{8-25-3/4}	-	571	1946
S _{8-25-1/2}	1.03×10^{-1}	822	2697
S _{8-25-1/3}	9.1×10^{-2}	822	2572
S _{8-25-1/4}	8.95×10^{-2}	820	2695
TEOS 400 μ L	k_H (s^{-1})	$t_{(0)}$	$t_{(max)}$
S _{4-25-1/4}	9.0×10^{-2}	947	2947
TEOS 1600 μ L	k_H (s^{-1})	$t_{(0)}$	$t_{(max)}$
S _{16-25-1/4}	9.7×10^{-2}	447	1822

樣品 S₈₋₂₅₋₁、S_{8-25-3/4} 偵測不到 EtOH 完全水解訊號，無法明確定義數值，因此 1、3/4 C_{HCl} 之 k_H 不列入參考比較。

表 3-2 中改變酸比例來觀察 1/2、1/3、1/4 C_{HCl} ，發現 TEOS 水解隨酸濃度降低使反應速率降低 (k_H 從 1.03×10^{-1} 降至 $8.95 \times 10^{-2} s^{-1}$)；以能完全偵測到水解反應 (1/4 C_{HCl}) 情況下，改變 TEOS (S_{4-25-1/4} ~ S_{16-25-1/4})，在水解過程中 TEOS 濃度增加，與 HCl 越快產生離子交換，因此當 TEOS 濃度增加會使反應速率加快 (k_H 從 8.95×10^{-2} 增至 $9.7 \times 10^{-2} s^{-1}$)。

改變 HCl 與 TEOS 濃度所得到的反應速率是非常相關，從參考文獻中 Hench 等人^[43]所求得速率常數值與本實驗非常相近 ($9.1 \times 10^{-2} s^{-1}$)，以上水解分析使用 “global” 來計算水解的路線是過於簡單化 (指假設 TEOS 水解中脫出 EtOH 只有一個反應速率)，但已有文獻報告證實，以含有水為媒介使 TEOS 水解，反應為擬一級反應。

3.2 GISAXS 分析

3.2.1 氣-液界面上不同條件探討薄膜成長

GISAXS 主要觀察水解到氣-液界面形成 MCM-41 薄膜之動力學，改變條件分別有 TEOS 濃度 ($S_{2-25-1} \sim S_{32-25-1}$)、酸濃度 ($S_{32-25-1} \sim S_{32-25-1/4}$)、溫度 ($S_{2-25-1} \sim S_{8-55-1}$)， $H_2O : C_{16}TAB : HCl : TEOS$ 莫爾比範圍為 $100 : 0.11 : 0.5 \sim 2 : 0.044 \sim 0.704$ 。(表 2-2)

樣品製備與測量方式為依比例配好母液後加入 TEOS，以磁石維持一定轉速下使油-液態均勻混合，使用移液管取溶液注入到樣品槽上(材質 Teflon 製，平台大小 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 、深度為 0.7 mm)，樣品槽架為鋁製空氣能穿過的中空盒子(圖 2-12)，使用測量儀器為新竹國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center) GISAXS 系統，測量過程以 60 秒收一張圖，作動力學數據掃描觀察變化(圖 3-9)。

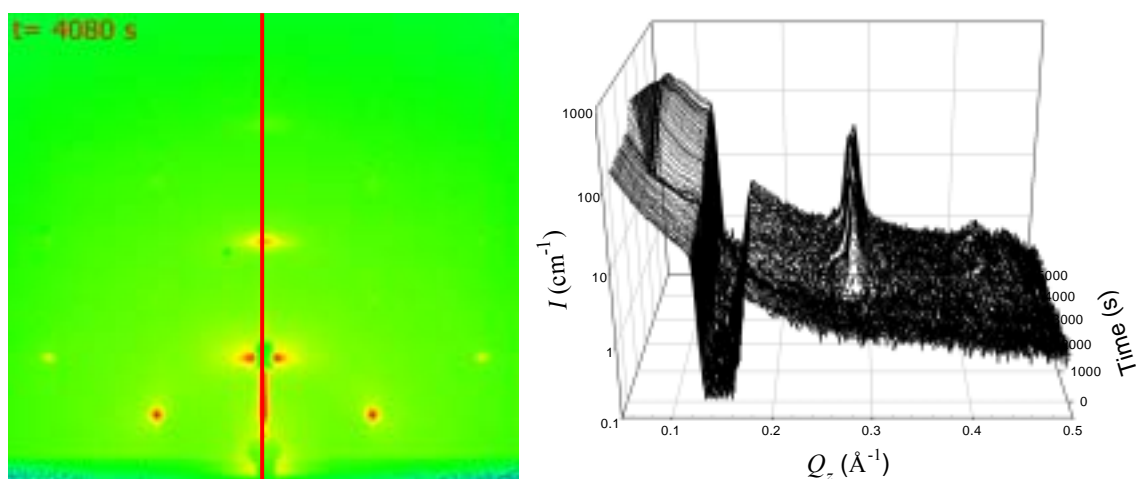


圖 3-9 圖左：GISAXS 在條件為 TEOS 800-35°C-1 C_{HCl} 時間在 4080 秒；圖右：固定 $Q_{xy} = 0$ ， Q_z 動力學變化情形。

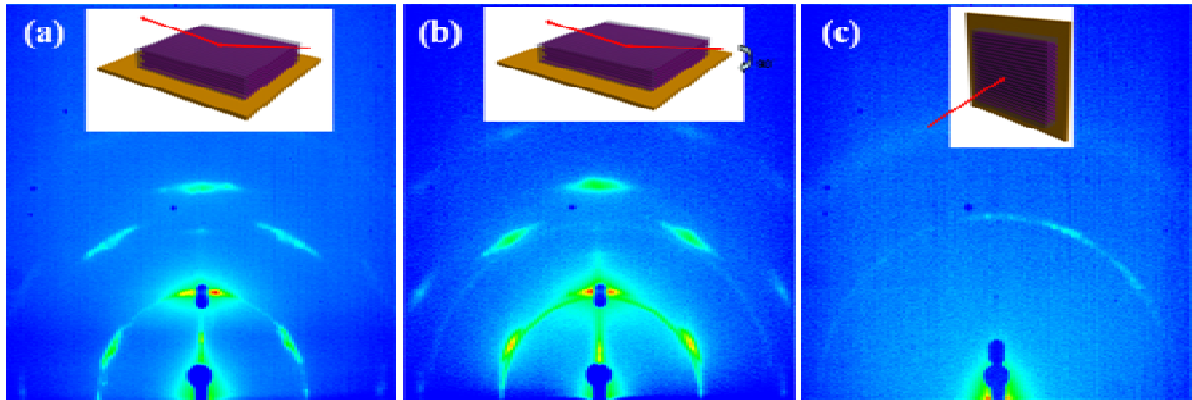


圖 3-10 形成 MCM-41 乾膜後在不同角度下打 GISAXS。

圖 3-10 為樣品 S₈₋₂₅₋₁ 形成 MCM-41 六角晶型排列，自然乾燥 3 天，(a) 樣品無旋轉下偵測、(b) 樣品台旋轉 90° 測量 (c) 垂直樣品正打，圖中紅線表示光束打薄膜示意圖，圖 (a) (b) 有較完整繞射點訊號、(c) 只觀察到繞射環訊號；這些由 GISAXS 圖可證實 C₁₆TAB/TEOS 薄膜屬於單晶結構 (single-crystal-like)，此圖案為六角晶型，微胞圓柱排列方向與氣-液界面平行。

光源使用能量為 10 KeV、直徑 0.2 mm、入射角度為 0.15°，從樣品到偵測器距離為 1.37 m (圖 2-9)，偵測器為 2-D gas detector (200 × 200 mm²) 偵測環境在氣-液界面下，可以捕捉到中間相之變化，觀察誘導階段到最後形成 MCM-41 層狀薄膜。

本實驗 GISAXS 所偵測 2D 圖像 (圖 3-11) 所對應型態主要分為 (a) 開始誘導相 (induction phase)，(b) 層狀結構成長 (lamellar packing)，(c) 層狀到六角晶型相轉變 (lamellar to hexagonal phase)，(d) 穩定的六角晶型相與定義主要繞射點代號；在誘導相中，散射逐漸加強在低 Q 值區域 (紅色區域的附近光束)，沒有明顯的訊號峰出現，這結果可以說明是誘導 C₁₆TAB 微胞與 TEOS 濃度集中，在氣-液界面中無秩序包裝 (without ordering packing)。

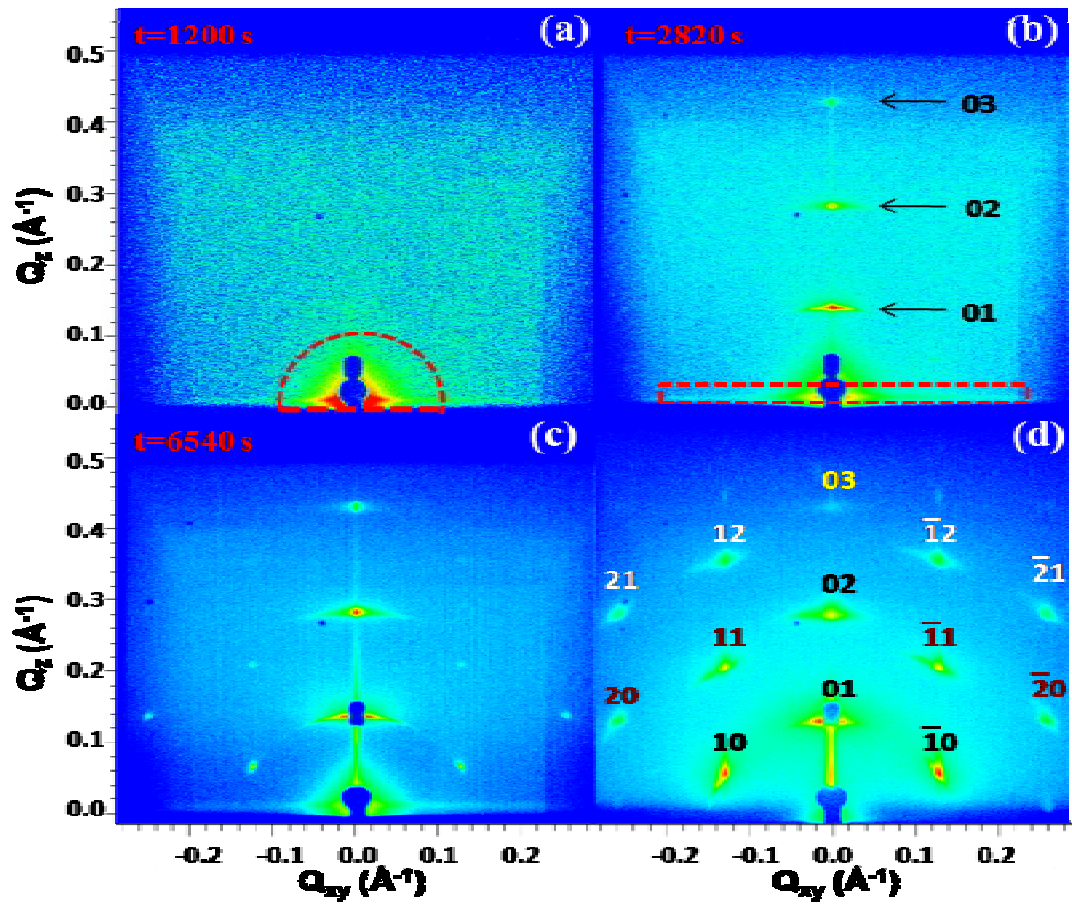


圖 3-11 由 GISAXS 偵測各相位與定義六角晶型繞射點。

3.2.2 溫度變化探討

反應為氣-液界面中 $C_{16}TAB/TEOS$ 薄膜之動力學， $H_2O:C_{16}TAB:HCl:TEOS$ 莫爾比為 $100:0.11:2:0.176$ ，提高溫度下 $S_{8-25-1} \sim S_{8-55-1}$ ，GISAXS 觀察到路徑直接轉變為 hexagonal 結構 (isotropic phase to hexagonal phase)，與 $25^\circ C$ 比較，溫度增加中直接略過 lamellar 相與生成 hexagonal 相。

