



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201404812 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：101126766

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08J9/26 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：呂志鵬 LEU, JIHPERNG (TW)； 譚昱涵 CHEN, YU HAN (TW)

(74)代理人：蘇建太；林志鴻

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 26 頁

(54)名稱

多孔性材料之製備方法

METHOD FOR MAKING POROUS MATERIALS

(57)摘要

本發明係有關於一種多孔性材料之製備方法，包括下列步驟：提供一基板；塗佈或沉積一前驅物溶液於該基板上形成一前驅物膜；其中，該前驅物溶液包括一前驅化合物、一起孔洞劑、及一溶劑，且該起孔洞劑係經過一表面改質處理後，該起孔洞劑之表面電位絕對值大於 25 mV；最後熱固化該前驅物膜，並移除該起孔洞劑使之形成一多孔性材料。

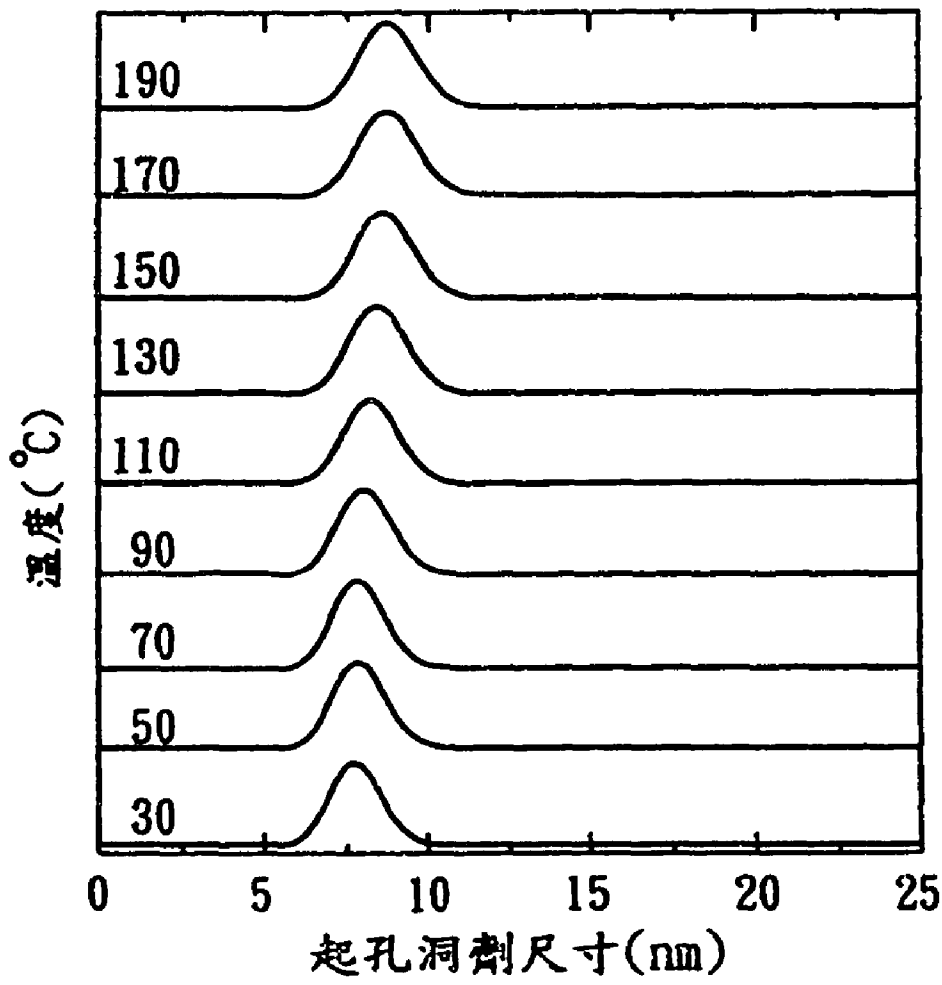


圖 1C

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101126766

※ 申請日：101. 7. 25

※IPC 分類：C08J9/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多孔性材料之製備方法

Method for making porous materials

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種多孔性材料之製備方法，包括下列步驟：提供一基板；塗佈或沉積一前驅物溶液於該基板上形成一前驅物膜；其中，該前驅物溶液包括一前驅化合物、一起孔洞劑、及一溶劑，且該起孔洞劑係經過一表面改質處理後，該起孔洞劑之表面電位絕對值大於 25 mV；最後熱固化該前驅物膜，並移除該起孔洞劑使之形成一多孔性材料。

三、英文發明摘要：

A Method for manufacturing a porous material is disclosed, which comprises the following steps: providing a substrate; coating the substrate with a precursor solution to form a precursor film, wherein the precursor solution includes a precursor compound, a porogen, and a solvent, and the porogen is modified by a surface modification to have an absolute surface potential of > 25 mV; and treating the precursor film with a thermal curing profile to remove the porogen and form a porous material.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (1C) 。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種多孔性材料之製備方法，尤指一種可形成具有規則形狀、尺寸均勻且緊密分佈之孔洞之多孔性材料。

【先前技術】

多孔性材料是目前科學研究及工業發展上重要的一環，其獨特且優異的特性如高比表面積、高吸收性、高反應性、介電材料、隔熱材料與分離物質等，使多孔性材料的應用層面相當廣泛，例如可應用在半導體、低介電材料(如層間介電質ILD、金屬間介電質IMD、前金屬介電質PMD、及淺凹溝絕緣STI用之介電質)、燃料電池、氣體感應器、及光電元件上。

用於形成多孔性材料的方法很多，一般為添加起孔劑於母材中，以旋塗(spin-on)或化學氣相沉積法(CVD)、電漿輔助化學氣相沉積法(PECVD)形成兩相式材料，然後以熱處理移除起孔劑的方式形成多孔性材料。所形成的多孔性材料，其難以控制孔洞之形狀和尺寸，由於起孔劑在溫度大於母材的玻璃轉換溫度、或黏度下降時，會引起嚴重的團聚狀況，進而在熱移除過程中造成材料中有過大的孔洞分佈，或可能出現兩孔洞彼此中間有連通的現象。再者，上述方法必須使用高固化速率進行熱固化，才可能形成所需的孔洞尺寸和均勻分佈之孔洞，但快速升溫

