

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

金及銀奈米粒子交替排列於單層雙塊式高分子 PS-*b*-P4VP
形成六方最密堆積排列之薄膜

Hierarchical Arrangement of Gold and Silver Nanoparticles in
a Monolayer of Hexagonally Ordered Diblock Copolymer
Micelles

研究生：吳曜璿

指導教授：韋光華 教授

中華民國九十九年八月

金及銀奈米粒子交替排列於單層雙塊式高分子 PS-*b*-P4VP 形成六方最密堆
積排列之薄膜

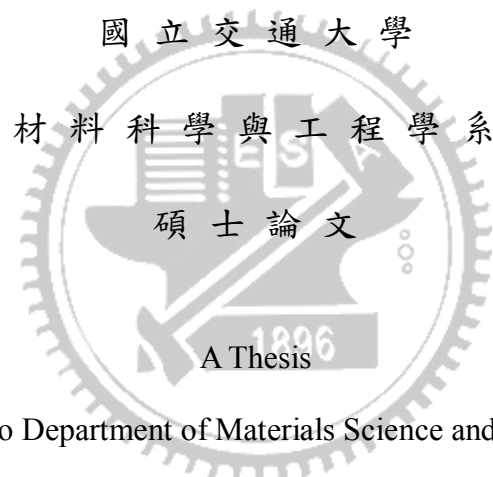
Hierarchical Arrangement of Gold and Silver Nanoparticles in a Monolayer of
Hexagonally Ordered Diblock Copolymer Micelles

研 究 生：吳曜璿

Student：Yao-Hsuan Wu

指導教授：韋光華

Advisor：Kung-Hwa Wei



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science & Engineering

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

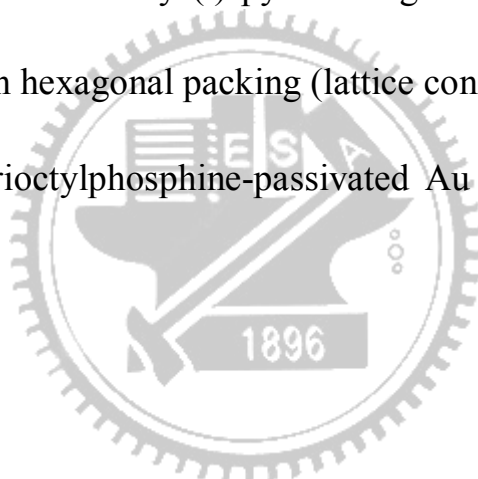
中華民國九十九年八月

摘要

本篇論文主要探討金屬膠體奈米粒子(metal colloidal nanoparticles)混入雙塊式高分子(diblock copolymer)之 micelle 結構，研究分為兩部分，第一部份為運用一相法合成 TOP-Au NPs (trioctylphosphine protected Au nanoparticles)及 TOP-Ag NPs (trioctylphosphine protected Ag nanoparticles)，並利用 pyridine-ligand 置換 TOP-ligand 合成出 Py-Ag NPs (pyridine protected Ag nanoparticles)，經統計出 TOP-Au、TOP-Ag 及 Py-Ag NPs 之粒徑標準差分別為 0.14、0.23 及 0.27 nm，平均粒徑則為 2.08、2.26 及 2.34 nm，發現三種奈米粒子其粒徑分布極為狹窄。第二部分為將 TOP-Au 及 Py-Ag NPs 分別混入 PS-*block*-P4VP 之 PS corona 及 P4VP core 中(ex-situ 法)，並藉由 TEM 及同步輻射光源之 GI-SAXS 來印證分析。

Abstract

Silver and gold nanoparticles (NPs) are sequestered concomitantly into the poly(4-vinylpyridine) (P4VP) and polystyrene (PS) blocks, respectively, of a highly asymmetric PS-*block*-P4VP monolayer micelle, forming a two-dimensional hierarchical arrangement, as evidenced using transmission electron microscopy and synchrotron grazing-incidence small-angle X-ray scattering. This arrangement is constituted by (i) pyridine-ligated Ag NPs sequestered in P4VP micelle cores with hexagonal packing (lattice constant >200 nm) and (ii) a PS matrix containing trioctylphosphine-passivated Au NPs with homogeneous ordering.



誌謝

研究所兩年轉眼即過，首先要感謝指導教授韋光華老師對我的指導及提供充足的實驗資源。同時，也感謝口試委員張豐志教授、陳信龍教授及鄭有舜教授百忙中費心審查這份論文，並在口試當天給予我很多指導及建議。

這兩年來非常感謝陳家閔學長在實驗上的幫助，讓我學習到很多合成技巧、邏輯思考及實驗態度，使我能順利完成此篇論文。感謝陳冠宇、袁茂川、江建銘及劉士彬等幾位學長在我遇到實驗上的疑問時也能熱心的給予指導。

在實驗室中，邱茂源學長一直是我學習的模範榜樣；碩麟學長的風采讓我永懷；旭昇學長面對困境時的堅毅讓我銘記在心，也很高興學長能順利畢業；芝吟學姊及明鑫學長在電腦資訊上提供給我們很大的幫助；昌隆學長及志明學長在球場上的威風足以令人退避三舍；玗儀學姊的耳機之恩讓我沒齒難忘。實驗室的助理靜宜與子珊，感謝妳們兩位對於實驗室的打理，讓我們能專心投入於研究中。

這邊也要感謝一路上陪伴著我一起努力過來的同學及學弟妹們。柏宇在球場上帶球切入行雲流水，有他就是贏球的保證；毓倩與慧妮總是能為休息室中帶來歡樂的氣氛；實驗認真的宇欣學妹與個性幽默的弈任學弟，以及博安學弟、淑民學妹兩位俊男美女，希望你們的研究順利。

最後要感謝我的家人給予我無比的支持，以及始終陪伴我的幸運女神寶貝咪，如果沒有你們，就不會有現在的我。當然，還有很多很多在這段日子幫助過我的人，雖然不能一一詳述，但我仍然由衷感謝你們大家。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XIV

第一章 緒論

1-1 金屬奈米粒子	1
1-1-1 奈米粒子(Nanoparticle)簡介	1
1-1-2 奈米粒子的性質—表面效應(Surface Effect)	4
1-1-3 奈米粒子的性質—量子尺寸效應	6
1-1-4 奈米粒子的性質—交互作用力	6
1-1-5 金屬奈米粒子的製備方法	6
1-2 雙塊式高分子(Diblock Copolymer)	9
1-2-1 自組裝塊式高分子(self-assembled block copolymers)	9
1-2-2 雙塊式高分子在稀溶液中之相行為	12
1-2-3 雙塊式高分子之液向性相(lyotropic phase)	15

1-2-4 雙塊式高分子之固相(bulk phase).....	16
1-2-5 雙塊式高分子在薄膜之相行為與其應用	16
1-3 奈米粒子與雙塊式高分子	17

第二章 文獻回顧及實驗動機

2-1 金屬膠體奈米粒子(Metal Colloidal Nanoparticles)	19
2-2 金屬奈米粒子及雙塊式高分子之結合	28
2-2-1 單金屬奈米粒子混入雙塊式高分子.....	28
2-2-2 多金屬奈米粒子混入雙塊式高分子.....	38
2-3 實驗動機	45

第三章 實驗部分

3-1 實驗藥品	46
3-2 使用儀器	47
3-2-1 穿透式電子顯微鏡.....	47
3-2-2 X 射線能量色散光譜儀	47
3-2-3 小角度 X 光散射儀.....	47
3-3 實驗步驟	49
3-3-1 奈米粒子之合成.....	49
a. TOP-Ag NPs	49

b. Py-Ag NPs	51
c. TOP-Au NPs	53
3-3-2 (TOP-Au@PS)- <i>block</i> -(Py-Ag@P4VP) micelle 之實驗步驟	55
第四章 結果與討論	
4-1 奈米粒子	56
4-2 奈米粒子混入 PS- <i>block</i> -P4VP 之 micelle 溶液	60
4-3 (DT-Ag@PS)- <i>block</i> -(Py-Pt@P4VP) micelle	66
4-4 利用 GI-SAXS 分析(TOP-Au@PS)- <i>block</i> -(Py-Ag@P4VP)	
micelle	73
第五章 結論	78
參考文獻	79

圖目錄

Fig. 1-1：不同維度之奈米尺寸結構材料的能階狀態密度與能量變化關係...	2
Fig. 1-2：物理及化學方法製作金屬奈米粒子	3
Fig. 1-3：不同種類之塊式高分子材料	11
Fig. 1-4：塊式高分子材料形成不同週期性微相分離結構	11
Fig. 1-5：經實驗結果得出 PS-PI 微相分離之相圖	12
Fig. 1-6：微胞之示意圖	14
Fig. 1-7：聚集數 Z (微胞中含有之塊式高分子數目)與聚合度 N_A 之關係圖	14
Fig. 1-8：三種自組裝塊式高分子之 TEM 圖：(a)spherical micelles (PS- <i>b</i> -PI/ DMF), (b)cylindrical micelles(PB- <i>b</i> -PEO/water) (c)vesicles(P2VP- <i>b</i> - PEO /water)	15
Fig. 1-9：PB- <i>b</i> -PEO 形成液晶相(a) hexagonal (b) lamellar (c) superlattice 之結 構.....	15
Fig. 1-10：(a) NPs 混入 diblock copolymers 之形態 (b)利用 DFT 計算較大的 NPs 和較小的 NPs 對於 diblock copolymers 之排列	18
Fig. 2-1：界面活性劑 TOABr 對奈米粒子之影響	20
Fig. 2-2：(a)Au cluster 排列成直鏈狀雙層結構之 TEM 圖 (b)三個 domain 皆 形成直鏈排列的雙層結構.....	21