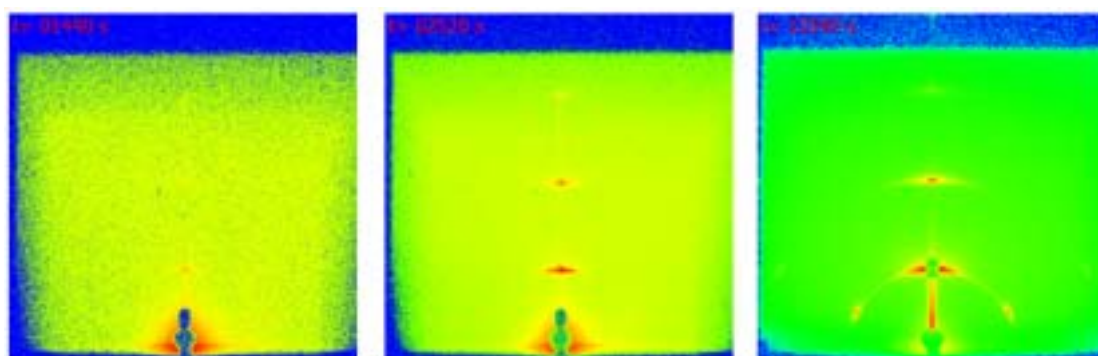


圖 3-12 GISAXS 圖譜，條件：TEOS $800 \mu L$ - $25^\circ C$ -1 C_{HCl} 。

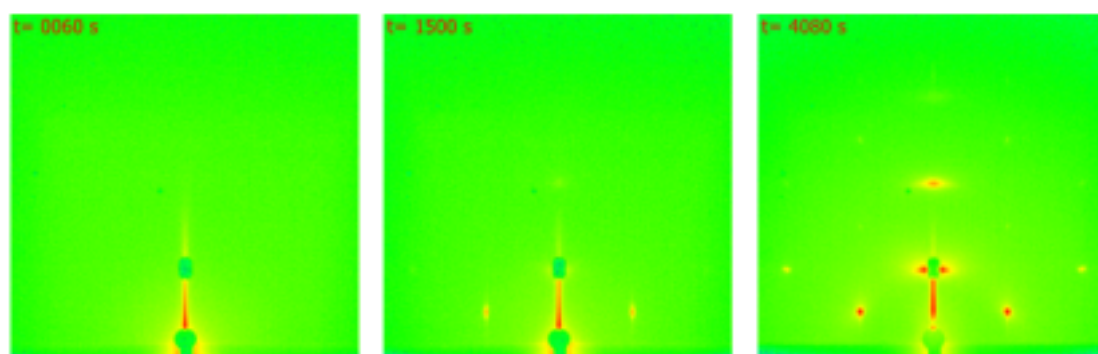


圖 3-13 GISAXS 圖譜，條件：TEOS $800 \mu L$ - $35^\circ C$ -1 C_{HCl} 。

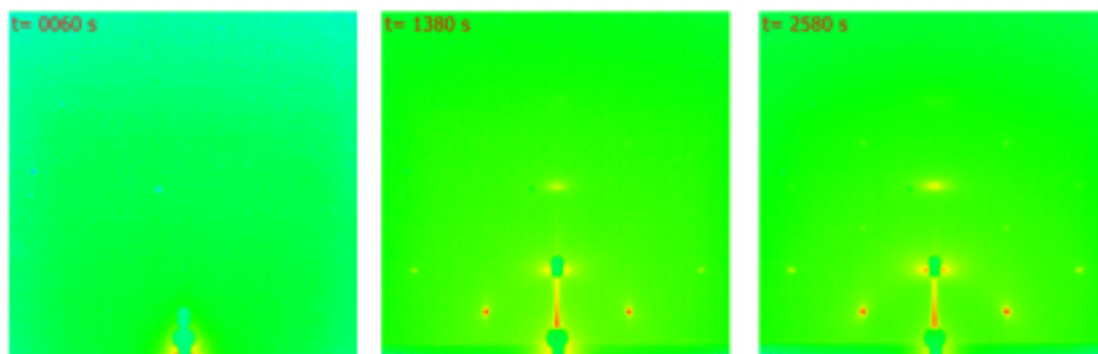


圖 3-14 GISAXS 圖譜，條件：TEOS $800 \mu L$ - $45^\circ C$ -1 C_{HCl} 。

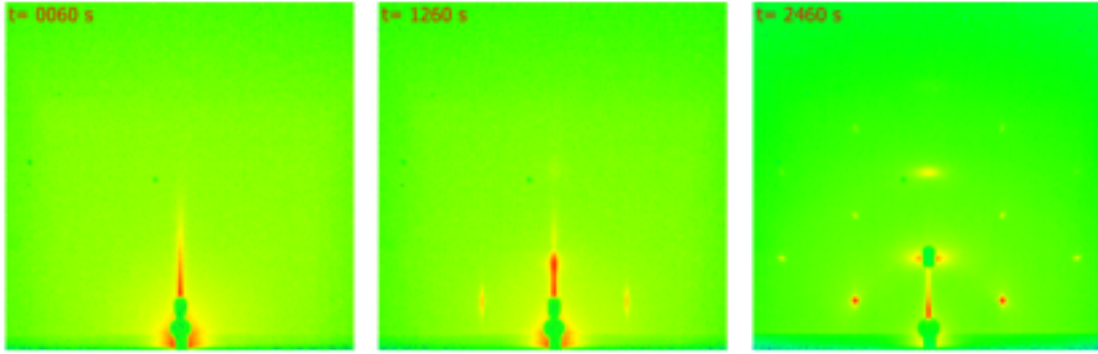


圖 3-15 GISAXS 圖譜，條件：TEOS $800 \mu\text{L}$ -55°C $-1 C_{\text{HCl}}$ 。

樣品 $S_{8-35-1} \sim S_{8-55-1}$ 增加溫度最後生成 hexagonal 結構與 S_{8-25-1} 比較，觀察到單晶結構、晶格常數晶體大小都非常相似。

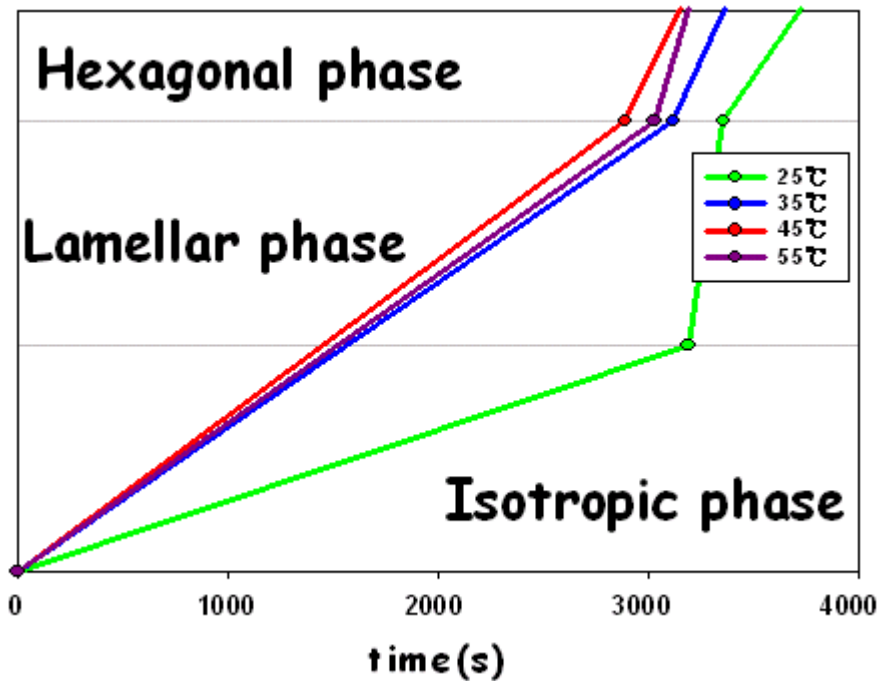


圖 3-16 不同溫度下與路徑之變化。

溫度變化與生成路徑時間比較（圖 3-16），條件為 25°C 則會經過 lamellar 相再形成 hexagonal 相，增加溫度則都直接形成 hexagonal 相，且反應時間非常快速。

改變溫度條件所得到 GISAXS 訊號 (02) 為 lamellar + hexagonal 相，(11)、(20) 為 hexagonal 繞射點分別做反應級數及速率常數探討，使用 Avrami – Erofe'ev 方程式來求得 n 與 k 值^[44-46]。

Avrami – Erofe'ev 方程式：

$$\alpha(t) = \frac{I_{hkl}(t)}{I_{hkl}(\max)} \quad (\text{式 3-6})$$

$$\alpha = 1 - \exp[-(k(t - t_0))^n] \quad (\text{式 3-7})$$

公式 3-6 參數 α 為反應進度、 $I_{hkl}(t)$ 為時間變化量訊號峰之面積、 $I_{hkl}(\max)$ 訊號峰之面積最大值；公式 3-7 參數 t 為時間變化量、 t_0 為開始反應變化之時間、 n 為反應級數、 k 為速率常數，將得到之數值使用 Sharp – Hancock ($\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 對 $\ln(\text{Time})$) 圖表示法可得到一線性關係 (圖 3-17)。

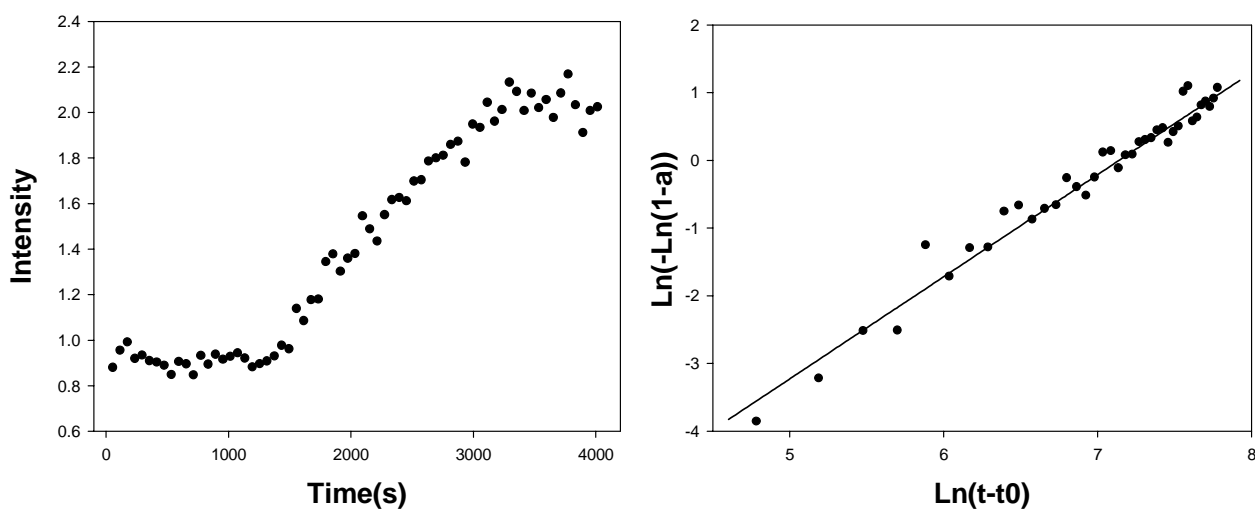


圖 3-17 條件為 TEOS 800 μL -35 $^{\circ}\text{C}$ -1 C_{HCl} 之(11)訊號圖譜，左圖為訊號峰之面積與時間做圖，右圖為 Sharp – Hancock 表示法。

圖 3-17 中 S_{8-35-1} 為例子，分析 (11) 繞射點 n 值為 1.50、 k 值為 $7.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，將其餘改變溫度分別求出 (02)、(11)、(20) 所求出數值整理於表 3-3。

表 3-3 改變溫度與反應級數、速率常數之關係。

GISAXS TEOS (800 μL)	(02)		(11)		(20)	
	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})
S ₈₋₂₅₋₁	1.31	5.32×10^{-4}	1.54	6.81×10^{-4}	1.53	5.82×10^{-4}
S ₈₋₃₅₋₁	1.50	1.46×10^{-3}	1.50	7.93×10^{-4}	1.56	1.00×10^{-3}
S ₈₋₄₅₋₁	1.52	1.68×10^{-3}	1.58	1.50×10^{-3}	1.58	1.96×10^{-3}
S ₈₋₅₅₋₁	1.56	1.75×10^{-3}	1.55	1.73×10^{-3}	1.58	2.45×10^{-3}

表 3-3 可清楚看到反應級數約為 1.5~1.6 之間，在速率常數變化中，表中當溫度升高時 (20)、(11) hexagonal 繞射訊號 k 值隨著溫度增加，速率常數越大 ($5.82 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $2.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $6.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $1.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)。

(02) 繞射訊號在 25 代表 lamellar + hexagonal 訊號，k 值為 $5.32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，而 35~55 路徑上沒有生成 lamellar 相 (圖 3-15) 此為 hexagonal 訊號，速率常數從 $1.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $1.75 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

表中 S₈₋₂₅₋₁ 之 n 值與趨勢有些不符，可能原因是路徑上不同 (lamellar phase to hexagonal phase) 所影響，使 (02) 繞射訊號 n 值偏低 (更趨向一維方向成長)。