移除起孔洞劑會導致材料易受熱應力損壞，形成不良的材料結構。

因此，目前亟需發展出一種多孔性材料之製備方法，以期可以製作出具有規則形狀、尺寸均勻且緊密分佈之孔洞之多孔性材料。

【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種多孔性材料之製備方法，能形成具有規則形狀、尺寸均勻且緊密分佈之孔洞之多孔性材料。

為達成上述目的，本發明提供一種多孔性材料之製備方法，包括下列步驟：(A)提供一基板；(B)塗佈或沉積一前驅物溶液於該基板上形成一前驅物膜；其中，該前驅物溶液包括一前驅化合物、一起孔洞劑、及一溶劑，且該起孔洞劑係經過一表面改質處理後，使起孔洞劑之表面電位絕對值大於25 mV；以及(C)熱固化該前驅物膜，並移除該起孔洞劑使之形成一多孔性材料。

在本發明之製備方法中，該前驅化合物的種類無限制，可依照所需形成之孔洞性材料種類而定，例如：欲形成低介電係數之孔洞性材料時，該前驅化合物可為一低介電係數基質前驅物；若要形成金屬觸媒之孔洞性材料時，該前驅化合物可為一金屬觸媒前驅物。

再者，該低介電係數基質前驅物及該金屬觸媒前驅物不受限，可使用任何已知的合成方法製備之。其中，該低

介電係數基質前驅物較佳可選自由甲基矽氧烷(methyl silsesquioxane, MSQ)、聚甲基矽氧烷(poly methyl silsesquioxane, PMSSQ)、聚矽氧烷(poly silsesquioxane)、苯與二亞苯混成之矽氧烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷)乙烷(1,2-bis(triethoxysilyl) ethane, BTESE)、甲基三乙氧基矽烷(methyl triethoxysilane, MTES)、及烷氧矽烷(alkoxysilane)所組成之群組；其中更佳為甲基矽氧烷(MSQ)。

此外，該起孔洞劑(porogen)並無特別限制，可使用任何習知技術所使用的起孔洞劑，較佳可選自由一低熱裂解溫度(low T_d)聚合物、一高熱裂解溫度(high T_d)聚合物、一樹枝狀聚合物、一雙親性直鏈狀聚合物、一星狀聚合物、一超分枝聚合物、及一籠狀超分子(cage supramolecules)所組成之群組；更佳為使用高熱裂解溫度聚合物。

具體而言，該起孔洞劑較佳可選自由聚甲基丙烯酸甲脂(polymethylmethacrylate, PMMA)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、端丙烯酸乙酯聚丙稀亞胺(ethyl acrylate-terminated polypropylenimine)、聚甲基丙烯酸甲脂-聚(2-二甲胺乙基甲基丙烯酸甲酯) (polymethylmethacrylate-poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate, PMMA-PDMAEMA)、聚環氧乙烷-聚環氧丙烷-聚環氧乙烷(poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide), PEO-PPO-PEO)、聚苯乙烯-聚(苯乙烯- β -2-乙稀啉)(polystyrene-poly(styrene-b-2-vinyl pyridine, PS-P2VP)、聚己內酯(PCLs)、及環糊精(CDs)所組成之群組；更佳為聚苯乙烯(PS)。藉此，可依所需的孔洞尺寸來選擇使用之起孔洞

劑之分子量，使用之起孔洞劑之分子量越大，形成之多孔性材料之孔洞也較大。

在本發明之製備方法中，該溶劑可選自由四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)、丁醇、乙二醇、甲苯、甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone, MIBK)、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide)、乙醇、己烷、三氯甲烷、及丙酮所組成之群組，但不受限於此，僅需在室溫下可使前驅物與起孔洞劑完整溶解且無相分離之現象即可；較佳地，該溶劑為四氫呋喃 (THF)。

在本發明之製備方法中，該表面改質處理可使用一酸性溶液、一鹼性溶液、或一界面活性劑；該界面活性劑又可選自由一陽離子界面活性劑、或一陰離子界面活性劑。其中，該陽離子界面活性劑無限制，較佳可為溴化度米芬 (Domiphen Bromide, DB)、或十六烷基三甲基溴化胺 (Hexadecyltrimethylammonium bromide)；更佳為溴化度米芬 (DB)。並且，該陰離子界面活性劑無限制，較佳可為十二烷基苯磺酸鈉 (sodium dodecylbenzene sulfonate, NaDBS)、十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate, SDS)、或月桂基硫酸鈉 (sodium lauryl sulfate, SLS)；更佳為十二烷基苯磺酸鈉 (NaDBS)。

其中，該起孔洞劑經過該表面改質處理後，該起孔洞劑之表面電位絕對值會提升至 25 mV 以上，較佳為介於 50 mV 至 70 mV 之範圍內。藉此，表面電位絕對值增加之起孔洞劑，彼此間會產生靜電斥力，進而在分佈於前驅物溶液、

及前驅物薄膜中時，可以使起孔劑達到穩定且均勻地分佈的效果，且在慢速升溫的過程中，起孔劑依然保持良好的分佈性。

此外，於本發明之製備方法之步驟(C)中，熱固化方式並無特別限制，可使用大於起孔劑之裂解溫度快速固化該前驅物膜，亦可以使用慢速(如每分鐘 2°C)上升至起孔劑之裂解溫度緩慢固化該前驅物膜。無論用多少升溫速率，本發明之製備方法皆可以產生緊密孔洞之多孔性材料。