Fig. 2-3 : (a)Au cluster 排列成環狀雙層結構之 TEM 圖 (b)環狀結構是由 ABCABC 結構所組成 (c)單環結構和雙環結構之形成	21
Fig. 2-4 : (a)一相法 (b)兩相法 合成銀奈米粒子之 TEM 圖及尺寸分布圖	24
Fig. 2-5 : (a)兩相法 (b)一相法 合成金奈米粒子之 TEM 圖	24
Fig. 2-6 : 利用不同還原劑量來還原金奈米粒子之 TEM 圖	25
Fig. 2-7 : 不同 ligand 的金奈米粒子之 TEM 圖	25
Fig. 2-8 : 不同濃度之 poly(methacrylic acid)高分子作為穩定劑合成金奈米粒 子	26
Fig. 2-9 : 不同的還原時間下合成鉑奈米粒子之 TEM 圖及粒徑分布	27
Fig. 2-10 : HAuCl ₄ 在 P4VP core 中還原成 Au 奈米粒子之 TEM 圖 : (a)還原 開始一分鐘, (b) 30 分鐘, (c)兩天	30
Fig. 2-11 : 兩個和三個 micelle 結合之示意圖 micelles	30
Fig. 2-12 : 金奈米粒子在 diblock copolymer micelle 中之變化	31
Fig. 2-13 : micelles 中的金奈米粒子經 annealing(90°C, 一小時)前後變化之 TEM 圖	31
Fig. 2-14 : (a)利用 in-situ 法在 PS- <i>b</i> -P4VP 中合成金奈米粒子 (b) spin-coated PS- <i>b</i> -P4VP film 之 AFM 圖及(Au@PS)- <i>b</i> -P4VP film 結構示意圖 (c) PS- <i>b</i> -P4VP 之 TEM 圖 (d)(Au@PS)- <i>b</i> -P4VP 之 TEM 圖	32

Fig. 2-15：HAuCl ₄ 於 P4VP 層中經還原成零價 Au 奈米粒子：(a)TEM 橫截面圖 (b)結構示意圖	33
Fig. 2-16：(a)(b)(c)為(PS-Au@PS)- <i>b</i> -P2VP 薄膜橫截面之 TEM 圖 (d)薄膜結構在基板上之示意圖	35
Fig. 2-17：加入 CdS NPs 導致 PS- <i>b</i> -P4VP 結構產生變化	36
Fig. 2-18：(Py-Au@P4VP)- <i>b</i> -PS thin film 的製作	36
Fig. 2-19：(Py-Au@P4VP)- <i>b</i> -PS thin film 之(a)低倍率、(b)高倍率、(c)橫截面 TEM 圖，(d)為 Py-Au@homo-P4VP thin film 之 TEM cross- section 橫截面圖	37
Fig. 2-20：(a) DT-Au 奈米粒子混入 PS- <i>b</i> -P4VP 的 intermicelle 中之 TEM 圖 (b) 氧化鐵奈米粒子混入 P4VP core 中之 TEM 圖	40
Fig. 2-21：氧化鐵奈米粒子被 DT-Au 奈米粒子包圍之 TEM 圖	40
Fig. 2-22：(DT-Au@PS)- <i>b</i> -(Py-CdSe@P4VP)之層狀或立方晶結構之實驗流程圖	41
Fig. 2-23：利用含有 Co 及 Au 奈米粒子之 PS- <i>b</i> -P4VP micelle 應用於非揮發有機記憶體之 charge-trapping 層	42
Fig. 2-24：DT-Au 奈米粒子包覆於 PS- <i>block</i> -(Ag@P4VP)外圍之實驗流程	43
Fig. 2-25：(DT-Au@PS)- <i>b</i> -(Ag@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖及 TEM-EDX	

圖	44
Fig. 2-26 : DT-Au 奈米粒子包覆在 PS- <i>b</i> -(Ag@P4VP)外圍之結構示意圖 ...	44
Fig. 3-1 : TOP-Ag NPs 結構	49
Fig. 3-2 : TOP-Ag NPs 合成流程圖	49
Fig. 3-3 : Py-Ag NPs 結構	51
Fig. 3-4 : Py-Ag NPs 合成流程圖	51
Fig. 3-5 : TOP-Au NPs 結構	53
Fig. 3-6 : TOP-Au NPs 合成流程圖	53
Fig. 4-1 : PS- <i>b</i> -P4VP 結構	56
Fig. 4-2 : (a)TOP-Ag NPs、(b)Py-Ag NPs 之 TEM 圖及顆粒尺寸分布	58
Fig. 4-3 : (a)(b)(c)為不同倍率下 TOP-Au NPs 之 TEM 圖 (d)為顆粒尺寸之分 布	59
Fig. 4-4 : PS- <i>b</i> -(Py-Ag@P4VP)之實驗流程圖	60
Fig. 4-5 : Py-Ag 奈米粒子進入 P4VP core 中之 TEM 圖 : (a)低倍率 (b)高倍 率	61
Fig. 4-6 : (TOP-Au@PS)- <i>b</i> -(Py-Ag@P4VP)之實驗流程圖	62
Fig. 4-7 : (a)(b)(c)(d)分別為不同倍率下(TOP-Au@PS)- <i>b</i> -(Py-Ag@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖 , (e)為結構示意圖	64
Fig. 4-8 : (a) (TOP-Au@PS)- <i>block</i> -(Py-Ag@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖 (b)	

PS corona 之 TEM-EDX 圖 (c) P4VP core 之 TEM-EDX 圖	65
Fig. 4-9 : (DT-Ag@PS)- <i>block</i> -(Py-Pt@P4VP) micelle 結構示意圖	66
Fig. 4-10 : (a)DT-Ag 奈米粒子之 TEM 圖與(b)其粒徑分布 , (c)Py-Pt 奈米粒子之 TEM 圖與(d)其粒徑分布	68
Fig. 4-11 : TEM 圖為(a) PS- <i>block</i> -P4VP micelle , (b) PS- <i>block</i> -(Py-Pt _{1.0} @P4VP) micelle , (c) (DT-Ag _{1.0} @PS)- <i>block</i> -P4VP micelle , (d) (DT-Ag _{1.0} @PS)- <i>block</i> -(Py- Pt _{1.0} @P4VP) micelle	68
Fig. 4-12 : (a)(b)分別為不同倍率下(DT-Ag _{1.0} @PS)- <i>block</i> -(Py-Pt _{1.0} @P4VP) micelle 結構之 TEM 圖 , (c)為 PS corona (matrix)之 TEM-EDX 圖 , (d)為 P4VP core (minor)之 TEM-EDX 圖	69
Fig. 4-13 : (a) (DT-Ag _{0.8} @PS)- <i>block</i> -(Py-Pt _{1.0} @P4VP)之 GI-SAXS 分析圖形 (b) 單純 PS- <i>block</i> -P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形 (c) DT-Ag 奈米粒子對於 PS 之不同重量百分比所得之 In-plane GI-SAXS 曲線圖	71
Fig. 4-14 : (a) (DT- Ag _{0.8} @PS)- <i>block</i> -(Py-Pt _{1.0} @P4VP)micelle 薄膜之橫截面 TEM 圖及(b)其白色區域放大圖 。 (c) 單純 PS- <i>block</i> -P4VP micelle 薄膜之橫截面 TEM 圖	72
Fig. 4-15 : (TOP-Au _c @PS)- <i>block</i> -P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形	74
Fig. 4-16 : (TOP-Au _c @PS)- <i>block</i> -(Py-Ag _{1.0} @P4VP)之 GI-SAXS 分析圖形	75

Fig. 4-17：單純 TOP-Au 奈米粒子之 GI-SAXS 分析圖形	75
Fig. 4-18：(TOP-Au _c @PS)- <i>block</i> -P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形	76
Fig. 4-19：TOP-Au 奈米粒子與純 PS- <i>block</i> -P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形 ...	76
Fig. 4-20：TOP-Au 奈米粒子對於 PS 之不同重量百分比所得之 In-plane GI-SAXS 曲線圖	77



表目錄

Table 1-1：奈米粒子中所含原子數及表面原子所佔比例與粒徑的關係	5
Table 1-2：粒子的表面能量比率	5
Table 1-3：球體奈米粒子之比表面積與粒徑變化的對照.....	5



第一章 緒論

1-1 金屬奈米粒子

1-1-1 奈米粒子(Nanoparticle)簡介

近十年來奈米科學一直是最熱門的科學之一，奈米材料因受限於觀察技術，在近年才有突飛猛進的發展。物理學家費曼先生在議題「There is a plenty of room at the bottom.」中的主張：物理學的原理並未否決原子層次上製造器具的可能性，如果有朝一日人類可以隨意操控原子，讓每一位元資訊在一百個原子上，人們可能把大英百科全書儲存在一個針尖大小的空間內。而這個想法，在 1990 年由美國加州 IBM 實驗室的科學家以 35 個氬原子排列出 IBM 三個字母後得到證實^[1]。