3.2.3 TEOS 濃度與薄膜影響

實驗條件 H₂O : C₁₆TAB : HCl 莫爾比為 100 : 0.11 : 2，條件樣品 S₂₋₂₅₋₁ ~ S₃₂₋₂₅₋₁，固定溫度 25°C，探討 TEOS 濃度增加 (200、800、3200 μL ，莫爾比 0.044 : 0.176 : 0.704) 對路徑之影響，以 TEOS 800 μL 做為基準，當濃度增加 4 倍 (3200 μL)，表面吸附率明顯提高，結果 lamellar 相快速出現在 240 秒，之後開始從 lamellar 相轉變成 hexagonal 相 (圖 3-18、3-19)。

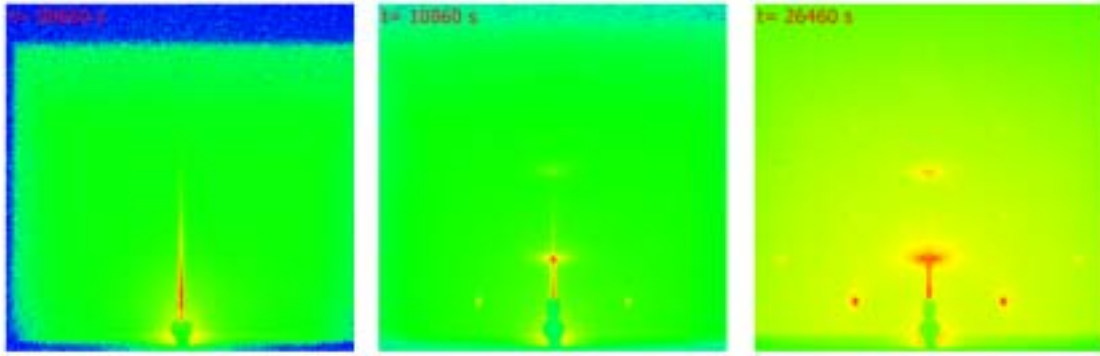


圖 3-18 GISAXS 圖譜，條件：TEOS 200 μL -25°C -1 C_{HCl} 。

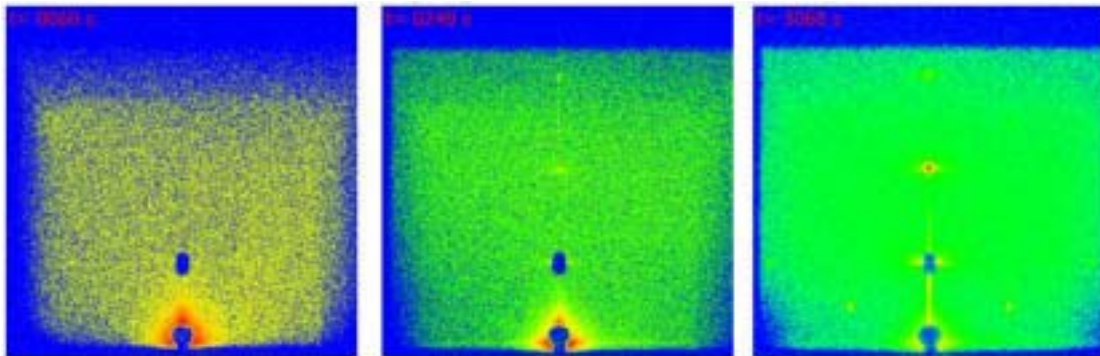


圖 3-19 GISAXS 圖譜，條件：TEOS 3200 μL -25°C -1 C_{HCl} 。

TEOS 濃度降低 4 倍 (200 μL)，時間上被拖延至 8800 秒，從圖中相轉變形成藉由改變 TEOS 濃度，表面吸附率隨濃度提高而增加，而相轉變路徑不變。

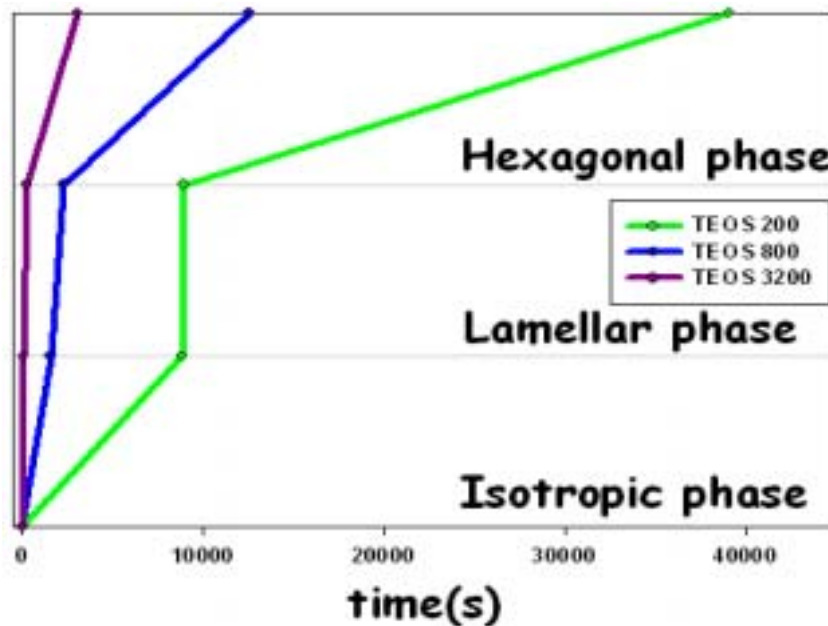


圖 3-20 不同濃度下與路徑之變化。

不同濃度與路徑時間比較(圖 3-20),一開始從微胞相經過 lamellar 相再形成 hexagonal 相,路徑沒有因濃度而改變,反應時間隨濃度減少而變慢。

使用 Avrami – Erofe'ev 方程式(式 3-6、3-7)分別來求 S_{2-25-1} 、 S_{8-25-1} 、 $S_{32-25-1}$ 之 (02)、(11)、(20) 繞射點之反應速率與速率常數,統整於表 3-4。

表 3-4 改變 TEOS 濃度比較反應級數、速率常數之關係。

GISAXS	(02)		(11)		(20)	
TEOS (μL)	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})
S_{2-25-1}	1.33	1.06×10^{-4}	1.54	1.28×10^{-4}	1.54	1.01×10^{-4}
S_{8-25-1}	1.31	5.32×10^{-4}	1.55	6.80×10^{-4}	1.53	5.82×10^{-4}
$S_{32-25-1}$	1.39	2.26×10^{-3}	1.53	1.93×10^{-3}	1.50	8.63×10^{-4}

表 3-4 可清楚看到 n 值在 (02) 繞射點 (lamellar + hexagonal) 約 1.3 ~ 1.4 範圍內,而 (11)、(20) 繞射點 (hexagonal) n 值在 1.5 ~ 1.6 範圍內;k 值變化中,當改變 TEOS 濃度在 (11) 繞射訊號從 $1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $1.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (20) 繞射訊號從 $1.01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $8.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

TEOS 濃度改變,最後生成相同 hexagonal 相,因此 (11)、(20) 的反應級數幾乎相同,(02) 繞射點受到 lamellar 影響,因此 n 值會較低;速率常數變化中(02)繞射訊號從 $1.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $2.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,

(02)、(11)、(20) 在固定酸濃度的情況下,TEOS 加入越多,水解反應過程中的液晶相會提前進行縮聚合反應,因此速率常數隨濃度增加而變快。

3.2.4 不同酸性比例之影響

實驗固定條件 $H_2O : C_{16}TAB : TEOS$ 莫爾比為 $100 : 0.11 : 0.704$ ，pH 值小於 1，探討條件樣品 $S_{2-25-1} \sim S_{32-25-1/4}$ ，HCl 莫爾比 $2 : 1.5 : 0.5$ （濃度 $1、3/4、1/4 C_{HCl}$ ）之影響，由於降低酸度中結構相轉變緩慢，因此實驗把 TEOS 濃度增加 4 倍（ $3200 \mu L$ ），藉由提高 TEOS 濃度來加快形成膜過程在 GISAXS 臨場（*in situ*）下觀察酸性比例。

$S_{32-25-1}$ 、 $S_{32-25-3/4}$ （圖 3-19、3-21）所生成 lamellar 相外觀上， $3/4 C_{HCl}$ 明顯延遲許多，原因是 $C_{16}TAB$ 溶液中酸比例降低，圓柱微胞缺少表面吸附作用，與 TEOS 不完全電荷匹配，因此當低酸比例降越多，形成表面層所延遲過程則越長。

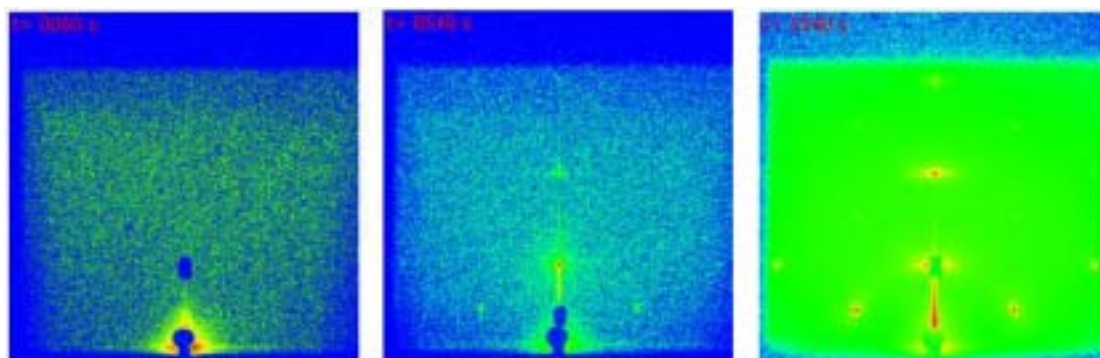


圖 3-21 GISAXS 圖譜，條件： $TEOS 3200 \mu L -25^\circ C -3/4 C_{HCl}$ 。

酸濃度極低（ $1/4 C_{HCl}$ ）中，GISAXS 圖上觀察到新排列路徑（圖 3-22），沒有經過 lamellar 相而是經由預排 nematic 相轉變成 hexagonal 相（紅色虛線）。

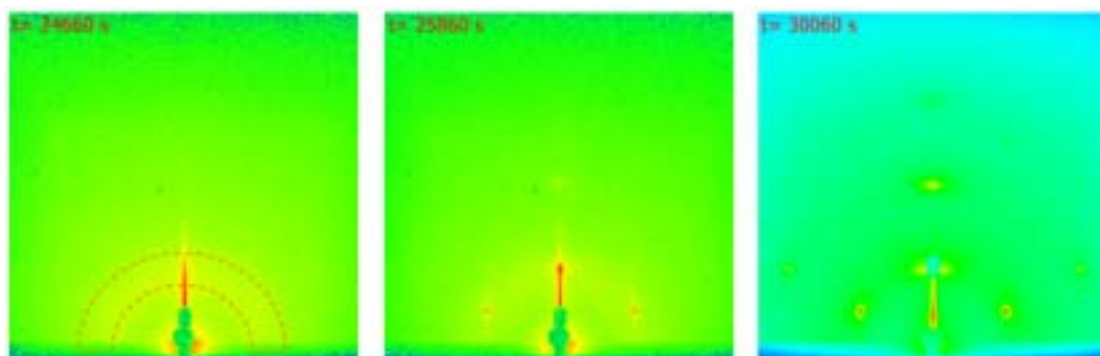


圖 3-22 GISAXS 圖譜，條件： $TEOS 3200 \mu L -25^\circ C -1/4 C_{HCl}$ 。

條件為 $1/4 C_{\text{HCl}}$ 中，時間 26000 秒之後開始出現 nematic 相 (nematic phase to hexagonal phase)，而從 nematic 相轉變成 hexagonal 相發生在第 30000 秒。最後在氣-液界面上合成薄膜，然而，所合成薄膜不論在六角晶型結構、晶格常數、晶粒尺寸，相似於之前各條件下所合成之薄膜。