此外，於本發明之製備方法之步驟(B)中，可使用任何習知方法來形成該介電膜，該方法可為旋塗法、浸塗法、刮刀法、噴塗法、印刷塗佈法、或滾筒式塗佈法。相較於利用化學氣相沉積法(CVD)、電漿輔助化學氣相沉積法(PECVD)添進起孔劑與低介電材料，沉積形成低介電薄膜，本發明使用之旋塗法、浸塗法、刮刀法、噴塗法、印刷塗佈法、或滾筒式塗佈法等無需複雜繁瑣的設備。

於此，於本發明之製備方法之步驟(A)中，該基板亦無限制，僅需考慮隨後之高溫固化步驟是否會影響到基板即可。

其中，由於在基材中存在孔洞，可使介電常數為1的空氣存在孔洞中，因此，多孔性材料可以降低材料的介電常數，且隨著孔洞數目越多，材料的介電常數即降的越低，介電損失亦降低，達到絕電的效果。此外，材料的熱傳導及熱擴散特性會隨著孔洞數目增加而減弱，使多孔性材料具有隔熱的效果。

與習知技術相比，本發明之製備方法不需受限於快速升溫之熱固化條件，並且可以控制形成材料之孔洞尺寸。因此，透過本發明之多孔性材料之製備方法，可使用簡單的表面改質方式，增加起孔洞劑之表面電位，即可製作出具有規則形狀、一致尺寸且緊密分佈之孔洞之多孔性材料。

【實施方式】

製備例1-經酸鹼改質之起孔洞劑

添加PS (購自 Sigma-Aldrich, $M_w=790$ g/mole)顆粒於THF以形成一PS/THF溶液(pH值約7.0)，其中PS顆粒係均勻分佈於THF中。

在該溶液中添加酸、鹼，使之形成pH=3及pH=11的酸鹼改質的PS溶液。

製備例2-經界面活性劑改質之起孔洞劑

使用與製備例1相同的方法形成PS/THF(pH約為7)溶液。在該溶液中選用陰離子型界面活性劑-NaDBS (購自 Showa化學工業, $M_w=348.48$, 其臨界微胞濃度 Critical Micelle Concentration, $CMC=522.75$ mg/L);以及選用陽離子界面活性劑-DB (購自 Sigma-Aldrich, $M_w=414.48$ g/mole, $CMC=730.74$ mg/L)，分別添加低於CMC的濃度用以改質PS顆粒。

實施例 1

首先，使用 Zeta 電位分析儀(Zetasizer HSA3000, 購自 Malvern 儀器)測量製備例 1、2 的 PS 顆粒的表面電位；並

使用超細顆粒分析儀 (Ultrafine Particle Analyzer, Honeywell UPA 150) 測量在 THF 中的 PS 顆粒大小。

接著，取 MSQ (購自 Gelest) 及 PS 顆粒 (分別有經改質與未經改質的組) 加入 THF 以形成一低介電前驅物溶液，其中 PS 顆粒佔 10 wt%。將該低介電常數溶液以 0.20 μm PTFE 濾器 (購自 Millipore) 過濾，再於室溫下，以 2000 rpm 旋轉 30 秒將該低介電常數溶液塗佈於矽晶圓上，形成 500 nm 厚的薄膜。最後，將該薄膜置於石英管爐中，在 N_2 環境下以每分鐘 2°C 之速率上升至 400°C 進行熱固化 1 小時，移除起孔劑並形成一多孔性材料。

[特性評估]

利用即時動態試驗的低掠入射角 X 光射線散射 (*in situ* Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering, *in situ* GISAXS) 分析：在熱固化過程中起孔劑在薄膜中的大小與分佈情形，其 2D 數據係從 30 至 200°C ；全部的 GISAXS 數據皆使用 2D 區域偵測器，在 q 值為 0.01 至 0.1 \AA^{-1} 且 X 射線 (直徑：0.5 mm, 能量：10 keV) 之入射角度固定在 0.2° 下所獲得之。並且，使用球型模擬及 Guinier's 定律分析起孔劑尺寸。

此外，亦使用 GISAXS 分析薄膜之孔洞尺寸；及使用 X 光全反射 (X-ray reflectivity, XRR；Bruker D8 Discover)，在條件 Cu K_α 來源 $\lambda=0.154 \text{ nm}$ 與 ω - 2θ 掃描模式下，掃描 0° 至 2° 之區域，測量薄膜之孔隙度 (porosity)。XRR 數據係使用 LEPTOS 模擬軟體分析。

利用進階流變擴展系統 (Advanced Rheometric

Expansion System, ARES; 購自 Rheometric Scientific) 檢測 MSQ 與 PS 間之黏度，自室溫至 200°C 觀察薄膜；更利用 FTIR 光譜儀 (MAGNA-IR 460, Nicolet Inc.) 測量 MSQ 與 PS 間之交鏈程度。

下表 1 為經改質未經改質之 PS 起孔洞劑在溶液中之 Zeta 電位及對應之顆粒尺寸。藉此，在相同的熱固化條件下，越高的表面電位絕對值會導致越小的 PS 顆粒尺寸，且經由陰離子及陽離子界面活性劑改質之 PS，由於其高表面電位絕對值，顆粒尺寸分別更小至 9.0 nm 及 8.0 nm。

表 1

PS	Zeta 電位 (mV)	PS 顆粒尺寸 (nm)
未經改質	-18	49.3
經 pH = 3 改質	+28	12.3
經 pH = 11 改質	-40	11.2
經 NaDBS 改質	-58	9.0
經 DB 改質	+66	8.0

在 GISAXS 之 2D 數據中 (未附圖)，未經改質之 PS 起孔洞劑在薄膜中有團聚的趨勢，且無法均勻分佈；相反的，經 NaDBS 改質及經 DB 改質之 PS 起孔洞劑，其在薄膜中分佈較均勻。