奈米材料在結構上可分為：顆粒(零維材料，0D)、線狀或柱狀(一維奈米結構，1D)、片狀或層狀(二維奈米結構，2D)、塊狀(三維奈米結構，3D)，不同維度之奈米尺寸結構材料的能階狀態密度與能量變化關係如 Fig. 1-1，其特殊性質可應用於製作微型化及高功能之微電子元件、特殊活性與選擇性之觸媒、奈米複合材料、光電元件、建築材料、顏料等多方用途。由於用途廣泛，因此奈米技術的開發為現今所有先進國家發展的重點科技。

奈米粒子是指粒徑為 1~100nm 之間的粒子，在這個範圍的尺寸極小，電子因而被限制在一個非常微小的空間內，電子的平均自由路徑已接近光的波長或激子(exciton)的平均自由路徑，其相干性和區域性都較巨觀強，且

奈米粒子的電子能階密度會隨著其大小的不同而改變，使得奈米粒子的熔點、沸點、擴散能力、光學性質^[2-3]、磁性^[4]、機械性質、導電性、比熱、催化性質^[5]等都與一般巨觀材料不同，量子效應將成為不可忽視的因素，例如：奈米碳管對氧氣偵測極靈敏^[6]、奈米碳管的張力強度是鋼鐵的 12 倍^[7]。

奈米粒子的製備，主要可以分為 Top-down 及 Bottom-up 兩類^[8]：Top-down 之技術，是以物理方法將塊狀金屬加以細分；Bottom-up 之技術，是利用化學還原反應製備而成，如 Fig. 1-2。

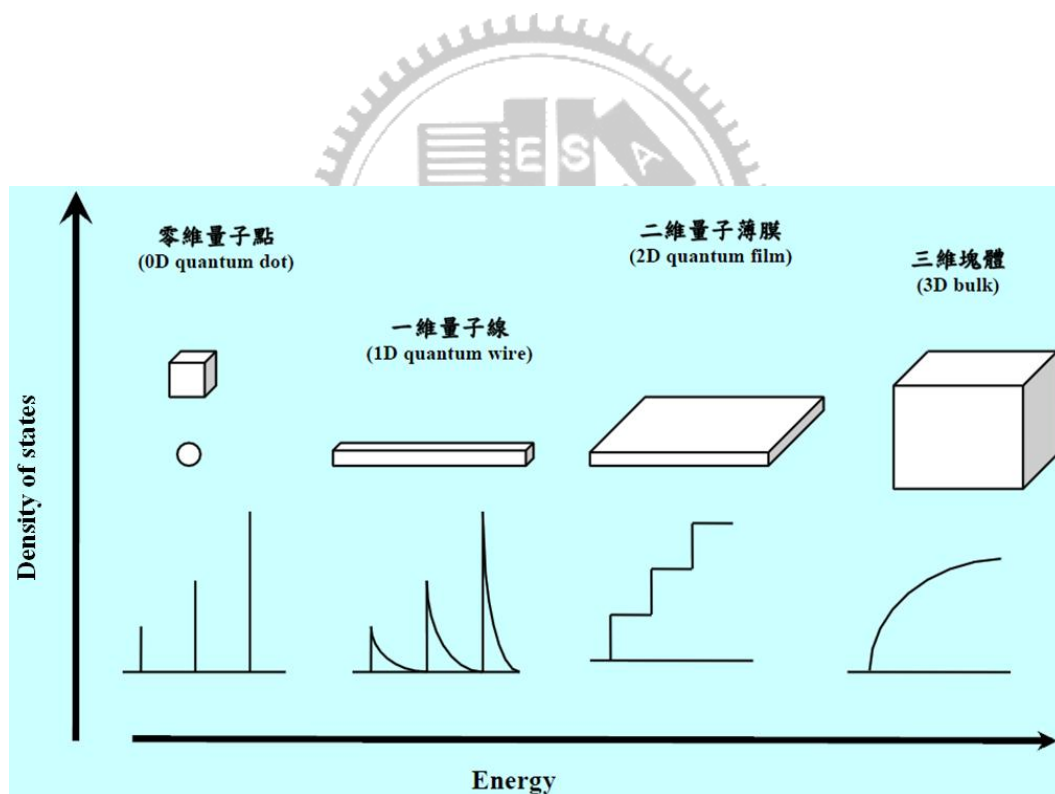


Fig. 1-1：不同維度之奈米尺寸結構材料的能階狀態密度與能量變化關係

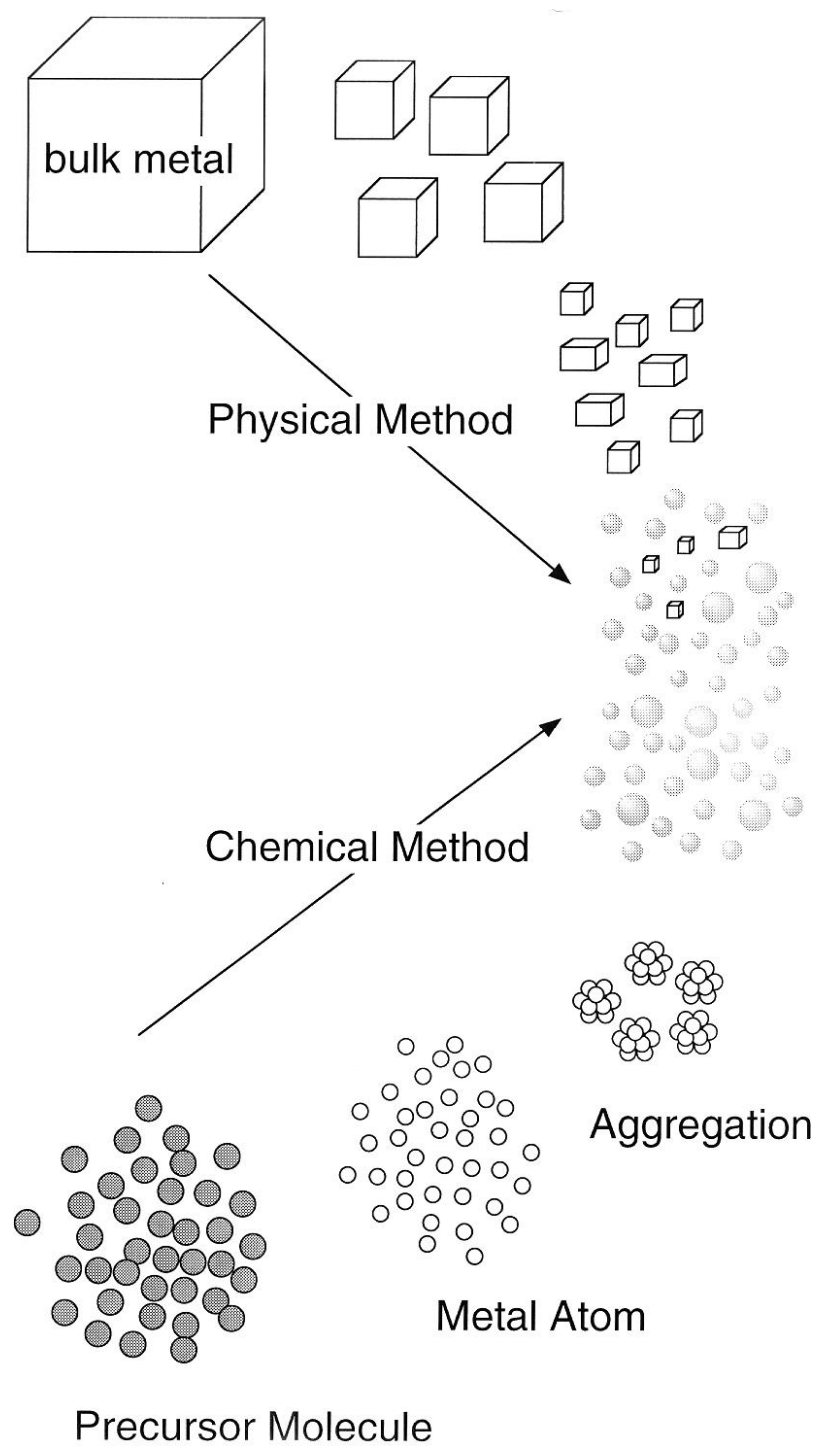


Fig. 1-2：兩種不同的方法製作金屬奈米粒子^[8]

1-1-2 奈米粒子的性質—表面效應(Surface Effect)

由於表面原子配位數較內部原子小，且其所處的環境和結合能不同於一般內部原子，具有高度的不飽和性質與化學活性。當材料到達奈米級尺寸時，暴露於表層的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加。隨著奈米粒子尺寸的減小此比例會劇增，若以球型的奈米粒子為例，假設半徑為 r ，所含的原子總數為 n ，那麼兩者具有下列的關係：

$$r^3 = r_0^3 \times n \quad (r_0: \text{組成單元原子半徑})$$

奈米粒子的表面積 $A = 4\pi r^2$ 代入上式可得 $A = 4\pi r_0^2 n^{2/3}$ 。奈米粒子的表面原子數(n_s)可以用奈米粒子的表面積(A)除以單一原子的表面積(πr_0^2)做約略估計：

$$n_s = A / \pi r_0^2 = 4 n^{2/3}$$

則表面原子數佔總原子數的比率，便可以經由上述之列式來計算

$$P = n_s / n = 4 / n^{1/3} \sim 1/r$$

由上式可知，隨著奈米粒子粒徑的減小，其表面原子數迅速增加，Table1-1^[9]。

一般巨觀材料可以忽略表面效應，但是當粒徑達到 100 Å 以下時，其表面原子數隨之大幅增加，此時，表面積及表面能亦增加^[10]而導致活性提高，Table1-2^[11]、Table1-3^[11]。