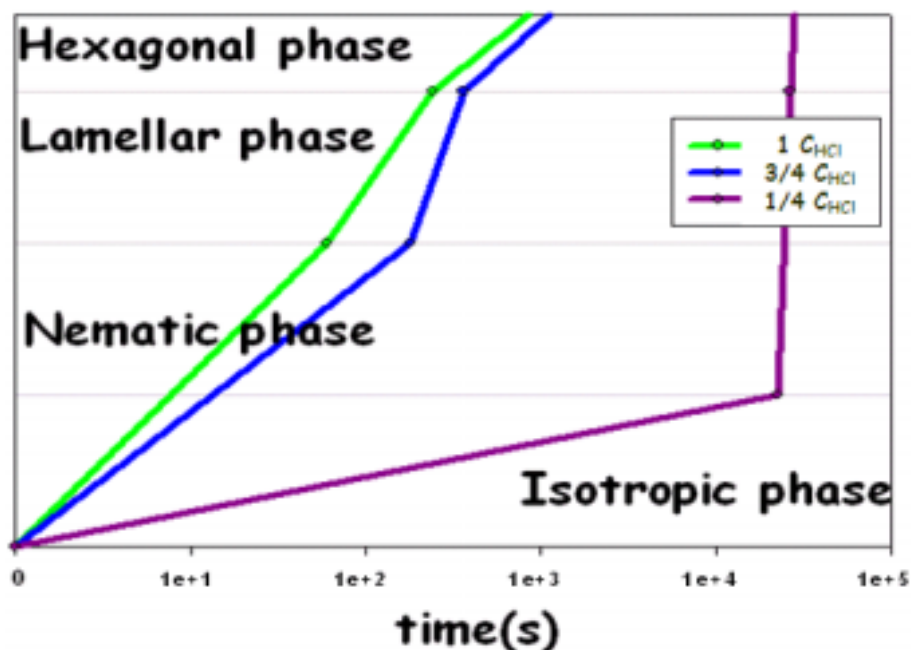


圖 3-23 不同 HCl 濃度下與路徑之變化。

不同 HCl 濃度與路徑時間比較 (圖 3-23)， 1 、 $3/4 C_{\text{HCl}}$ 一開始從微胞相經過 lamellar 相再形成 hexagonal 相， $1/4 C_{\text{HCl}}$ 會先經過 nematic 相而 (略過 lamellar 相) 再形成 hexagonal 相。

式 3-6、3-7 之 Avrami – Erofe'ev 方程式分別來求 $S_{32-25-1} \sim S_{32-25-1/4}$ 之 (02)、(11)、(20) 繞射點之反應速率與速率常數，統整於表 4-5。

表 3-5 改變 HCl 濃度與反應級數、速率常數之關係。

GISAXS TEOS(3200 μL)	(02)		(11)		(20)	
	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})
$S_{32-25-1}$	1.38	2.26×10^{-3}	1.53	1.93×10^{-3}	1.50	8.63×10^{-4}
$S_{32-25-3/4}$	1.32	5.48×10^{-4}	1.51	1.15×10^{-3}	1.51	8.60×10^{-4}
$S_{32-25-1/4}$	1.44	9.06×10^{-4}	1.52	4.41×10^{-4}	1.57	5.56×10^{-4}

表 3-5 整理中，n 值在 (02) 訊號範圍約 1.3 ~ 1.5 之間，(11)、(20) n 值範圍介於 1.5 ~ 1.6 之間；k 值變化中，改變 HCl 濃度從濃到低分別在 (02) 訊號從 $2.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $9.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。(11) 訊號從 $1.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 至 $4.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，(20) 訊號從 $8.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 至 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

HCl 濃度降低中 ($3/4 C_{\text{HCl}}$)，(11)、(20) 訊號之 k 值相近 (路徑相同、溫度相同)，(02) 訊號因為受到部分預排相影響，因此 k 值會介於 $1 C_{\text{HCl}} \sim 1/4 C_{\text{HCl}}$ 之間；在極低濃度時 ($1/4 C_{\text{HCl}}$) 因為路徑不同，反應從 nematic 相中轉為 hexagonal 相，因此在 (11)、(20) 訊號上比前兩個慢。

3.2.5 domain size 分析

實驗合成 $C_{16}\text{TAB} / \text{TEOS}$ 薄膜，由 GISAXS 儀器所偵測 2D 圖譜可用公式 (Debye—Scherrer equation) 計算形成 hexagonal 結構的 domain size；影響繞射峰寬度的因素來自於：應變 (strain)、缺陷 (faulting) 以及晶域大小 (crystal domain size)，當假設系統中沒有 strain 及 faulting 時，則訊號峰的寬度影響因素主要來自於 domain size。

Debye—Scherrer equation：

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{式 3-8})$$

個別參數分別 D：domain size、K：常數 (0.9)、 λ ：X 光波長 (10 KeV)、 β ：繞射峰半高寬、 $\cos \theta$ ：繞射角度。

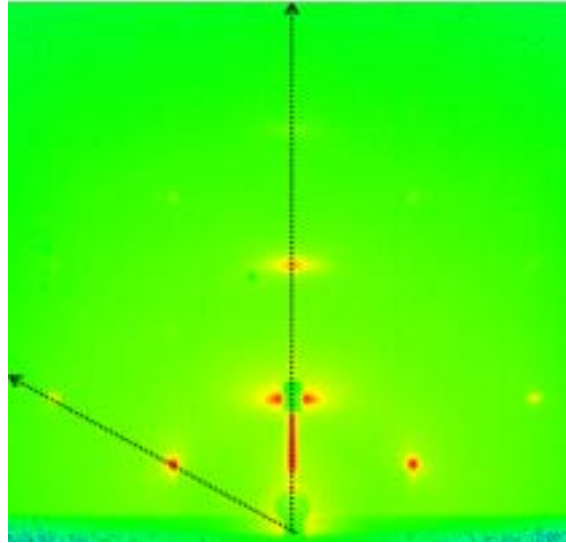


圖 3-24 GISAXS 圖譜分別取 (10) angle 60° 與 vertical (02) 強度作動力學分析。

圖 3-24 中取兩點原因是 (02) 為 lamellar + hexagonal 成長訊號、(10) 為 hexagonal 成長訊號，這兩訊號分別在 lamellar、hexagonal 中為最強訊號，因此以 (02)、(10) 訊號做為動力學判斷；而 (10) 訊號偏 60° 是因為入射光打到薄膜時從光束中心點 (beam center) 分散開，(01) 訊號因為強度過強會使偵檢器產生壞點，因此使用光束擋片 (beam stop) 防止壞點，所以 (01) 訊號無法測得。

各時間點所偵測訊號 (圖 3-25) 使用 Peak Fit 程式軟體分析半高寬 (FWHM) 值，再將得到的半高寬帶入 Debye-Scherrer 公式 (式 3-8) 求得 domain size 數值。

得到參數後把強度、FWHM、domain size 分別與時間做圖 (圖 3-26)，條件為 TEOS $800 \mu\text{L}$ - 35°C - $1 C_{\text{HCl}}$ 為當結果示範。

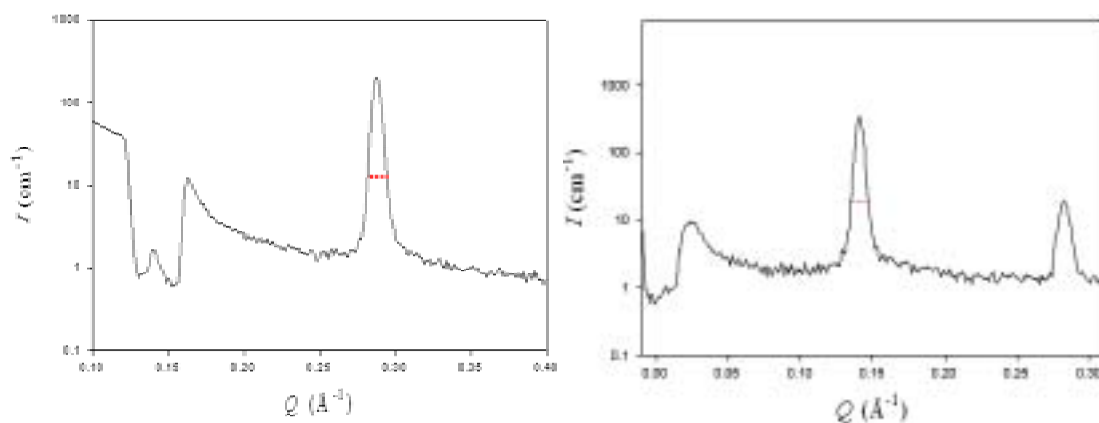


圖 3-25 分別為右圖 (10) angle 60°、左圖 vertical (02) 單一時間，強度對 Q 值做圖，紅色虛線為半高寬示意圖。

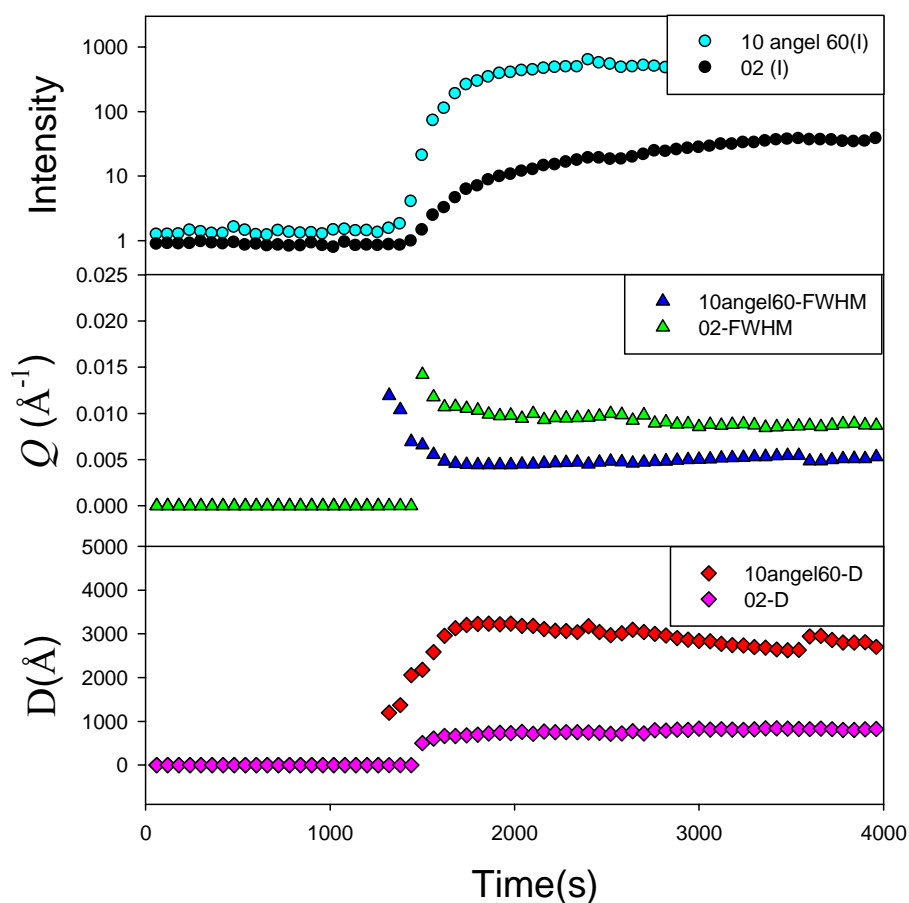


圖 3-26 GISAXS 圖譜，條件為 TEOS 800 μL -35°C -1 C_{HCl} ，分別 (10) angle 60°、vertical (02) 之強度、半高寬 (FWHM)、計算 domain size 結果與時間做圖。

圖中可觀察到(10)在 1300 秒開始增加強度，FWHM 開始從 0.013 \AA^{-1} 漸漸縮小至 0.005 \AA^{-1} ，domain size 則是到 3233 \AA 形成穩定；(02) 強度與 (10) 在 1400 秒開始增加，FWHM 最後在 0.009 \AA^{-1} 、domain size 維持在 847.67 \AA 。

強度增強、FWHM 縮小，即繞射點聚集越明顯，代表該結構排列越穩定、越完整；圖中 12500 秒後沒有變化表示已經完整相轉變成六角晶型之 MCM-41 薄膜，將其餘條件與計算(10) angle 60° 與 vertical (02) 分別統計成表格 3-6、3-7 中。

表 3-6 繞射點 (10) domain size

TEOS (800 μL)	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S 8-25-1	88.05	4.54×10^{-3}	4736.4
S 8-35-1	628.47	6.56×10^{-3}	3233.3
S 8-45-1	657.53	6.45×10^{-3}	3445.2
S 8-55-1	611.02	6.25×10^{-3}	3219.3

Temperature 25	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S 2-25-1	477.44	9.14×10^{-3}	3555.5
S 8-25-1	88.05	4.54×10^{-3}	4736.4
S 32-25-1	54.71	6.19×10^{-3}	4810

pH (3200 μL)	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S 32-25-1	54.70	6.19×10^{-3}	4810
S 32-25-3/4	157.30	4.71×10^{-3}	4559
S 32-25-1/4	1303.12	8.67×10^{-3}	3550.2

表 3-6 中可看到 (10) domain size 範圍在 3200 ~ 4900 \AA 之間，從路徑上來看，hexagonal 成長訊號對應路徑分別：isotropic phase to hexagonal phase (改變溫度 35 ~ 55 $^\circ\text{C}$) 其 domain size 範圍在 3100 ~ 3500 \AA ；lamellar phase to hexagonal phase (改變 TEOS 濃度 200、800、3200 μL 、1、3/4 C_{HCl}) 其 domain size 範圍在 3500 ~ 4900 \AA ；nematic

to hexagonal 路徑 ($1/4 C_{\text{HCl}}$) 其 domain size 為 3550.2 Å。

由以上路徑歸類出繞射點 (10) domain size 大小差異分別為：
lamellar to hexagonal > nematic to hexagonal > isotropic to hexagonal。