請參照圖 1A、1B 及 1C，其分別為未經改質、經 NaDBS 改質及經 DB 改質之起孔洞劑，在熱固化薄膜之過程中之起

孔洞劑尺寸與溫度的關係。從熱固化過程中，未經改質之起孔劑尺寸由 10.0 ± 2.4 nm 改變至 16.5 ± 5.5 nm，尤其在溫度超過 110°C 時，起孔劑之尺寸增加速率明顯上升；而經 NaDBS 改質之起孔劑，其尺寸僅由 9.0 ± 2.0 nm 小幅增加至 11.1 ± 2.4 nm，以及經 DB 改質之起孔劑，其尺寸亦僅由 7.8 ± 1.0 nm 小幅增加至 8.7 ± 2.0 nm。據此，經 DB 改質之起孔劑在熱固化過程中具有最小的尺寸且分佈最緊密。

在 GISAXS 檢測下(未附圖)，移除經 NaDBS 改質以及經 DB 改質之起孔劑後的薄膜，兩者皆顯示較小且一致的孔洞，三組(未經改質、經 NaDBS 改質及經 DB 改質之起孔劑)之孔洞尺寸分別為 16.8、11.5、及 8.8 nm。PS 顆粒尺寸與形成之孔洞尺寸係整理於下表 2。此外，XRR 技術檢測下，使用 10 wt% 之 PS 顆粒製成之多孔性薄膜，其孔隙度約為 15.6%。

表 2

PS	30°C 下之 PS 顆粒尺寸 (nm)	210°C 下之 PS 顆粒尺 寸(nm)	400°C 下之孔 洞尺寸(nm)
未經改質	10.0	16.5	16.8
經 NaDBS 改質	9.0	11.1	11.5
經 DB 改質	7.8	8.7	8.8

請參照圖2A、2B及2C，其分別為薄膜之黏度、PS尺寸及交鏈程度，其中各有未經改質(對照組)、經NaDBS改質(實驗組1)及經DB改質之起孔洞劑(實驗組2)三組。結果顯示：對照組在溫度介於玻璃轉換溫度(T_g)和 160°C 之間時，PS起孔洞劑會立即團聚；溫度高於 160°C 時，由於MSQ交鏈釋放出水引起黏度下降，使團聚現象加劇；溫度高於 175°C 時，MSQ之交鏈漸趨完成，黏度再次增加，導致孔洞尺寸緩慢擴增至 16.5 nm 。而實驗組1中，顯示在孔洞尺寸皆僅有小幅度改變，且在 105°C 至 160°C 之間，其 2.3×10^5 poise之黏度高於對照組(約 2.2×10^5 poise)，故交鏈程度亦小於對照組。再者，實驗組2顯示僅有極小幅度變化，其 2.4×10^5 poise之黏度更高於實驗組1，故交鏈程度亦為三組中最小的。

如圖3所示，其為薄膜之Si-OH在波數 $905\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ 之紅外線吸光值變化。其中，未經改質(對照組)、經NaDBS改質(實驗組-1)及經DB改質之起孔洞劑(實驗組-2)三組之Si-OH波峰位置分別為 922 、 924 、及 908 cm^{-1} 。對照組和實驗組-1之表面電位為負值，實驗組-2之表面電位為正值，相較之下，實驗組-2在Si-OH位置具有較強的位移(14 cm^{-1})，其係由於在氧原子之孤對電子與PS表面之正電荷間之吸引力。

圖4A、4B分別為Si-OH吸收帶之波峰位置與吸光值，其中各有未經改質(對照組)、經NaDBS改質(實驗組-1)及經DB改質之起孔洞劑(實驗組-2)三組。圖4A結果顯示：在溫度 140°C 以下，帶電PS與MSQ之間的靜電力是不受溫度影響

的；而在140°C至160°C之間，對照組和實驗組-1之波峰位置明顯移動至908 cm⁻¹，其係由於黏度下降，Si-OH基團彼此靠近而有氫鍵作用力，並開始發生紅移現象。此外，由圖4B可明顯看出實驗組-2有較低的Si-OH波峰下降速率，其係由於Si-OH基團之紅移現象，被帶有正電之PS所影響更甚。

據此，經陽離子改質後的起孔洞劑帶正電，其會與母材(MSQ)的強陰電性Si-OH互相吸引，在移除起孔洞劑前會穩定保持在母材中的位子，最後可得小尺寸且均勻的孔洞。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