Diameter of the nanoparticles(nm)	Gold(Au)	
	The number of the atoms in nanoparticles	The ratio of the surface atoms
1	30	99
2	250	64
5	4000	25
10	30000	13
20	250000	6

Table 1-1 奈米粒子中所含原子數及表面原子所佔比例與粒徑的關係^[9]

Size	The number of the nanoparticles/1g	The number of the atoms/a nanoparticle	Surface area(cm ²)	Surface energy(erg)	Surface energy/volume energy(%)
5nm	5.69×10^{19}	1.06×10^4	8.54×10^7	1.88×10^{11}	5.51
10nm	7.12×10^{18}	8.46×10^4	4.27×10^7	9.4×10^{10}	2.75
100nm	7.12×10^{15}	8.46×10^7	4.27×10^6	9.4×10^9	0.275
1 μ m	7.12×10^{12}	8.46×10^{10}	4.27×10^5	9.4×10^8	0.0275
100 μ m	7.12×10^9	8.46×10^{13}	4.27×10^4	9.4×10^7	0.00275

Table 1-2 粒子的表面能量比率^[11]

Diameter of the nanoparticles(nm)	Surface area(m ² /g)
10	90
5	180
2	450
1	900

Table 1-3 球體奈米粒子之比表面積與粒徑變化的對照^[11]

1-1-3 奈米粒子的性質－量子尺寸效應

當顆粒尺寸進入奈米級，每個粒子內包含的原子數目有限，許多現象與擁有大量原子的一般粒子不同。在能帶理論中，金屬材料的電子能階於費米能階(Fermi level，於絕對零度時電子占據的最高能階)附近是連續性分佈的能帶，但久保理論指出：當金屬材料為奈米粒子時，費米能階附近的電子能階，會由連續狀態變為不連續的獨立能階。久保理論是由日本東京大學久保(Ryogo Kubo)教授於 60 年代時所提出，說明相鄰電子能階間距 δ 與奈米金屬粒子直徑 d 的關係，如下式所示：

$$\delta = (4 E_F) / (3 N) \sim 1/d^3$$

式中 E_F 為費米能階， N 為粒子中的總導電電子數。從上式中可看出隨著粒徑的減小，能階間距會增大，電子移動困難，電阻率增大，從而使能隙變寬，金屬導體將變為絕緣體。

1-1-4 奈米粒子的性質－交互作用力

雖然表面效應及量子尺寸效應的特有現象大幅影響粒子的特性，粒子間的交互作用也會對粒子的特性有所影響。由於奈米粒子的表面與內部距離極短，粒子內層原子與外層原子會互相影響，除此之外，粒子間的交互作用不僅發生在表面，更擴及至粒子的內部^[12]。

1-1-5 金屬奈米粒子的製備方法

金屬奈米粒子的製備方法^[13]，可以約略分為三大類^[14]，第一類為利用

高能量雷射不斷射擊，將大塊的塊材打成奈米尺寸大小之粒子，一般稱為雷射消融法(laser ablation method)；第二類為將金屬藉由各種原子化法氣化成氣態原子，再控制其冷凝過程使其聚集成奈米尺度大小之固態粒子，一般稱為金屬氣相合成法(metal vapor synthesis method)；第三類為將各種溶液系統中之其他氧化態之金屬離子，利用化學方法還原成奈米尺度大小之零價金屬粒子，一般稱為化學還原法(chemical reduction method)。

金屬奈米粒子的相關製備方法：

1. 雷射消融法(laser ablation method)

在傳統氣體團簇研究中，雷射消融法即為一極利於形成氣體分子團簇之方法，唯若欲形成大量之固態金屬奈米顆粒，只在氣相中進行，實不利其生成。故對金屬奈米顆粒的製備而言^[15-17]，多半係將雷射聚焦射入含有金屬塊材之各式溶液中，利用雷射光之高能量消融金屬，並藉由溶液所提供之低溫環境及穩定劑(stabilizing reagent)使所生成之奈米金屬粒子得以均勻分散於溶液中，並免於進一步發生融合(coalescence)。

2. 金屬氣相合成法(metal vapor synthesis method)

此方法主要為利用氣態金屬原子本身容易形成聚集，藉由其他氣體之引導，將其導入低溫之環境，使其成核長晶並控制其大小在奈米尺度內。此法最早為 Roginski 與 Schalnikoff 於 1927 年所發表^[14]，將鎘、鉛或鉈加熱蒸發後，與苯或甲苯(有機稀釋劑)蒸氣在液態空氣所冷卻之冷卻棒上共凝聚

(cocondensation)，在藉由加熱分離之程序，獲得此金屬之膠體懸浮液。

若將氣體沈積於一略溶之液滴(奈米大小)，則發展出 VLS 法，使氣態金屬在沈積時具有特定之位向，進而控制粒子之大小或形態，通常可長出一維棒狀之奈米金屬。蒸氣液體生長法(Vapor Liquid Solid Growth)，它是利用一種催化劑的奈米顆粒而引發反應物吸附、溶解、過飽和而長成一維奈米線，在足夠高的溫度下，催化的奈米顆粒為液態，當氣體於催化劑上分解而生成某金屬，而該金屬溶於催化劑，達到過飽和析出而成金屬奈米線，該線的尺寸取決於催化粒子的大小。在 VLS 裡，催化的奈米粒子是液體(高溫下)，但是催化劑也可以是固體的奈米顆粒，它同樣也可以控制奈米線的成長。史丹福大學的戴教授(Dai, H.)發展出一個可以控制直徑的方法合成單層奈米碳管^[18]，他們利用一種可加鐵的去鐵蛋白質(Apoferritin)去形成含鐵內核，其尺寸是可以控制的，經氧化後得到 1-5nm(可選擇控制的)的 Fe_2O_3 顆粒，然後以甲烷為碳源於 900 °C 環境下，在奈米大小的 Fe_2O_3 表面分解，所形成的碳原子遂沿 Fe_2O_3 顆粒表面生長，成為單層奈米碳管。他們發現所選擇的 Fe_2O_3 顆粒尺寸可決定所生成奈米碳管的直徑大小。

3. 化學還原法(chemical reduction method)

化學還原法，簡單而言，即為將各種具有保護基或不具有保護基的溶液中之各種氧化態的金屬離子，藉由還原劑或電化學系統，在自由空間(free space)或侷限空間(confined space)中還原成零價(zerovalent)。

1-2 雙塊式高分子(Diblock Copolymer)

1-2-1 自組裝塊式高分子(self-assembled block copolymers)

所謂分子自聚合組裝，係指分子間自然形成特殊且穩定之構型的現象，通常此一現象較常發現於高分子聚合物上。自組裝塊式高分子為在一高分子材料當中，同時具有兩種以上不同特性之鏈段，且利用「物以類聚」大自然定律為趨動力，而在整體材料內部產生具規則週期性微小的相分離(micro-phase separation)結構^[19-23]，此一微小奈米結構之尺寸可於十至數百奈米之間，且可形成大面積具方向性並規則排列之週期性微小相分離結構。

目前普遍之塊式高分子材料，係指在一高分子系統中，每一個長鏈高分子不再是由單一重複之單體所組成，而是由不同單體組成之長鏈串接而成，主要可以分為雙塊式(diblock)、三塊式(triblock)、多塊式(multiblock)、星狀(starblock)、支狀(graft)塊式高分子等，如Fig. 1-3。最簡單之塊式高分子為雙塊式高分子，僅僅是由兩種單體所組成。雙塊式高分子中自聚合現象通常是說當系統在高溫時，兩種不同單體(稱之為A與B)可互相混合而形成一均勻材料，熱力學上之解釋是此時系統之entropy克服了A與B分子間之排斥作用。當系統溫度降低時，entropy之作用減少，A與B之排斥使系統產生相分離，也就是說系統會產生由A與由B組成之兩個不同之相，由於A與B鏈是被共價鏈接在一起，只有微相分離能形成。

雙塊式高分子之形貌可劃分為稀溶液(dilute solution)、液向性相

(lyotropic phase)、塊狀(bulk phase)等三種，會因極性、相容度、組成與比例、分子量、溫度等不同，導致兩體積分率之差異而自身組織形成週期性微相分離結構，形成微胞(micelle)、長桿(cylindrical micelle)、囊狀(vesicle)、層狀(lamellar)、面心(fcc-packed sphere)、體心(bcc-packed sphere)、圓柱狀六方最密堆積(hexagonally packed cylinder)、螺旋(gyroid)等週期性微相分離結構^[24]，如Fig. 1-4。以poly(styrene-*block*-isoprene)(PS-*b*-PI)為例，藉由改變N(degree of polymerization)、 f_{pi} (PI之體積分率)、溫度($\chi \sim 1/T$)等，可控制其微相分離之結構，如Fig. 1-5^[25-26]。此類塊式高分子微結構鑑定即是利用小角度X光散射(SAXS)、小角度中子散射(SANS)等推測週期間距與結構，並搭配穿透式電子顯微鏡(TEM)分析材料內部微細結構投影而推測得知。此週期性微相分離結構可被應用於特殊光學性質材料，如光子晶體，或在奈米半導體粒子形成特殊結構排列時扮演模版的角色，以操縱其排列結構。