表 3-7 繞射點 (02) domain size

TEOS (800 μL)	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S ₈₋₂₅₋₁	151.75	9.44×10^{-3}	1426.9
S ₈₋₃₅₋₁	41.10	1.42×10^{-2}	847.7
S ₈₋₄₅₋₁	23.11	2.67×10^{-2}	787.4
S ₈₋₅₅₋₁	21.58	1.85×10^{-2}	1461.4

Temperature 25	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S ₂₋₂₅₋₁	21.67	1.16×10^{-2}	785.7
S ₈₋₂₅₋₁	151.75	9.44×10^{-3}	1426.9
S ₃₂₋₂₅₋₁	641.01	6.70×10^{-3}	1387.8

pH (3200 μL)	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	domain size (\AA)
S ₃₂₋₂₅₋₁	641.03	6.70×10^{-3}	1387.8
S _{32-25-3/4}	293.10	9.74×10^{-3}	1317.1
S _{32-25-1/4}	53.29	1.05×10^{-2}	892.9

表 3-7 中 (02) domain size 範圍在 700 ~ 1500 Å 之間，從路徑上來看，hexagonal 成長訊號對應路徑分別：isotropic to hexagonal (改變溫度 35 ~ 55°C) domain size 範圍在 800 ~ 1500 Å；lamellar to hexagonal (改變 TEOS 濃度 200、800、3200 μL 、 $1 C_{\text{HCl}}$ 、 $3/4 C_{\text{HCl}}$) 其 domain size 範圍在 700 ~ 1500 Å；nematic to hexagonal 路徑 ($1/4 C_{\text{HCl}}$) 其 domain size 為 892.96 Å。

路徑上來看 (02) domain size 大小差分別為：lamellar to hexagonal > isotropic to hexagonal > nematic to hexagonal，與表 4-6 結果對照，但因為 02 訊號是 lamellar + hexagonal 訊號，因此無法與 (10) 比較。

3.2.6 綜合探討

由 GISAXS 分析上將各條件繞射點座標位置(Q_{xy}, Q_z)做統計，由於 (01) 繞射點被 beam stop 擋住，另一方向為對稱性座標，因此沒有統計於表中 (表 3-8)。

表 3-8 GISAXS 各繞射點座標位置 (Q_{xy}, Q_z) 之分佈。

TEOS (800 μ L)	(02)	(03)	(10)	(11)	(12)	(20)	(21)
S ₈₋₂₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.43)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.25,0.14)	(-0.25,0.28)
S ₈₋₃₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.43)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
S ₈₋₄₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.42)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.34)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
S ₈₋₅₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.42)	(-0.12,0.07)	(-0.121,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
Temperature 25	(02)	(03)	(10)	(11)	(12)	(20)	(21)
S ₂₋₂₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.42)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
S ₈₋₂₅₋₁	(0,0.28)	(0,0.43)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
S ₃₂₋₂₅₋₁	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.12,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.15)	(-0.26,0.29)
TEOS(3200 μ L)	(02)	(03)	(10)	(11)	(12)	(20)	(21)
S ₃₂₋₂₅₋₁	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.15)	(-0.26,0.29)
S _{32-25-3/4}	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.15)	(-0.26,0.29)
S _{32-25-1/4}	(0,0.28)	(0,0.42)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)

表中繞射點(02)訊號範圍在(0, 0.28 ~ 0.29);(03)訊號(0, 0.42 ~ 0.44);(10)訊號(-0.12 ~ -0.13, 0.7);(11)訊號(-0.12 ~ -0.13, 0.21 ~ 0.22);(12)訊號(-0.12 ~ -0.13, 0.34 ~ 0.37);(20)訊號(-0.24 ~ -0.26, 0.14 ~ 0.15);(21)訊號(-0.24 ~ -0.26, 0.28 ~ 0.29)。

繞射點位置相近，所對應晶體排列方向、結構型態都相同 (表 3-8)，且從不同角度打薄膜可發現都有單晶方向 (圖 3-10)，因此可證明各條件最後薄膜型態是相同六角晶型圓柱與幾乎相同的晶格常數，而 domain size 範圍介於在 3000 ~ 5000 Å 之間(上述 3.2.5 章節)。

表 3-9 各條件 n、k 值與路徑整理。

GISAXS	(02)		(11)		(20)		Path
TEOS(800 μ L)	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	
S ₈₋₂₅₋₁	1.31	5.32×10^{-4}	1.54	6.81×10^{-4}	1.53	5.82×10^{-4}	lamellar to hexagonal
S ₈₋₃₅₋₁	1.50	1.46×10^{-3}	1.50	7.93×10^{-4}	1.56	1.00×10^{-3}	isotropic to hexagonal
S ₈₋₄₅₋₁	1.52	1.68×10^{-3}	1.58	1.50×10^{-3}	1.58	1.96×10^{-3}	isotropic to hexagonal
S ₈₋₅₅₋₁	1.56	1.75×10^{-3}	1.55	1.73×10^{-3}	1.58	2.45×10^{-3}	isotropic to hexagonal

GISAXS	(02)		(11)		(20)		Path
Temperature 25	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	
S ₂₋₂₅₋₁	1.33	1.06×10^{-4}	1.54	1.28×10^{-4}	1.54	1.01×10^{-4}	lamellar to hexagonal
S ₈₋₂₅₋₁	1.31	5.32×10^{-4}	1.55	6.80×10^{-4}	1.53	5.82×10^{-4}	lamellar to hexagonal
S ₃₂₋₂₅₋₁	1.39	2.26×10^{-3}	1.53	1.93×10^{-3}	1.50	8.63×10^{-4}	lamellar to hexagonal

GISAXS	(02)		(11)		(20)		Path
TEOS(3200 μ L)	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})	
S ₃₂₋₂₅₋₁	1.38	2.26×10^{-3}	1.53	1.93×10^{-3}	1.50	8.63×10^{-4}	lamellar to hexagonal
S _{32-25-3/4}	1.32	5.48×10^{-4}	1.51	1.15×10^{-3}	1.51	8.60×10^{-4}	lamellar to hexagonal
S _{32-25-1/4}	1.44	9.06×10^{-4}	1.52	4.41×10^{-4}	1.57	5.56×10^{-4}	nematic to hexagonal

將表 3-3、3-4、3-5 整理後與路徑做比較 (表 3-9)，(11)、(20) 為 hexagonal 訊號，由於溫度影響反應速率，因此在改變溫度中 k 值隨溫度增加而增加，酸濃度增加 k 值也增加，但因 nematic to hexagonal 路徑上不同 ($1/4 C_{HCl}$) 則會不同於 lamellar to hexagonal，而改變 TEOS 濃度對 k 值影響上述中有提及 (3.2.2 章節)。

參考文獻^[47-48]中提到當 $n = 1 \sim 2$ 為一維方向成長、 $n = 2 \sim 3$ 為二維方向成長、 $n = 3 \sim 4$ 為三維方向成長，而 n 值約為 1.5 (不比較 (02) 訊號) 可對應三種可能機制：1、固定成核速率以一維方向成長，2、由邊界來控制一維方向成長，3、減少成核速率以二維方向成長。

一般普遍認為 n 值大，晶核成長過程速率是增加的，而本實驗薄膜也不是由邊界來控制成長，因此本實驗結果 n 值約 1.5 是固定成核速率 (指圓柱微胞堆積成 hexagonal 的速率) 以一維方向成長。

參考文獻^[49]在溶液中速率常數為 $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 比本實驗相對低的多，原因是受到氣-液界面影響，加快了反應的速率常數，因此會比文獻數值還要高。

上述中溫度影響反應速率，可由阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation) 知道影響反應速率的因素有反應物濃度及速率常數，溫度不影響反應物濃度，因此改變的為速率常數。

阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots \text{(式 3-9)}$$

移項後得到：

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{(式 3-10)}$$

式中 R 為莫爾氣體常數 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 E_a 為活化能 (activation energy)、A 為碰撞因子， $\ln k$ 對時間倒數 $1/T$ 作圖，可以得到一條斜率為 $-E_a/R$ ，截距為 $\ln A$ 的直線。由此方程式將表 4-9 實驗條件為 25 ~ 55 繞射點 11 之 k 值帶入式 3-10 做圖 (圖 3-27)，計算結果求得 $E_a = 27.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 50.61 \text{ s}^{-1}$ 。

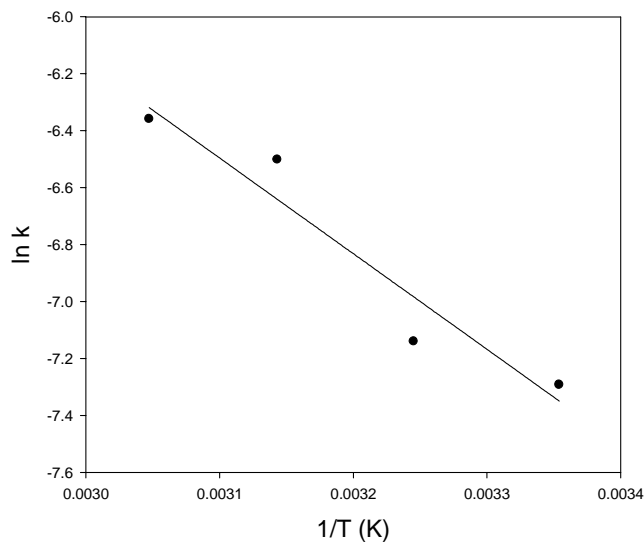


圖 3-27 GISAXS 改變溫度 (25 ~ 55) $\ln k$ 與 $1/T$ 做圖。

與參考文獻相較之下，Kumar 等人^[50] 實驗所求得活化能 $E_a = 20 \sim$

30 kJ mol^{-1} 、 $A = 0.012 \sim 0.28 \text{ s}^{-1}$ ，與參考文獻的實驗環境在溶液合成法比較，碰撞因子比本論文數值低，原因是本實驗是以氣-液界面為平台，使濃度集中在氣-液界面，碰撞因子較高，因此氣-液界面所合成之薄膜較快。

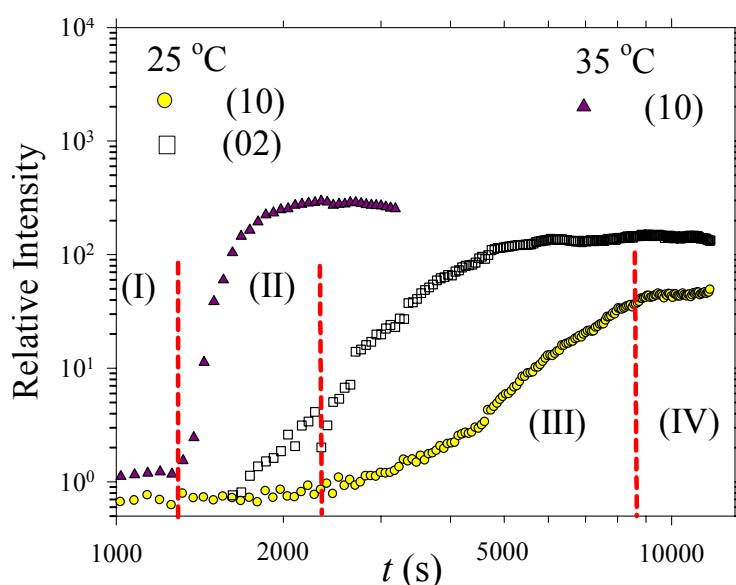


圖 3-28 改變溫度 25°C (10)、(02) 與 35°C (10) 強度對時間做圖。

對於在氣-液界面中 $\text{C}_{16}\text{TAB/TEOS}$ 所形成薄膜對於改變溫度時 ($35 \sim 55^\circ\text{C}$)，從 GISAXS 可明顯看到從等向性之圓柱狀微胞略過 lamellar 相，直接轉化成 hexagonal 相，主要原因是相變化中 TEOS 聚合增加，因此溫度高的情況下 hexagonal 相出現較快 (約 1300 秒)，圖 4-28 將 35°C (提高溫度) 與 25°C (有經過 hexagonal 相) 強度對時間做比較。

圖 3-28 中條件為 25°C ，虛線劃分了個別相變化階段，階段 I：為誘導相、II：lamellar packing 相、III：lamellar 到 hexagonal 相轉變、IV：hexagonal 相，條件 35°C 時，從誘導相略過中間 lamellar 相，轉化成特徵訊號峰 (10) 之 hexagonal 相。