圖1A係本發明實施例之未經改質之起孔洞劑之尺寸與溫度的關係圖。

圖1B係本發明實施例之經NaDBS改質之起孔洞劑之尺寸與溫度的關係圖。

圖1C係本發明實施例之經DB改質之起孔洞劑之尺寸與溫度的關係圖。

圖2A係本發明一較佳實施例之薄膜之黏度實驗結果圖。

圖2B係本發明一較佳實施例之薄膜之起孔洞劑尺寸之實驗結果圖。

圖 2C 係本發明一較佳實施例之薄膜之交鏈程度之實驗結果圖。

圖 3 係本發明一較佳實施例之薄膜之 Si-OH 之紅外線吸光值變化圖。

圖 4A 係本發明一較佳實施例之 Si-OH 吸收帶之波峰位置實驗結果圖。

圖 4B 係本發明一較佳實施例之 Si-OH 吸收帶之波峰強度實驗結果圖。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種多孔性材料之製備方法，包括：
 - (A) 提供一基板；
 - (B) 塗佈一前驅物溶液，於該基板上形成一前驅物膜；其中，該前驅物溶液包括一前驅化合物、一起孔洞劑、及一溶劑，且該起孔洞劑係經過一表面改質處理後，該起孔洞劑之表面電位絕對值係為25 mV以上；以及
 - (C) 熱固化該前驅物膜，並移除該起孔洞劑使之形成一多孔性材料。
2. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該前驅化合物係為一低介電係數基質前驅物、或一金屬觸媒前驅物。
3. 如申請專利範圍第2項所述之製備方法，其中，該低介電係數基質前驅物係選自由甲基矽氧烷(MSQ)、聚甲基矽氧烷(PMSSQ)、聚矽氧烷、苯與二亞苯混成之矽氧烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷)乙烷(BTESE)、甲基三乙氧基矽烷(MTES)、及烷氧矽烷所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第3項所述之製備方法，其中，該低介電係數基質前驅物係為甲基矽氧烷(MSQ)。
5. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該起孔洞劑係選自由一低熱裂解溫度聚合物、一高熱裂解溫度聚合物、一樹枝狀聚合物、一兩性直鏈狀聚合物、一星狀聚合物、一超分枝聚合物、及一籠狀超分子所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第5項所述之製備方法，其中，該起孔洞劑係選自由聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、端丙烯酸乙酯聚丙烯亞胺、聚甲基丙烯酸甲脂-聚(2-二甲胺乙基甲基丙烯酸甲酯)(PMMA-PDMAEMA)、聚環氧乙烷-聚環氧丙烷-聚環氧乙烷(PEO-PPO-PEO)、聚苯乙烯-聚(苯乙烯- β -2-乙烯啶)(PS-P2VP)、聚己內酯(PCLs)、及環糊精(CDs)所組成之群組。

7. 如申請專利範圍第6項所述之製備方法，其中，該起孔洞劑係為聚苯乙烯(PS)。

8. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該溶劑係選自由四氫呋喃(THF)、丁醇、乙二醇、甲苯、甲基異丁基酮(MIBK)、二甲基甲醯胺、乙醇、己烷、三氯甲烷、及丙酮所組成之群組。

9. 如申請專利範圍第8項所述之製備方法，其中，該溶劑係為四氫呋喃(THF)。

10. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該起孔洞劑經過該表面改質處理後，該起孔洞劑之表面電位絕對值係為50至70 mV。

11. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該表面改質處理係使用一酸性溶液、一鹼性溶液、或一界面活性劑使起孔洞劑之表面電位改變。

12. 如申請專利範圍第11項所述之製備方法，其中，該界面活性劑係選自由一陽離子界面活性劑、或一陰離子界面活性劑。

13. 如申請專利範圍第12項所述之製備方法，其中，該陽離子界面活性劑係為溴化度米芬(DB)、或十六烷基三甲基溴化胺。

14. 如申請專利範圍第12項所述之製備方法，其中，該陰離子界面活性劑係為十二烷基苯磺酸鈉(NaDBS)、十二烷基硫酸鈉(SDS)、或月桂基硫酸鈉(SLS)。

15. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，於步驟(C)中，熱固化係以每分鐘 2°C 之速率上升至 400°C 。

八、圖式 (請見下頁)：

13. 如申請專利範圍第12項所述之製備方法，其中，該陽離子界面活性劑係為溴化度米芬(DB)、或十六烷基三甲基溴化胺。

14. 如申請專利範圍第12項所述之製備方法，其中，該陰離子界面活性劑係為十二烷基苯磺酸鈉(NaDBS)、十二烷基硫酸鈉(SDS)、或月桂基硫酸鈉(SLS)。

15. 如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，於步驟(C)中，熱固化係以每分鐘 2°C 之速率上升至 400°C 。