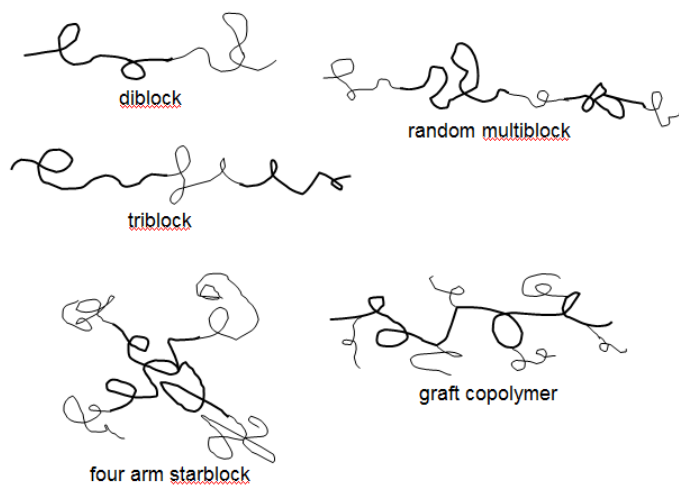


Fig. 1-3：不同種類之塊式高分子材料

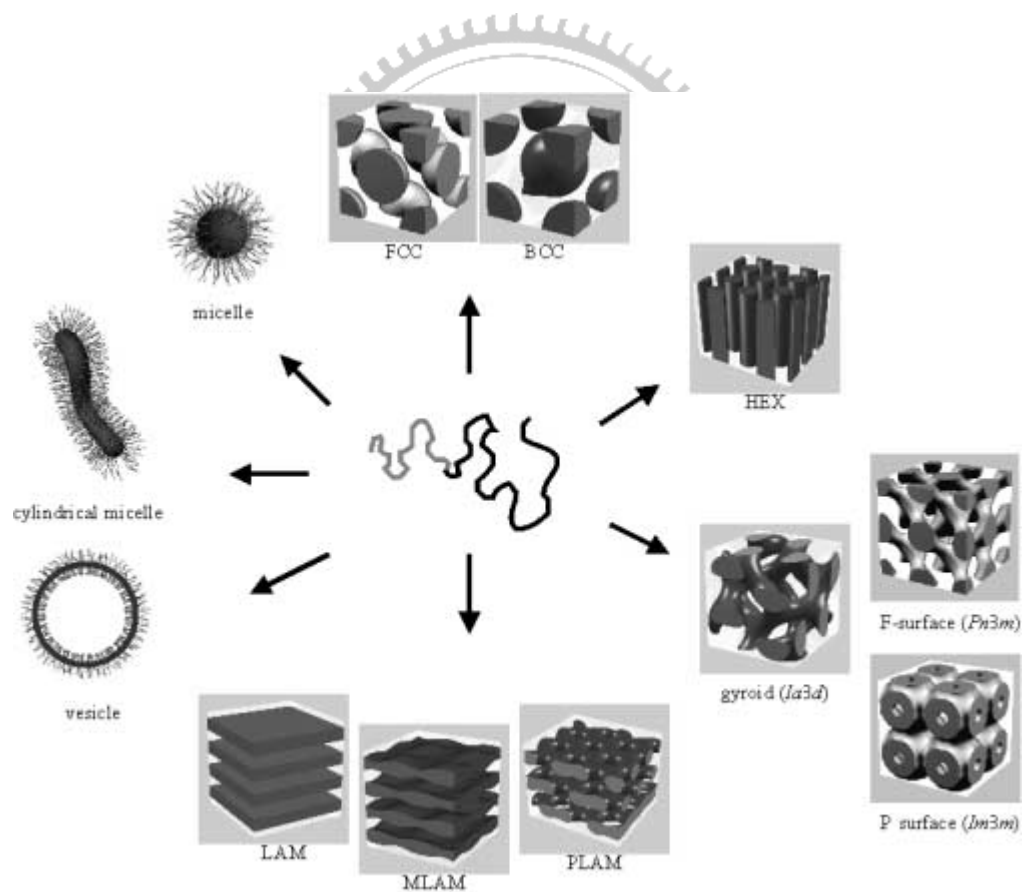


Fig. 1-4：塊式高分子材料形成不同週期性微相分離結構^[24]

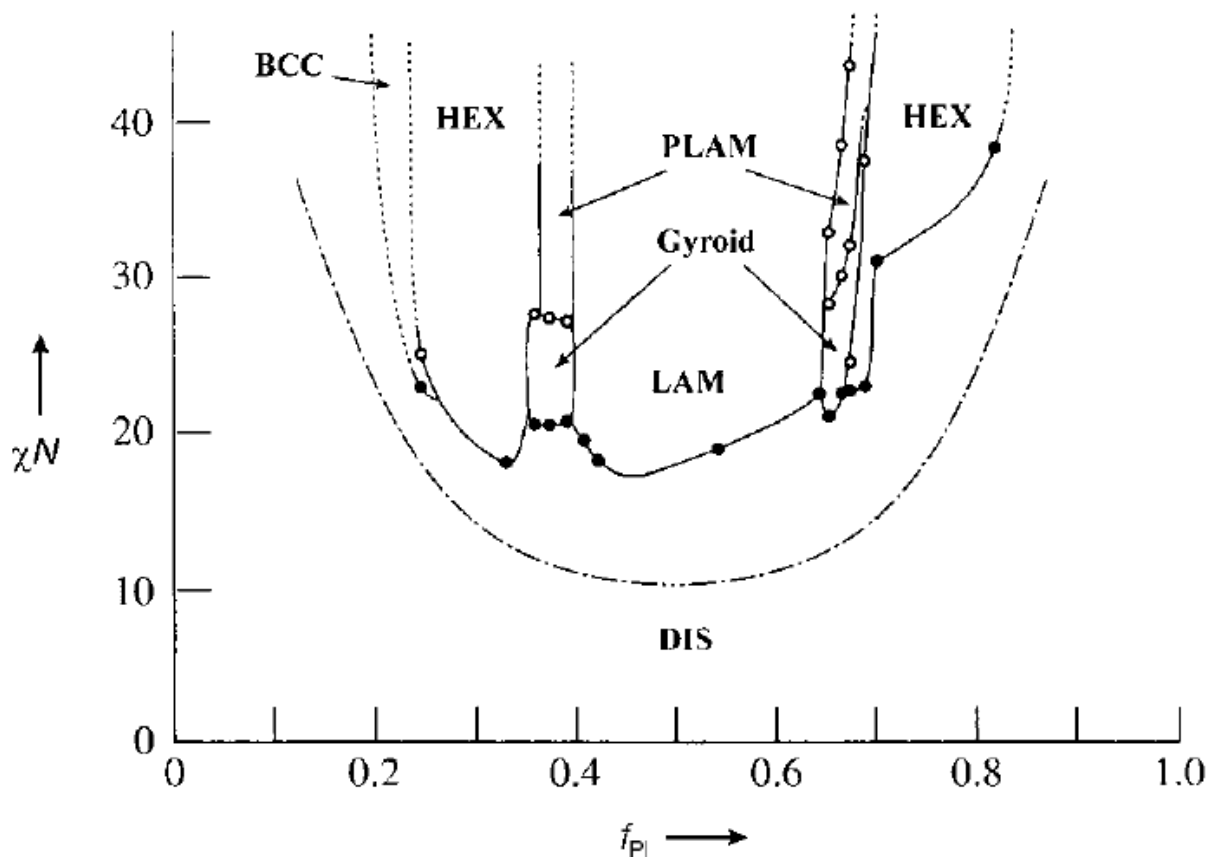


Fig. 1-5：經實驗結果得出PS-*b*-PI微相分離之相圖^[25-26]

1-2-2 雙塊式高分子在稀溶液中之相行為

當雙塊式高分子在選擇性的溶劑中形成稀溶液時，會因對其中一鏈段溶解度較好而較易展開，而另一鏈段會因為溶解度較差而捲曲，形成微胞 (micelle)、長桿 (cylindrical micelle)、囊狀 (vesicle) 之溶液，Fig. 1-6 為微胞之示意圖，A 高分子不溶於溶劑而形成 core，B 高分子溶於溶劑而形成 corona 包覆於 core 外圍。藉由此特性，可以將原本特性不同且不相容的兩種材料以微胞的形式形成在微米甚至奈米尺度的均勻分散，而使此種新材料同時具有兩種材料的特性。

若在固定的溫度下，雙塊式高分子在選擇性溶劑中的濃度達到一定程度以上時，因雙塊式高分子在溶液中密度增加，造成微胞的形成，我們稱此濃度為臨界微胞濃度(critical micelle concentration)。當雙塊式高分子在溶液的濃度升到另一程度以上時，微胞間會產生堆疊而形成膠態，此臨界濃度稱為臨界膠體化濃度(critical gel concentration)。若雙塊式高分子在一固定濃度的溶液中，微胞現象亦會藉著升降溫度而發生，此溫度稱為臨界微胞溫度(critical micelle temperature)，此溫度取決於此雙塊式高分子微胞形成的吸放熱現象。