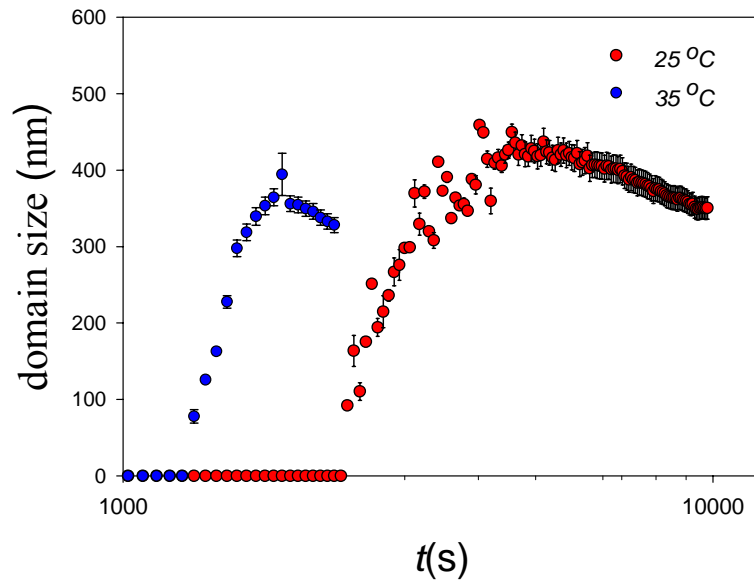


圖 3-29 為 25°C、35°C 生成矽薄膜中，(10) 訊號 domain size 的成長。

從圖 3-29 中 25°C 在約 2400 秒可以注意到 domain size 開始增加，對應圖 3-28 時是開始 lamellar 相轉變，在 35°C 中約 1300 秒 domain size 開始增加，而 domain size 介於 300 ~ 500 nm 之間，其餘條件歸納在表 3-6 中，以上結果可發現路徑不同 domain size 也有差別，由層狀結構的路徑，一開始 domain size 會比直接生成路徑還大，但最後相轉變為 hexagonal 相時 domain size 是相似。

以上 GISAXS 分析中了解到路徑變化、相變化、反應級數、速率常數、活化能、碰撞因子、domain size 等動力學及熱力學參數。

3.3 SAXS 分析

SAXS 儀器分析中，因為樣品槽是密封，因此無法作氣液-界面薄膜成長，因此觀察在溶液中 TEOS 水解後結構相轉變情形，實驗條件 TEOS (800、3200 μL)、酸濃度 ($1 C_{\text{HCl}}$)、改變溫度 (25 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$)， $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_{16}\text{TAB} : \text{HCl} : \text{TEOS}$ 莫爾比為 100 : 0.11 : 2 : 0.176 ~ 0.704 (表 2-2)，分別做 $S_{8-25-1} \sim S_{32-60-1}$ 研究探討。

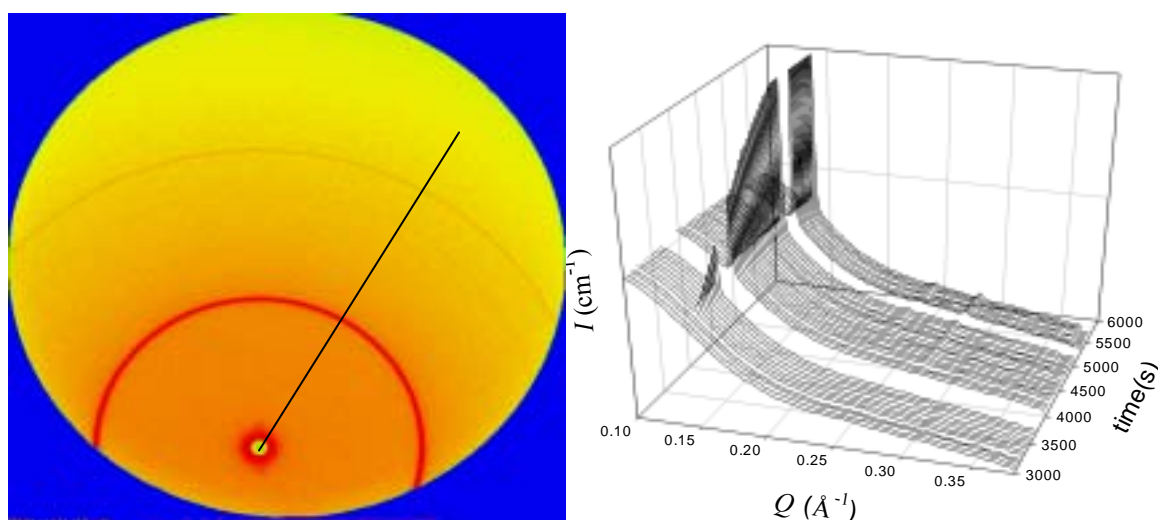


圖 3-30 SAXS 圖譜，條件：TEOS 800 μL -45 $^{\circ}\text{C}$ - $1 C_{\text{HCl}}$ ，左圖：單一時間之 SAXS 圖譜，右圖：SAXS 動力學。

設光束中心點為 Q 值=0 作圓積分 (左圖黑線部份)，從動力學圖中觀察到反應一開始水解中並沒訊號產生，之後時間增加開始有結構出現。

圖中 Q 值訊號出現在 0.14、0.28 \AA^{-1} (右圖)，對應 GISAXS 圖譜中 (01)、(02) 訊號有相同 Q 值， S_{8-25-1} 條件中 (11) 訊號太弱，因此以 $S_{32-25-1}$ 分析為主；由於 02 訊號包含 lamellar 相與 hexagonal 相訊號，因此 SAXS 分析中無法明確判別。

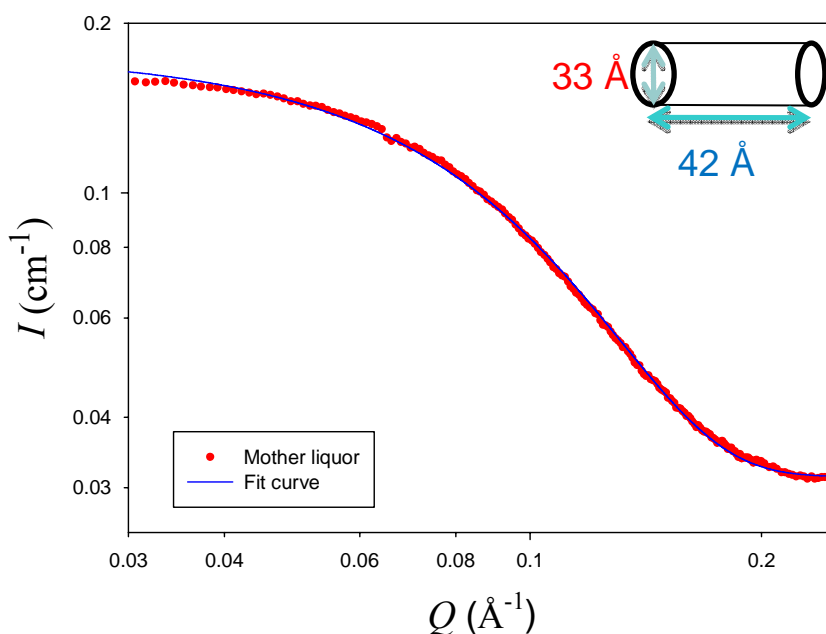


圖 3-31 SAXS 圖譜分析圓柱狀微胞大小。

圖 3-31 分析了在一開始未加入 TEOS 之母液，代表溶液中只有微胞型態訊號（圓柱微胞），數據經由軟體曲線擬合（curve fitting），分析後得到圓柱狀微胞內徑為 33 \AA 、長度為 42 \AA ，可知道一開始圓柱微胞較短，加入 TEOS 後開始電荷轉移改變微胞頭基之表面積（ a_0 ）增加，使微胞兩端外圍撐開，因此使圓柱微胞再接合變長。

SAXS 各溫度所偵測的 (01) 繞射點分別使用 Avrami – Erofe'ev 方程式做反應級數及速率常數探討。(表 3-11)

表 3-10 SAXS 分析改變溫度在 (01) 訊號之反應級數、速率常數關係，左：TEOS 800、表右：3200 μL 。

SAXS (01)		SAXS (01)	
TEOS (800 μL)	n	TEOS (3200 μL)	n
S ₈₋₂₅₋₁	1.57	S ₃₂₋₃₀₋₁	1.56
S ₈₋₃₅₋₁	1.54	S ₃₂₋₄₀₋₁	1.57
S ₈₋₄₅₋₁	1.57	S ₃₂₋₅₀₋₁	1.50
S ₈₋₅₅₋₁	1.51	S ₃₂₋₆₀₋₁	1.56

表 3-11 反應級數約為 1.5、速率常數隨溫度提升，TEOS 800 μL 從 $1.46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 提升至 $9.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、TEOS 3200 μL 從 $1.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 提升至 $3.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ；將數據帶入阿瑞尼士方程式做圖求得活化能及碰撞因子（圖 3-32），計算結果得 TEOS 800 μL 的 $E_a = 21.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 2.46 \text{ s}^{-1}$ ，TEOS 3200 μL 的 $E_a = 21.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 8.33 \text{ s}^{-1}$ 。

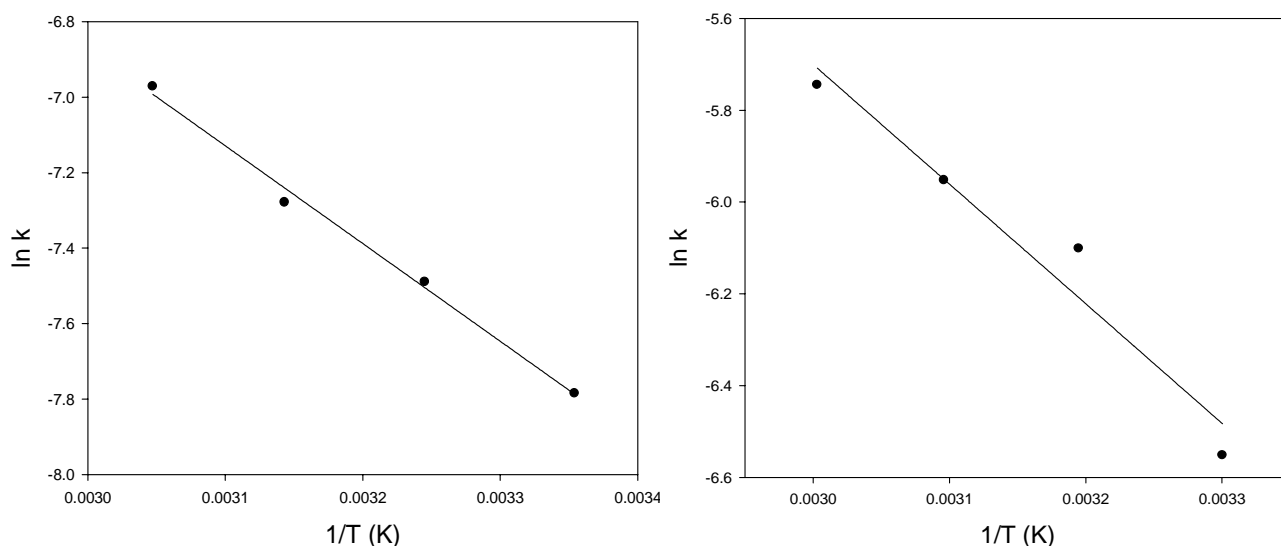


圖 3-32 SAXS 改變溫度 $\ln k$ 與 $1/T$ 做圖，左圖：TEOS 800 μL - 1 C_{HCl} 、右圖：TEOS 3200 μL - 1 C_{HCl} 。

由以上計算結果可得知，當提高 TEOS 濃度，所需活化能相同，而碰撞因子隨 TEOS 濃度增加從 2.46 s^{-1} 增加至 8.33 s^{-1} ，說明增加溫度條件中，碰撞因子隨 TEOS 濃度提高而增加，所走的直接路徑是相同。

表 3-11 SAXS 與 GISAXS 起始訊號出現之時間。

TEOS (800 μL)	GISAXS	SAXS
S ₈₋₂₅₋₁	1260 s	2700 s
S ₈₋₃₅₋₁	1320 s	4054 s
S ₈₋₄₅₋₁	780 s	2946 s
S ₈₋₅₅₋₁	1200 s	4800 s

表中可清楚知道限制表面與氣-液界面生成中，SAXS 時間明顯慢

於 GISAXS，是因為 GISAXS 在氣-液界面中可以行蒸發性誘導自組裝 (Evaporation Induced Self-assembly, EISA)，而限制氣-液界面會導致反應時間拉長，薄膜形成規則性排列緩慢，因此有無界面限制是很重要的因素。