八、圖式 (請見下頁)：

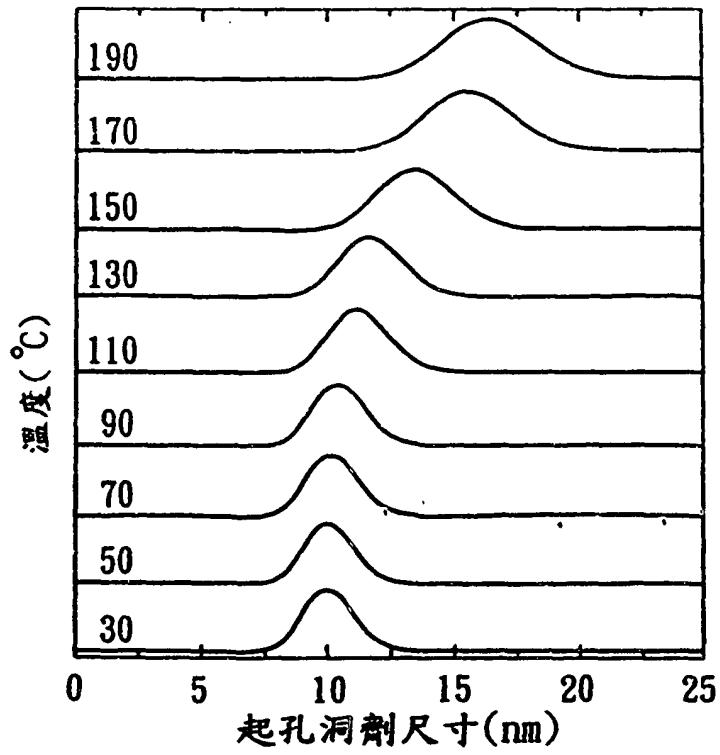


圖 1A

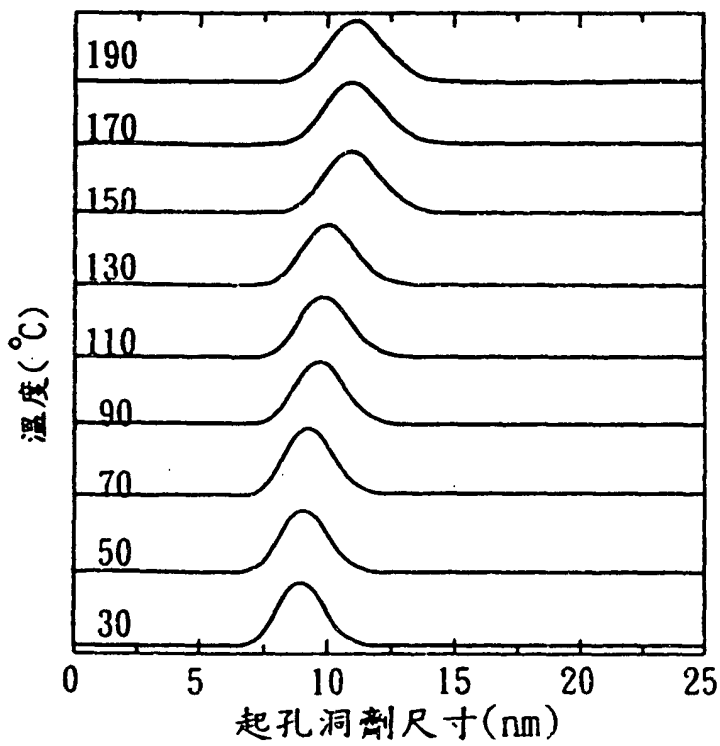


圖 1B

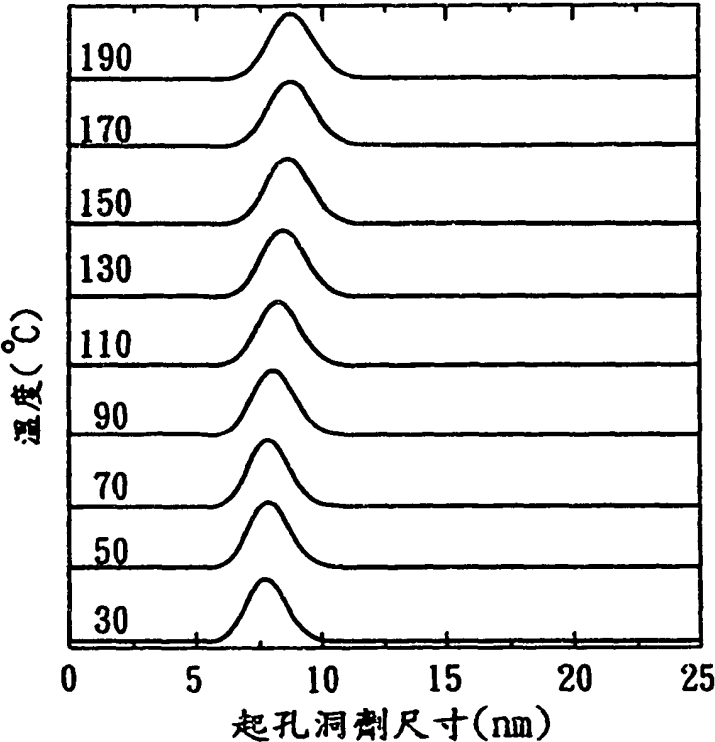