微胞之尺寸大小與高分子長度有關，Fig. 1-7為聚集數 Z (微胞中含有之塊式高分子數目)與聚合度 N_A 之關係圖^[27]，其實驗結果之公式如下：

$$Z = Z_0 N_A^\alpha N_B^\beta$$

式中 $\alpha=2$ ， $\beta=0.8$ ， Z_0 與不溶之A高分子和溶劑所混合之enthalpy有關，所以聚集數 Z 及微胞尺寸可藉由改變聚合度來控制。當可溶之B高分子體積分率及分子量較大時會形成微胞結構，如Fig. 1-8(a) spherical micelles(PS-*b*-PI/DMF)^[28]，若可溶之B高分子體積分率及分子量較小時，會形成長桿或囊狀，如Fig. 1-8(b) cylindrical micelles(PB-*b*-PEO/water)^[29]、Fig. 1-8(c) vesicles (P2VP-*b*-PEO /water)^[30]。

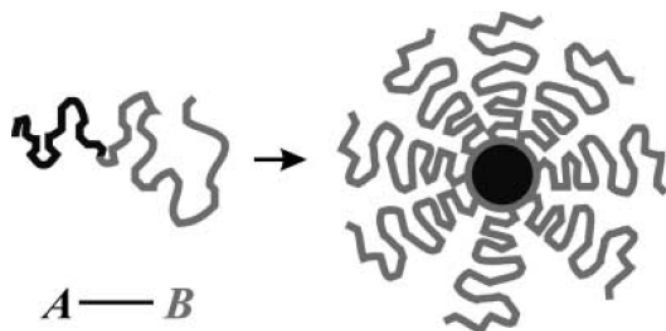


Fig. 1-6：微胞之示意圖

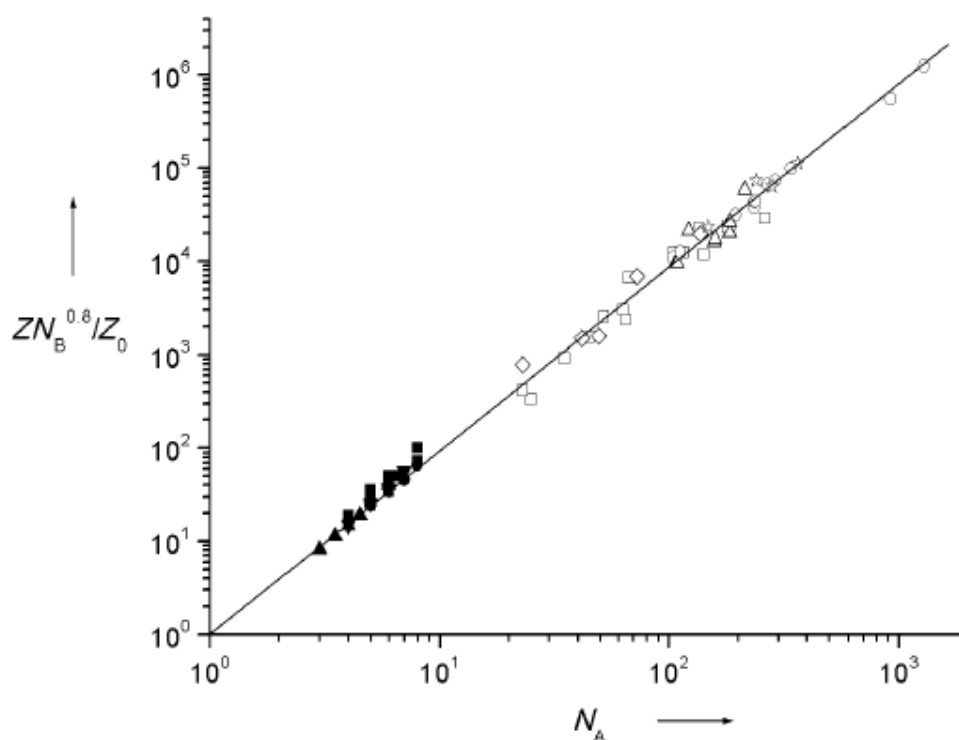


Fig. 1-7：聚集數 Z (微胞中含有之塊式高分子數目)與聚合度 N_A 之關係圖^[27]

○, □：diblock copolymers (PS-P4VP, PS-PMAC), △：triblock copolymers (PMAC-PS-PMAC), ▽：graft copolymers (PSMSA-g-PEO), ☆：heteroarm star polymers (PS-P2VP), ◇：heteroarm star polymers (PS-PAAC), ●：nonionic surfactants (C_xE_y), ■：cationic surfactants ($RNMe_3Br$), ▲, ▼：anionic surfactants ($ROSO_3Na$, RSO_3Na)

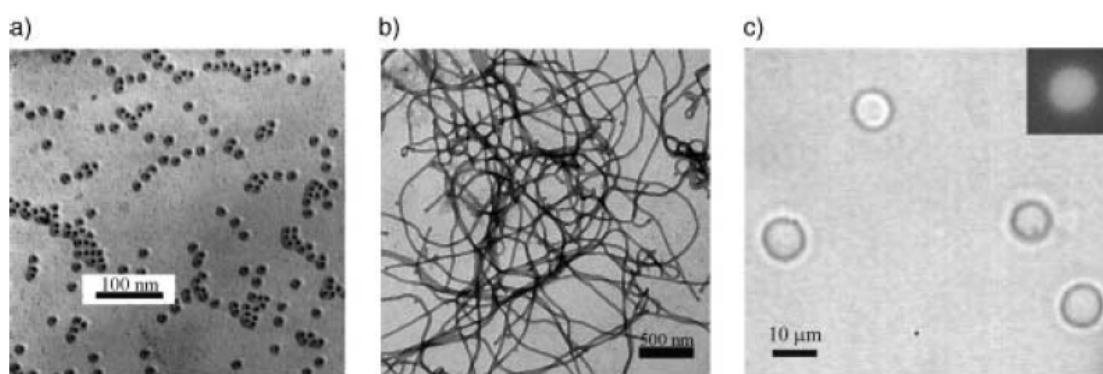


Fig. 1-8：三種自組裝塊式高分子之TEM圖：(a)spherical micelles(PS-*b*-PI/DMF)^[28]，(b)cylindrical micelles(PB-*b*-PEO/water)^[29]，(c)vesicles(P2VP-*b*-PEO /water)^[30]

1-2-3 雙塊式高分子之液向性相(lyotropic phase)

高濃度之塊式高分子會形成液晶相(lyotropic liquid crystalline)，其穩定度範圍取決於溫度。例如 poly(ethylene oxide)(PEO)會溶於水相中，增加溫度會使其溶解度變小，進而導致其相轉變成非有序相。poly(butadiene-*b*-ethylene oxid)(PB-*b*-PEO)溶於水中，形成液晶相之 hexagonal、lamellar、superlattice 結構^{[29][31]}，如 Fig. 1-9(a)(b)(c)，黑色部分為疏水性之 PB。

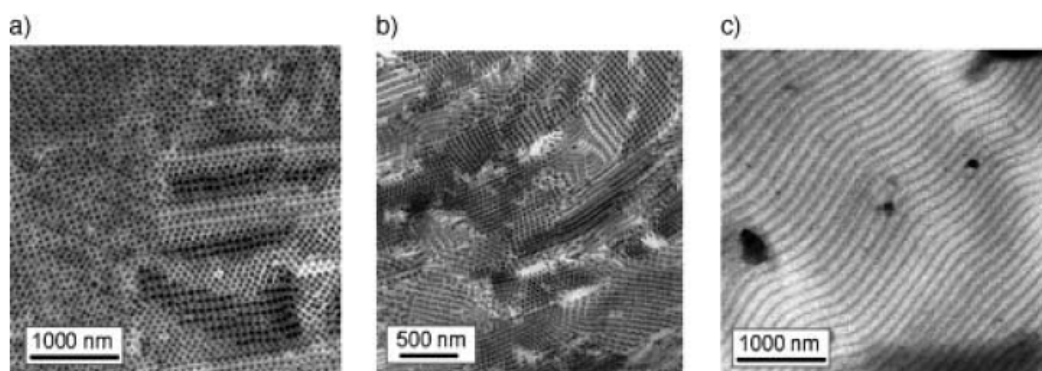


Fig. 1-9：PB-*b*-PEO 形成液晶相(a) hexagonal (b) lamellar (c) superlattice 之結構^{[29][31]}

1-2-4 雙塊式高分子之固相(bulk phase)

微相分離之雙塊式高分子在固相中，會形成層狀(lamellar)、面心(fcc-packed sphere)、體心(bcc-packed sphere)、圓柱狀六方最密堆積(hexagonally packed cylinder)、螺旋(gyroid)等，其形貌與高分子長度有關，例如 AB 高分子有相同長度，會形成層狀結構；當兩高分子長度有相當差異時，有一相可能會形成球狀面心(fcc-packed sphere)或是圓柱狀六方最密堆積(hexagonally packed cylinder) 等結構。