表 3-12 SAXS 分析 TEOS 3200 μL^{-1} C_{HCl} 與溫度在 (11) 訊號之反應級數、速率常數關係。

SAXS TEOS(3200 μL)	n	(11) k (s^{-1})
S ₃₂₋₃₀₋₁	1.54	4.24×10^{-4}
S ₃₂₋₄₀₋₁	1.55	4.61×10^{-4}
S ₃₂₋₅₀₋₁	1.52	1.65×10^{-3}
S ₃₂₋₆₀₋₁	1.57	1.88×10^{-3}

表 3-12 反應級數約 1.5、速率常數從 $1.46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 升至 $9.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；將數據做圖求活化能及碰撞因子(圖 3-33)，計算結果 $E_a = 27.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 14.71 \text{ s}^{-1}$ 。

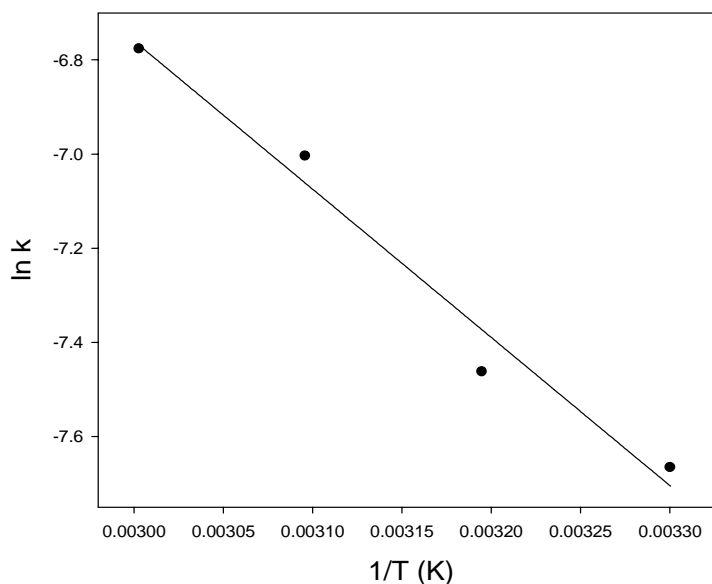


圖 3-33 SAXS 改變溫度 $\ln k$ 與 $1/T$ 做圖，TEOS 3200 μL^{-1} C_{HCl} 。

除了 TEOS 濃度影響碰撞因子外，以相同為純 hexagonal 相訊號 (11) 做比較，SAXS 計算活化能 $E_a = 27.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 14.71 \text{ s}^{-1}$ ，GISAXS 活化能 $E_a = 27.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $A = 50.61 \text{ s}^{-1}$ ，SAXS 與 GISAXS 所走路徑均為直接路徑 (isotropic phase \rightarrow hexagonal phase)，在純溶液中碰撞因子比在氣-液界面的數值低，因為薄膜要生成時濃度集中在氣-液界面上，因此碰撞機率比在溶液中高。

從 SAXS 分析中可清楚知道氣-液界面的重要性及溶液中圓柱狀微胞大小，但由於相與相之間的變化無法得到太多訊息，因此相變化過程以 GISAXS 為主要分析。

3.4 MCM-41 路徑變化

路徑在常溫下改變 TEOS 含量 ($S_{2-25-1} \sim S_{32-25-1}$) 為層狀路徑 (圖 3-33, lamellar phase \rightarrow hexagonal phase); 當提高溫度 ($S_{8-35-1} \sim S_{8-55-1}$) 時為直接生成路徑 (圖 3-34, isotropic phase \rightarrow hexagonal phase); 酸濃度過低 ($S_{32-25-1/4}$) 在水溶液中直接生成 hexagonal 形成預排相, 最後才在氣-液界面上形成有序性堆積 (圖 3-35, nematic phase \rightarrow hexagonal phase)。

綜合以上實驗, 合成 MCM-41 薄膜路徑主要分三個路徑:

A. 層狀路徑 (lamellar phase \rightarrow hexagonal phase)

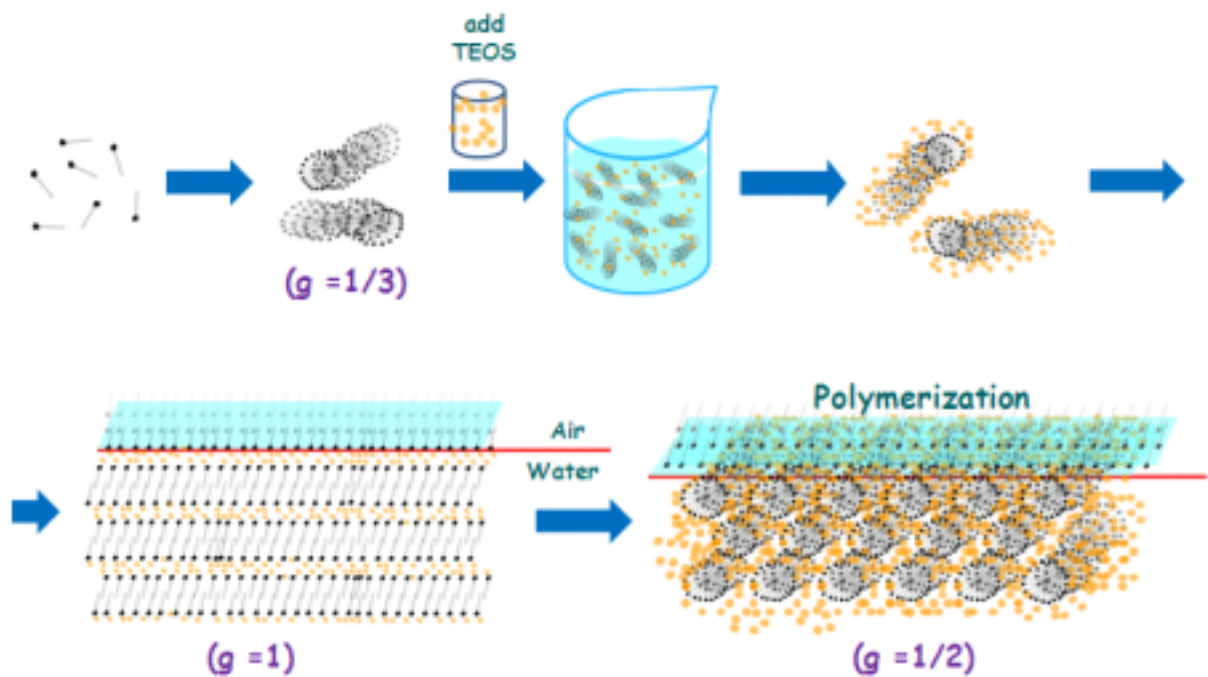


圖 3-34 層狀路徑示意圖。

B. 直接生成路徑 (isotropic phase → hexagonal phase)

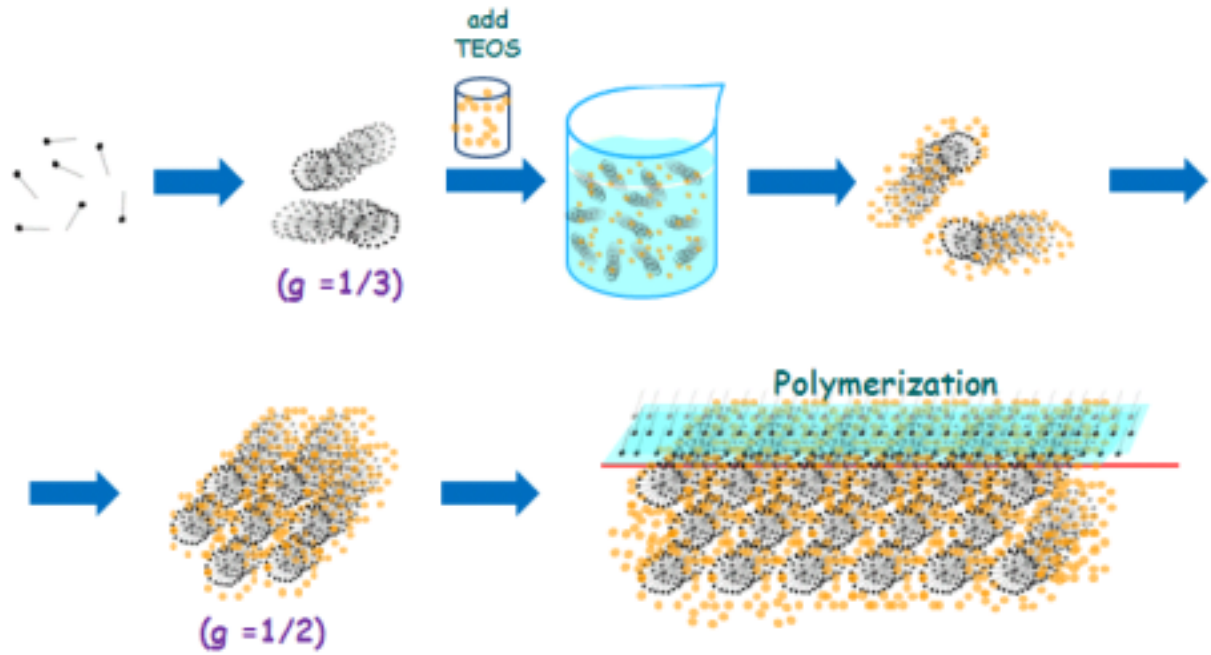


圖 3-35 直接生成路徑示意圖。

C. 預排路徑 (nematic phase → hexagonal phase)

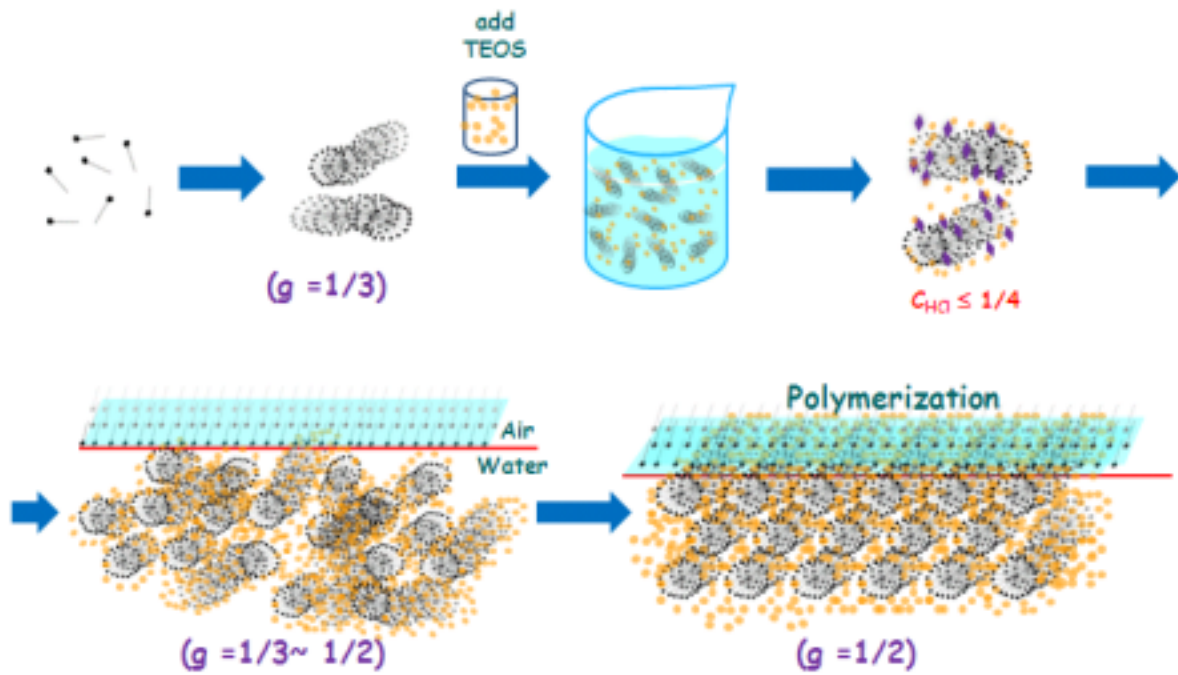


圖 3-36 預排路徑示意圖。

Total route

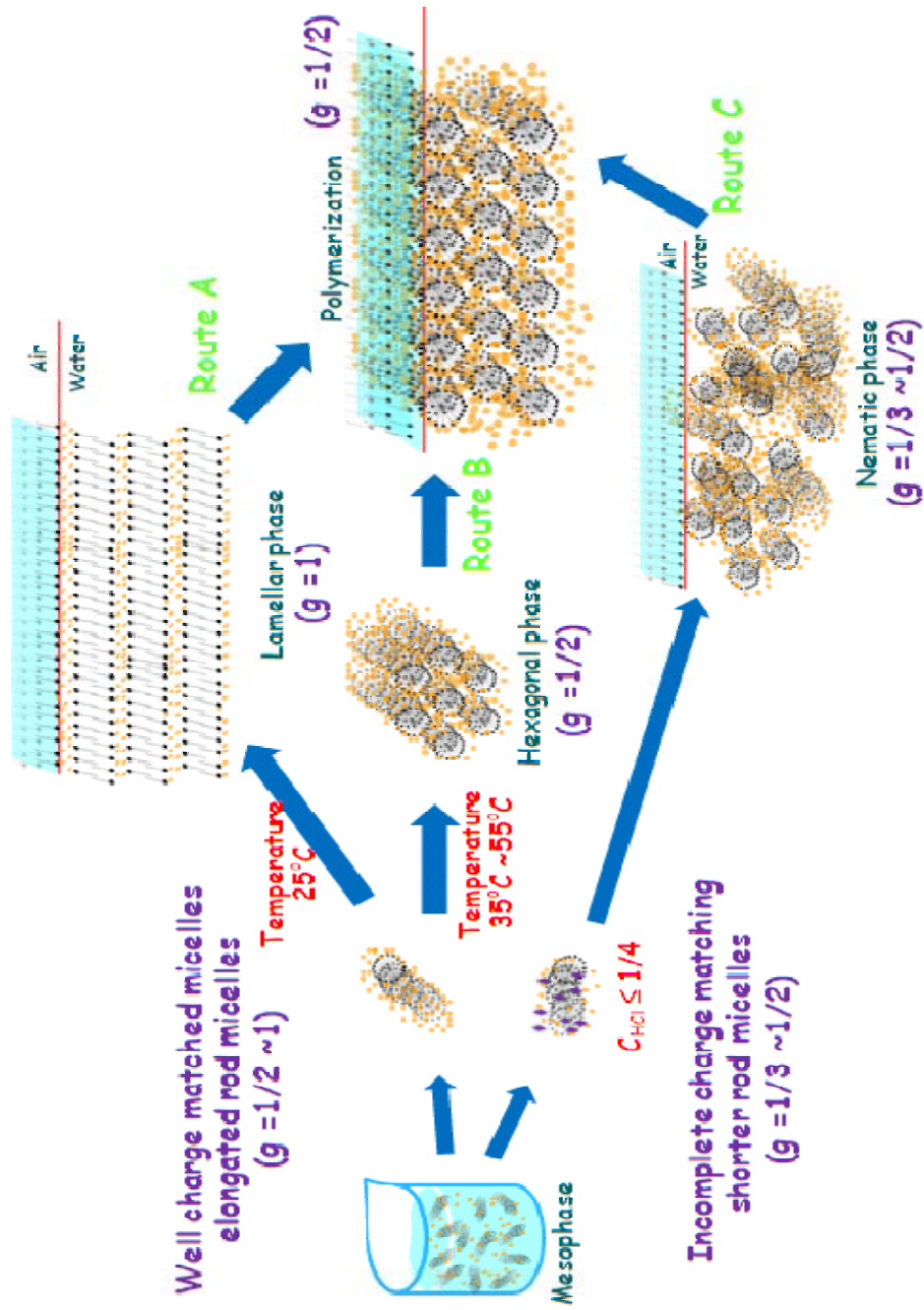


圖 3-37 總路徑示意圖。

總路徑與計算實驗參數綜合（圖 3-36），一開始生成圓柱狀微胞（ $g = 1/3$ ），加入 TEOS 後圓柱狀微胞開始包覆，當走路徑 A 時相變化先形成 lamellar 再轉變為 hexagonal，速率常數為 $6.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；路徑 B 時速率常數介於 $7.9 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，活化能為 $27.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，碰撞因子為 50.6 s^{-1} ；路徑 C 速率常數為 $4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，最後生成 hexagonal 之 domain size 為 $3000 \sim 5000 \text{ \AA}$ 。

相圖（圖 3-37）方面來看，一開始圓柱狀微胞（ $g = 1/3$ ），加入 TEOS 開始產生液晶相，之後走路徑 A 先形成 lamellar（ $g = 1/2 \sim 1$ ）再轉變回 hexagonal（ $g = 1/3 \sim 1/2$ ），路徑 B 為直接從 isotropic 轉變為 hexagonal 相，路徑 C 是經由預排相階段，略過 lamellar 而形成 hexagonal 相。

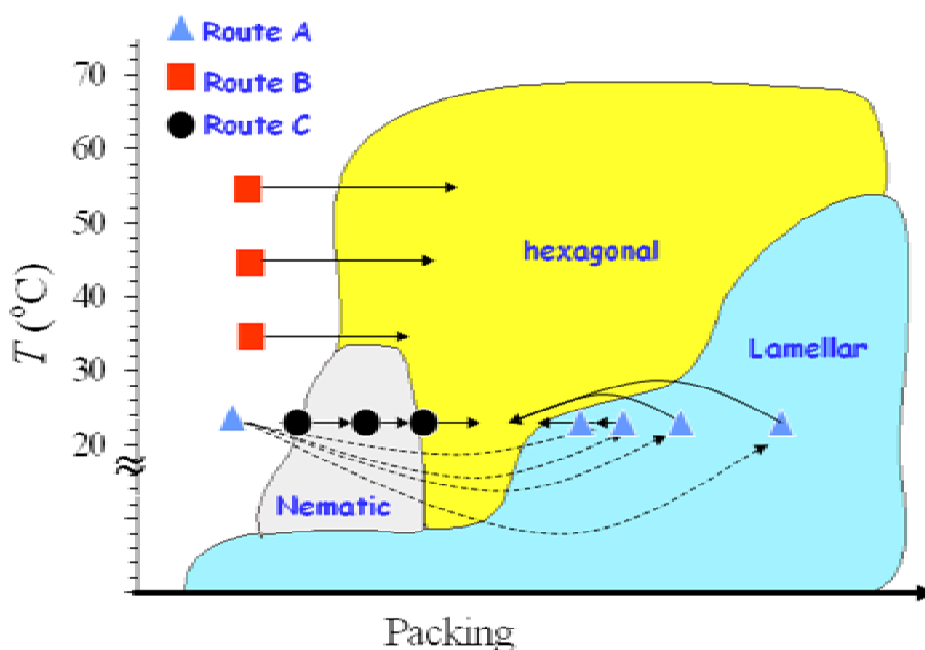


圖 3-38 總路徑之相圖。

第四章 結論

本研究報告從 Raman 光譜分析中解釋了 C₁₆TAB/TEOS 薄膜生成之前水解部份，藉由改變 TEOS 濃度、酸比例，結果顯示 TEOS 水解為一級反應，經過計算得知速率常數 k_H 為 $8.95 \times 10^{-2} \sim 1.03 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

C₁₆TAB/TEOS 薄膜合成中，微胞吸附/縮合會在接近氣-液界面環境上聚集成薄膜結構，透過控制 TEOS 濃度、酸比例、薄膜形成溫度，以 GISAXS 在臨場下觀察在氣-液界面上三種不同的形成路徑，以 C₁₆TAB 當模板形成 TEOS 薄膜之類單晶結構 (single-crystal-like)。分別為 1. 層狀路徑 (lamellar phase → hexagonal phase) 2. 直接生成六角晶型路徑 (isotropic phase → hexagonal phase) 3. 預排路徑 (nematic phase → hexagonal phase)，最後薄膜型態都是收斂成六角晶型圓柱與相同的晶格常數，代表氣-液界面上由界面活性劑形成矽薄膜對合成條件有高容忍性。

SAXS 分析中藉由改變溫度與 GISAXS 比較，氣-液界面扮演重要的角色，且同樣條件下都有相同的路徑，碰撞因子比較中，氣-液界面比純溶液界面高，因此氣-液界面有較快的合成速度及排列，而溶液中未水解的圓柱狀微胞內徑為 33.3 Å、長度為 42.5 Å。

綜合以上結論可知道利用 Raman 光譜、GISAXS、SAXS 實驗技術分別解出水解、相轉變、路徑、活化能、微胞型態、界面影響等許多重要參數，使 MCM-41 中孔薄膜材料有更進一步之了解。

參考文獻

- (1) 呂宗昕； 圖解奈米科技與光觸媒； 商周出版社, **2003**, p. 129.
- (2) www.epochtimes.com/b5/9/10/2/n2675238p.htm
- (3) Kresge, C. T.; Leowice, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
- (4) Beak, J. S.; Vartuil, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Higgins, S. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- (5) 陳逢喜；黃茜丹；李全芝 中孔分子篩研究進展 **1999**, p. 1905.
- (6) Jirhennsons, B.; Straumanis, M. E. *Colloid Chemistry*; McMillan Company: New York, **1962**.
- (7) Whitesides G. M.; Mathias J. P.; Seto C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
- (8) Lindman, B.; Wennerström, H.; *Micelles: Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution*; Springer-Verlag: Heidelberg, **1980**.
- (9) Rosen, M. J. *Surfactant and Interfacial Phenomena*; Wiley: New York, **1989**.
- (10) Israelachvili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R. G. *Q. Rev. Biophys* **1980**, *13*, 121.
- (11) Mithchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc.* **1981**, *77*, 1264.
- (12) Ribeiro Carrott, M. M. L.; Estevao Candeias, A. J.; Carrott, P. J. M.; Unger, K. K. *Langmuir* **1999**, *15*, 8895.
- (13) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S. *Science* **1998**, *279*, 548.
- (14) Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U. *Nature* **1994**, *368*, 321.
- (15) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- (16) Collart, O.; Vansant, E. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12771.
- (17) Zhang, X.; Zhang, C.; Guo, H.; Huang, W.; Polenova, T.; Francesconi, L. C.; Akins, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* 19156.

- (18) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, F.M.; Chmelka, B.F. *Science* **1993**, *261*, 1299.
- (19) Goltner, C. G.; Antonietti, M.; *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431.
- (20) Goltner, C. G.; Henke, S.; Weissenberger, M. C.; Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 613.
- (21) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olsen, D. H.; Sheppard, E.W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317.
- (22) Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; McCullen, S. B.; Beck, J. S.; Schmitt, K. D.; Leonowicz, M. E.; Lutner, J. D.; Sheppard, E. W. Proceedings of the 209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry **1995**, p. 21.
- (23) Chen, C. Y.; Burkett, S. L.; Li, H. X.; Davis, M. E. *Microporous Materials.* **1993**, *2*, 27.
- (24) Chen, C. Y.; Li, H. X.; Davis, M. E. *Microporous Materials.* **1993**, *2*, 17.
- (25) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- (26) Stucky, G. D.; Huo, Q. S.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schacht, S.; Voigt-Martin, I. G.; Schuth, F. *Progress in Zeolite and Microporous Materials* **1997**, p. 3.
- (27) Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1995**, *267*, 1138.
- (28) Solerillia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
- (29) Yang, H.; Kuperman, A. *Nature* **1996**, *379*, 703.

- (30) Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. J. *Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1205.
- (31)Huo, Q.; Zhao, D.; Feng, J.; Westin, K.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D.; Schacht, S.; Schuth, f. *Adv. Mater* **1997**, *12*, 974.
- (32) Holt, S. A.; Ruggles, J. L.; White, J. W.; Garrett, R. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2330.
- (33)Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *122*, 169.
- (34) 高君陶； 劉祥麟 單層奈米碳管之共振及低溫拉曼散射光譜研究 **2002**. p. 35.
- (35) <http://www.nsrrc.org.tw/chi/about/index.html>
- (36) 陳錦明 科儀新知 **1994**, *82*, 50.
- (37) 鄭有舜 物理雙月刊 **2004**, *26*, 416.
- (38) 莊瑋綜； 鄭有舜； 賴英煌； 孫亞賢 化工技術 **2007**, *168*, 120.
- (39) Feigin, L. A.;Svergun, D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering; Plenum Press, N. Y. and London, **1987**. p. 59.
- (40) 李信義 奈米通訊 **2008**. *12*. 10.
- (41) 鄭有舜； 韋光華 物理雙月刊 **2008**, *2*, 33.
- (42) Baccile, N.; Teixeira, C. V.; Amenitsch, H.; Villain, F.; Lindén, M.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1161.
- (43) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- (44) Gianotti, E.; Berlier, G.; Costabello, K.; Coluccia, S.; Meneau, F. *Catalysis Today* **2007**, *126*, 203.
- (45) Avrami, M. *J. Phys. Chem.* **1941**, *9*, 177
- (46) Erofe'ev, B. V. *C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS* **1946**, *52*, 511.
- (47) Fogg, A. M.; Price, S. J.; Francis, R. J.; Brien, S. O.; Hare, D. O. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2355.
- (48) Grandjean, D.; Beale, A. M.; Petukhov, A. V.; Weckhuysen, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14454.

- (49) Artaki, I.; Sinha, h.; Irwin, A. D.; Jones, J. J. *Non-Cryst. Solids* **1985**, 72, 391.
- (50) Kumar, D.; Tiwari, P. N.; Ahuja, P. *Ind.Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 6670.