圖 1C

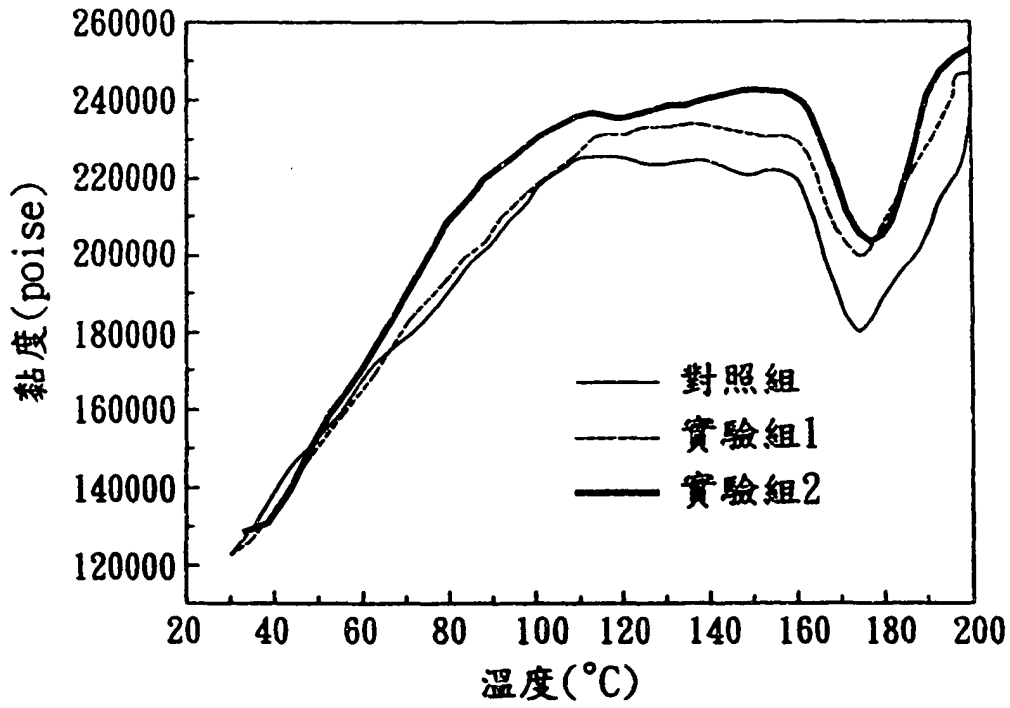


圖 2A

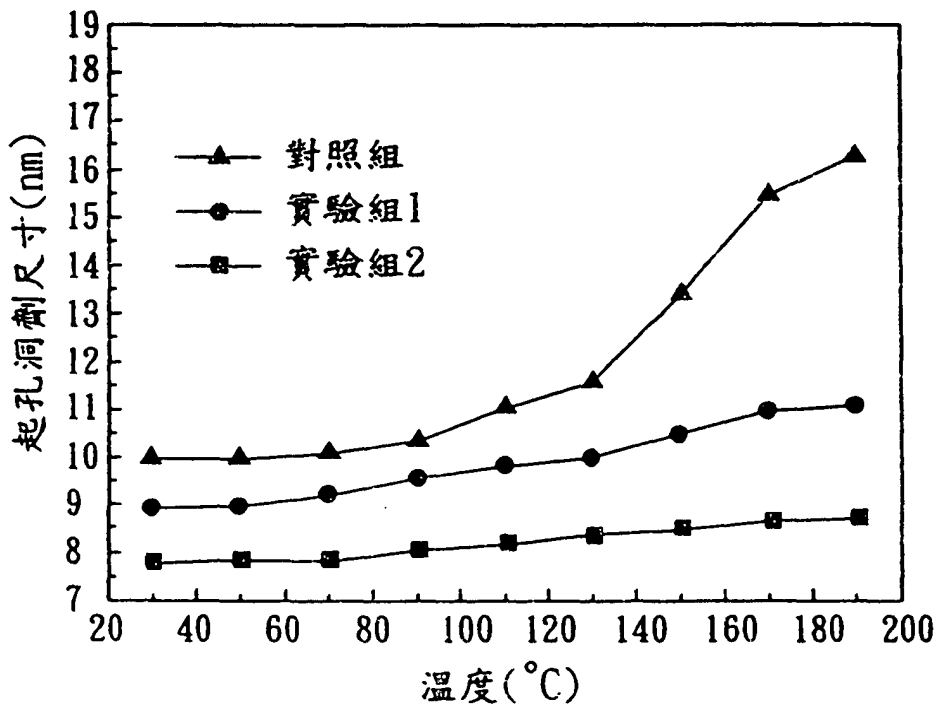


圖 2B

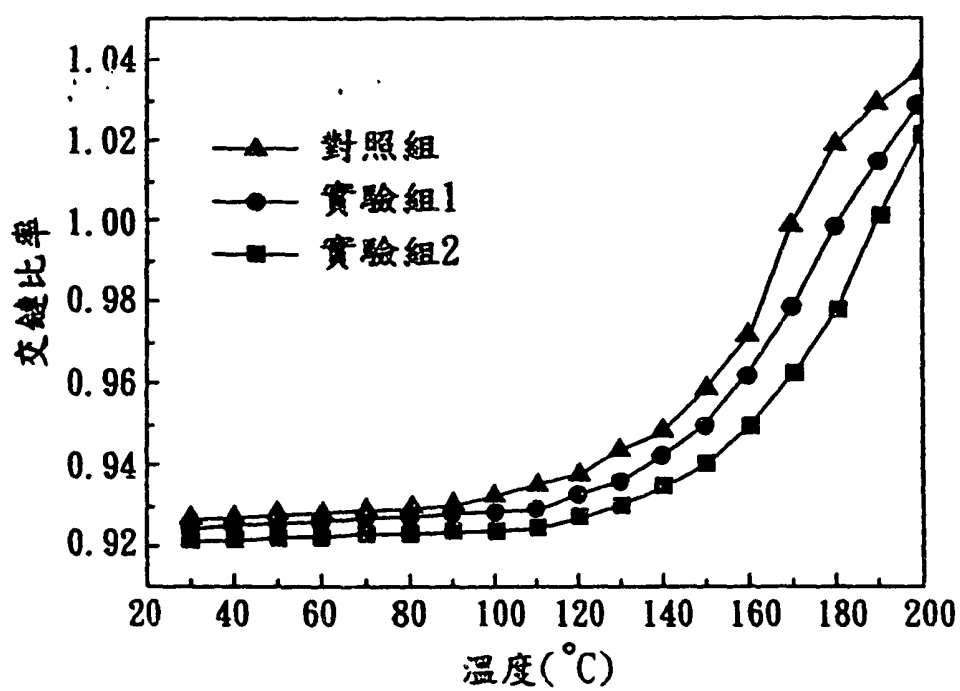