1-2-5 雙塊式高分子在薄膜之相行為與其應用

塊式高分子在薄膜的型態亦具有自身組織成規則奈米結構的能力，使得塊式高分子薄膜增加了學術探討上與工業應用上的潛力。利用外加驅動力(driving force)來促使塊式高分子薄膜達到大面積化與方向性(orientation)。一般來說，常用的驅動力方式有外加電場(electric field)^[32]、側向力誘導(shear force induced)^[33]、結晶方向誘導(crystallization induced)^[34]與基材限制方向性誘導(substrate-confined)^[35]等方式，目標皆在於利用外來驅動力使層狀、柱狀或球狀等薄膜具有一定的方向性以增加其應用價值。

一般塊式高分子薄膜最常使用的分析方式是利用原子力顯微鏡縱向解析度極高的特性與掃描式電子顯微鏡來觀察高分子薄膜表面、截面形貌與奈米微結構。穿透式電子顯微鏡則用於觀察薄膜材料微觀奈米結構與加入添加物時之分散特性。另外，X光反射實驗也常用於觀測薄膜材料的週期規

則特性。

1-3 奈米粒子與雙塊式高分子

奈米粒子近年來在尺寸性質、磁性、光電性、化學性質等有著突飛猛進的發展，其中一極為重要的應用就是與塊式高分子做結合，並能讓兩者之間保持穩定性及協調一致性，例如可以將原本特性不同且不相容的兩種奈米粒子以微胞的形式形成在微米甚至奈米尺度的均勻分散，而使此種新材料同時具有兩種材料的特性。將金屬奈米粒子和雙塊式高分子做結合，合成方法主要分為兩類：In-situ 法及 Ex-situ 法，在第 2-2 章節會有較詳盡之介紹。

Fig. 1-10 (a)^[36]說明奈米粒子混入雙塊式高分子中，AB 兩高分子因分子量及體積分率等不同而產生微相分離，形成不同之結構，且整體排列有一定之規則。Thompson et al.^[37]利用 density functional theory (DFT)來說明奈米粒子在雙塊式高分子中之排列，若是奈米粒子傾向於進入 A 高分子中，則較大的奈米粒子會排列在 A 高分子所形成相之中間，較小的奈米粒子會排列在靠近 A-B 高分子界面之區域，如 Fig. 1-10 (b)^[36]。這些性質不僅與雙塊式高分子結構有關，也與奈米粒子本身的尺寸大小及體積比等有著密切的關係。

利用塊式高分子薄膜微相分離的特性，將自組裝塊式高分子/奈米粒子複合材料經過塗佈後，製備成奈米級薄膜，形成奈米粒子陣列排列在二維

平面上，增加其在產業上之應用性。

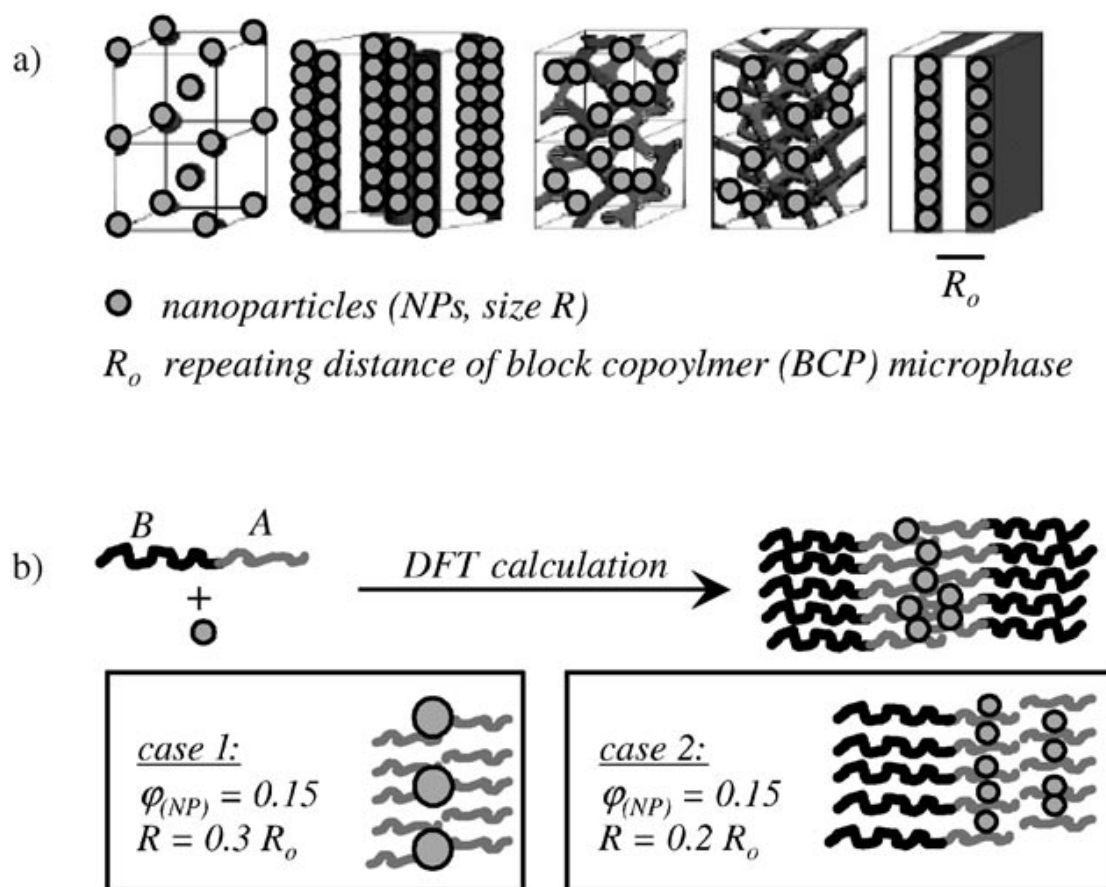


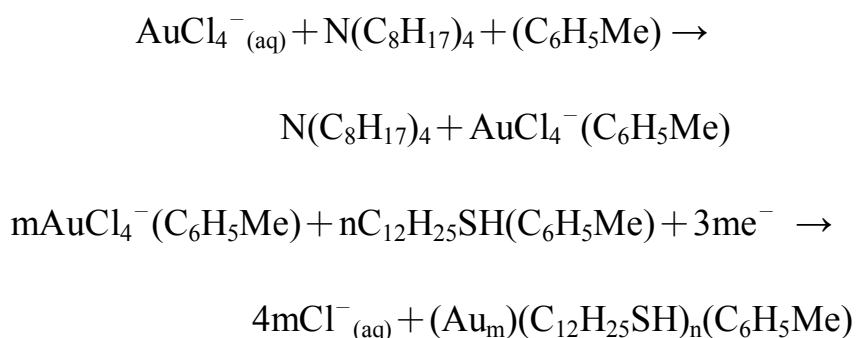
Fig. 1-10 : (a) 奈米粒子混入自聚合之雙塊式高分子形成不同結構。
 (b) 利用 Density functional theory (DFT) 計算較大之奈米粒子及較小的奈米粒子對於雙塊式高分子之排列。較大的奈米粒子會在 A phase 之中間，較小的奈米粒子會排列在靠近 A-B 界面的區域。^[36]

第二章 文獻回顧及實驗動機

2-1 金屬膠體奈米粒子(Metal Colloidal Nanoparticles)

金屬奈米顆粒因為量子化效應，展現出不同於已往金屬塊材之光學、電磁與化學性質等特性，這些性質可以經由控制顆粒形狀、顆粒大小、與顆粒間隔之距離等來調控與發展。所謂膠體(colloidal)，係指奈米顆粒溶於溶劑中且溶液為可透光，這類奈米顆粒稱為金屬膠體奈米粒子。

1994 年，Brust et al. ^[38]運用兩相法(toluene/water)製備出粒徑分布在 1 ~4 nm 之金膠體奈米粒子(dodecanethiol protected Au nanoparticles, DT-Au NPs)，由於這個方法是第一個提出可以提供熱力學穩定之簡單化學合成法，且於空氣中相當穩定。利用此方法製備之金奈米粒子可以溶解於一般的有機溶劑，且由於 S 與 Au 之間強烈的鍵結，使金奈米粒子不易聚集(aggregation)和分解(decomposition)，其化學反應式如下：



利用Brust-Schiffrin兩相合成方法，金奈米粒子的尺寸範圍被限制在1~4 nm，且尺寸分布較廣，另外，基於控制尺寸分布要在極窄的範圍之內，

其可藉由ligand的轉換^[39]、熱處理^[40-43]等方法，改善Brust-Schiffrin法合成之奈米粒子在尺寸分布上較廣之缺點。

總合以上通述，Brust-Schiffrin兩相法有以下優點：藉由調控金屬前驅物和ligand之比例來控制奈米顆粒尺寸及分布^[44]、純化步驟簡單、可使用不同官能基等。缺點則是奈米粒子之還原過程只發生於兩相之界面，造成還原時不均勻，其二是需添加界面活性劑(surfactant)或相轉換劑(phase-transfer reagent)，利用其一端展現親水或親油的特性，另一端以共價鍵或離子鍵結與奈米粒子相連接，這對奈米粒子之合成產生極大的影響：界面活性劑會影響還原的過程，因ligand無法完全置換界面活性劑^[45]而造成capping ligand的限制，會形成不規則環狀及鏈狀^[46-47]，且極難被去除及純化，如Fig. 2-1、Fig. 2-2、Fig. 2-3。