圖2C

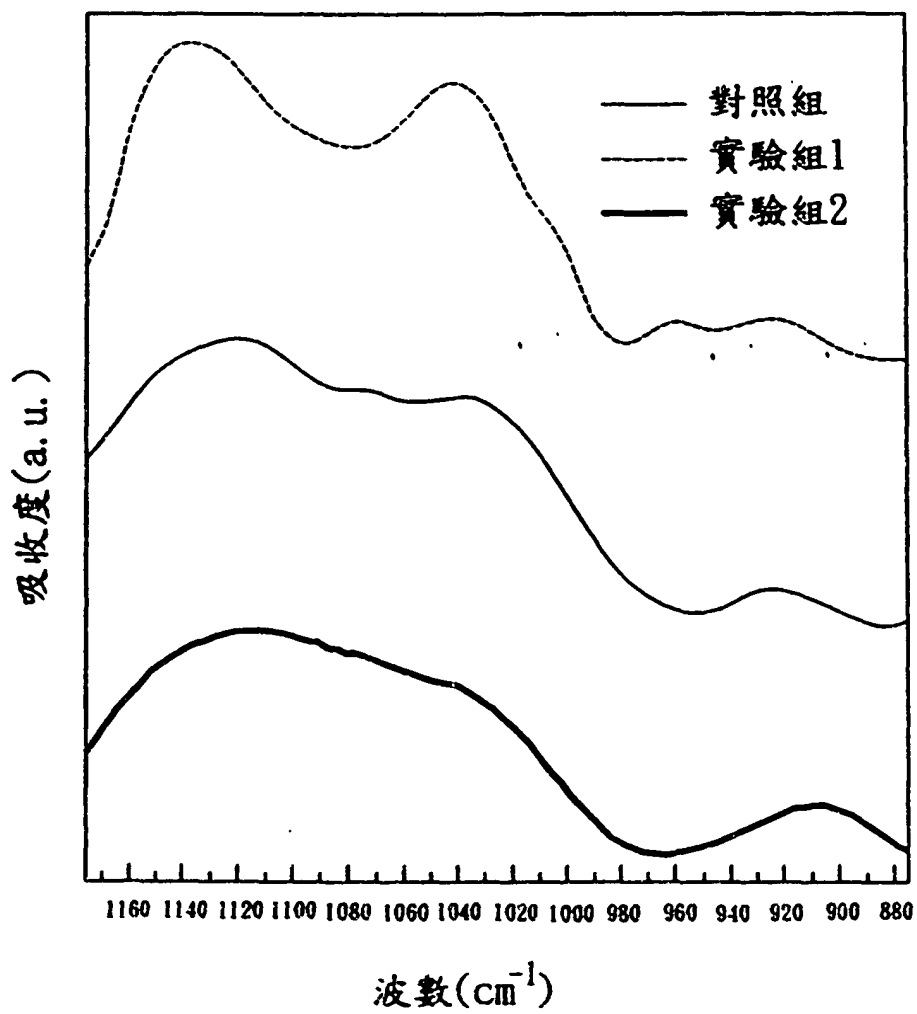


圖3

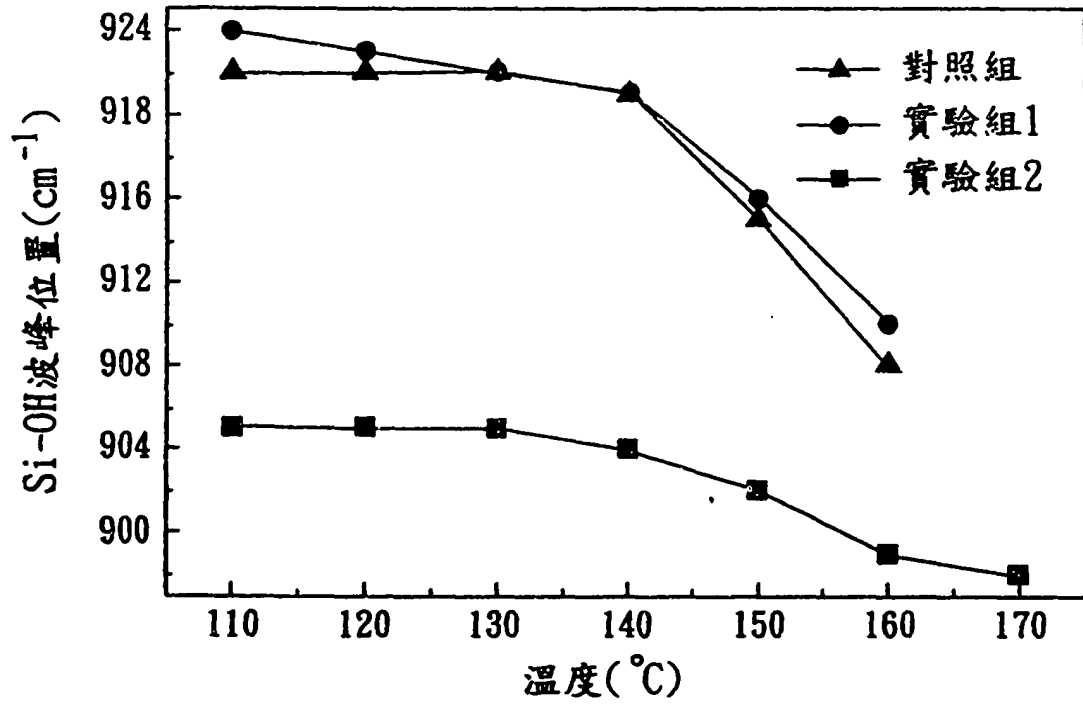


圖4A

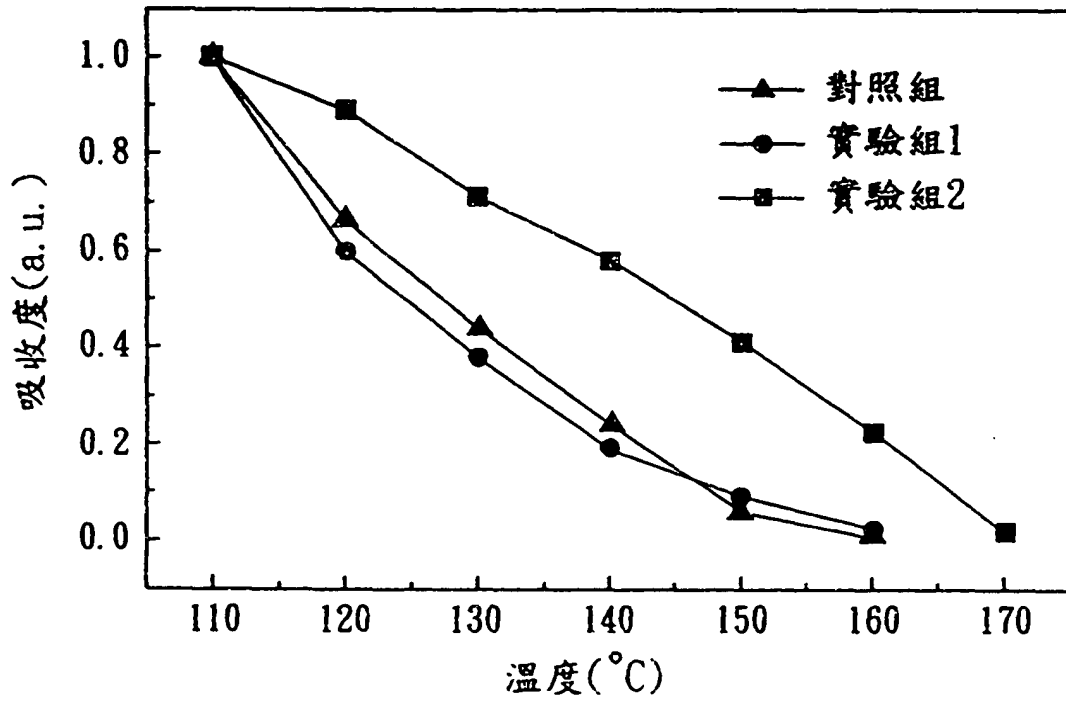


圖4B