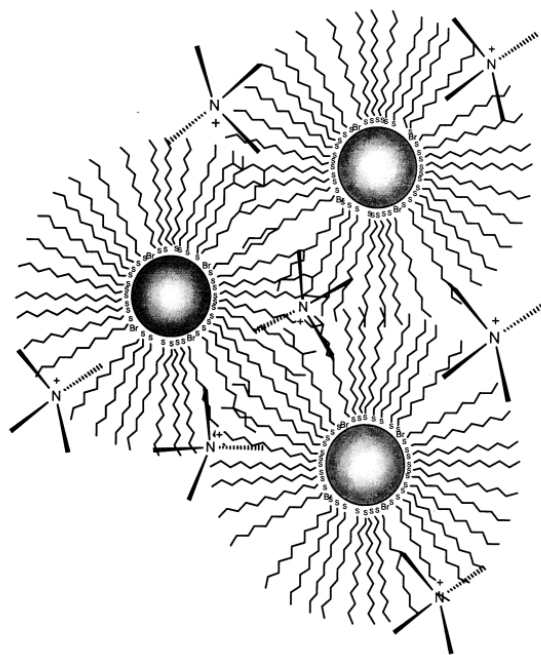


Fig. 2-1：界面活性劑TOABr對奈米粒子之影響^[45]

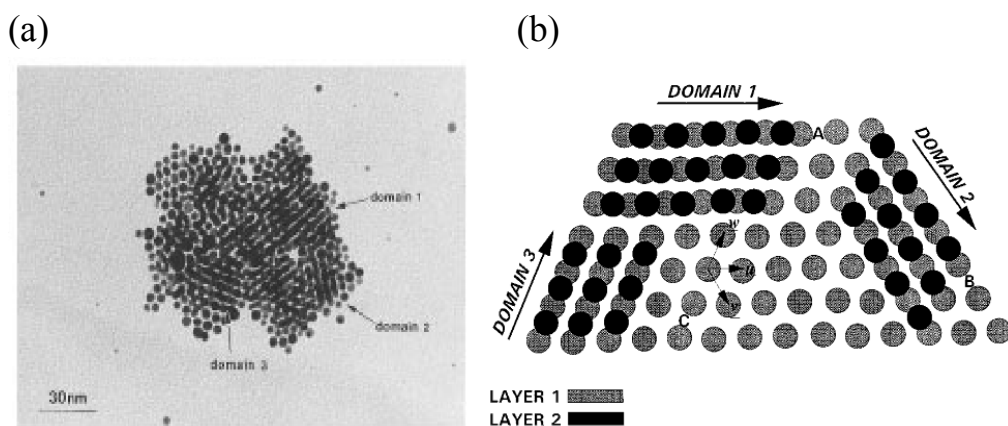


Fig. 2-2 : (a) TEM圖顯示Au cluster排列成直鏈狀之雙層結構，(b)示意圖表示三個區域皆形成直鏈狀排列之雙層結構。^[46]

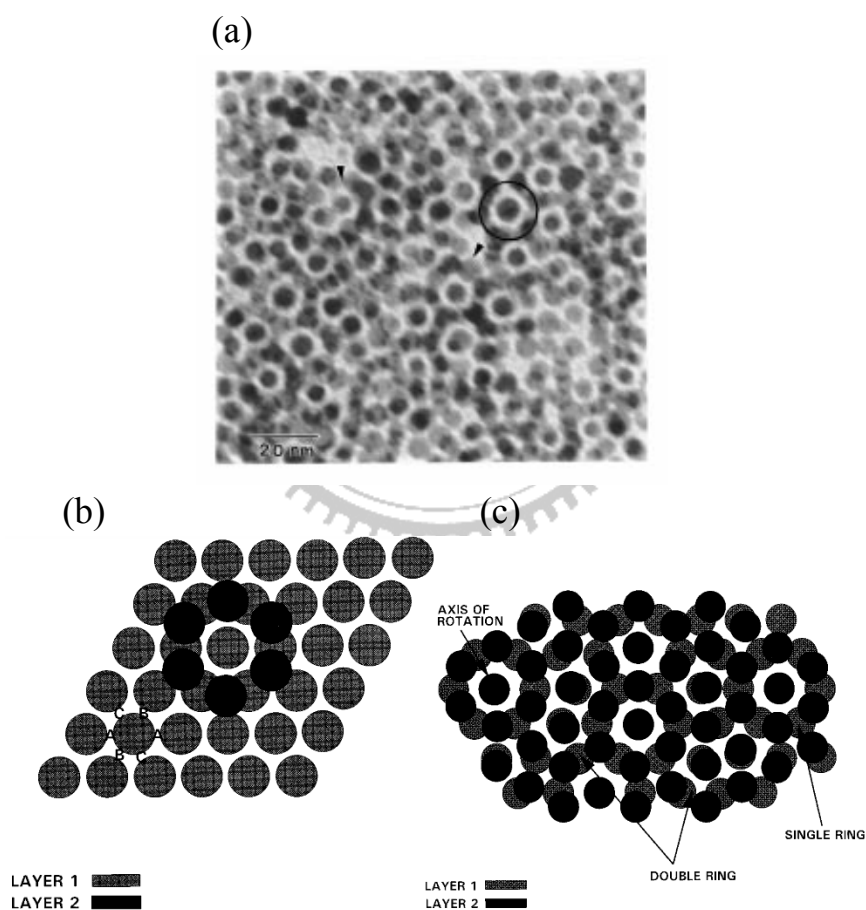


Fig. 2-3 : (a) TEM圖顯示Au cluster排列成環狀之雙層結構，(b)示意圖說明環狀結構之形成，是由ABCABC結構所組成，(c)單環結構和雙環結構之形成。^[46]

繼兩相法之後，一相法也隨之出現。在1995年，Brust et al.^[48]就用Au的前驅物HAuCl₄及4-mercaptophenol合成水溶性的金奈米粒子，其粒徑分布範圍極廣，約在2.4~7.6 nm之間(平均粒徑為5 nm)。1998年，S. Y. Kang及K. Kim利用一相(ethanol)及兩相法(toluene/water)來還原銀膠體奈米粒子(dodecanethiol protected Ag nanoparticles)，並對兩者在尺寸大小及分布上做一個比較^[49]，如Fig. 2-4，其研究結果指出：由於一相法不同於兩相法，無需添加界面活性劑，所合成之銀奈米粒子較兩相法有更好的均質化分布(homogeneously distributed)。

1999年，C. K. Yee et al.^[50]使用tetrahydrofuran(THF)當作一相法之溶劑，製作出硫醇官能基之金(Au)、鈀(Palladium)、銥(Iridium)等奈米粒子，前兩者之平均粒徑分別為4 nm及2.25 nm，後者的粒徑分布較廣，在2.25~4.25 nm之間，且三者內部皆以fcc結構堆疊而成。由於一相法無兩相法之缺點且兼顧了兩相法之優點，不須擔心界面活性劑對於奈米粒子的影響且一樣可以控制奈米粒子尺寸在一極窄的範圍內，顯示一相法已漸漸成為主流。

2002年，A. G. Kanaras et al.^[51]合成水溶性之金奈米粒子(粒徑為4~8 nm)，他們所使用的長碳鏈ligand其中一端是S，會與Au形成共價鍵結，另一端則為OH，使奈米粒子能溶於水中，並期望可以應用於生物分析之領域。2004年，M. P. Rowe et al.^[52]利用THF及幾種不同的硫醇官能基合成金奈米粒子，並與Brust-Schiffrin兩相法做一個比較，如Fig. 2-5，兩相法因殘留的

界面活性劑(TOABr)導致奈米粒子發生許多聚集的現象。2005年，M. Schulz-Dobrick et al.^[53]一樣利用一相法合成金奈米粒子，無須添加相轉換劑便能有效控制奈米顆粒的尺寸大小及分布，其方法不僅快速，還可使用不同官能基之ligand (dodecanethiol、dodecylamine、2-(dimethylamino)ethanethiol hydrochloride)來覆蓋在金奈米粒子之外圍，如Fig. 2-6、Fig. 2-7。2005年，I. Hussain et al.^[54]利用alkyl thioether end-functionalized poly(methacrylic acid)高分子作為穩定劑合成顆粒大小低於5 nm之水溶性金奈米粒子，隨後置換其官能基為dodecanethiol而使其成為疏水性，發現置換官能基不影響金奈米粒子尺寸分布，並指出隨著高分子濃度增加，金奈米粒子之粒徑會減小，如Fig. 2-8。2009年，Y. Li et al.^[55]用一相法在水相及室溫下合成粒徑約1.7~3.5 nm的鉑(Platinum)奈米粒子，其P7A peptide之生物分子(biomolecular)被當作穩定劑來控制奈米顆粒的成核及成長，使得尺寸分布在非常小的範圍內，Fig. 2-9說明在不同還原時間下，鉑奈米粒子的粒徑會隨還原時間增加而增大，並有著極窄的尺寸分布。

一相法不須擔心界面活性劑對於奈米粒子之影響，且一樣可以控制奈米粒子尺寸在一極窄的範圍內，並藉由不同ligand包覆金屬奈米粒子，使其溶於有機溶液或水溶液中，這種種因素皆能擴大並優化奈米粒子之應用。

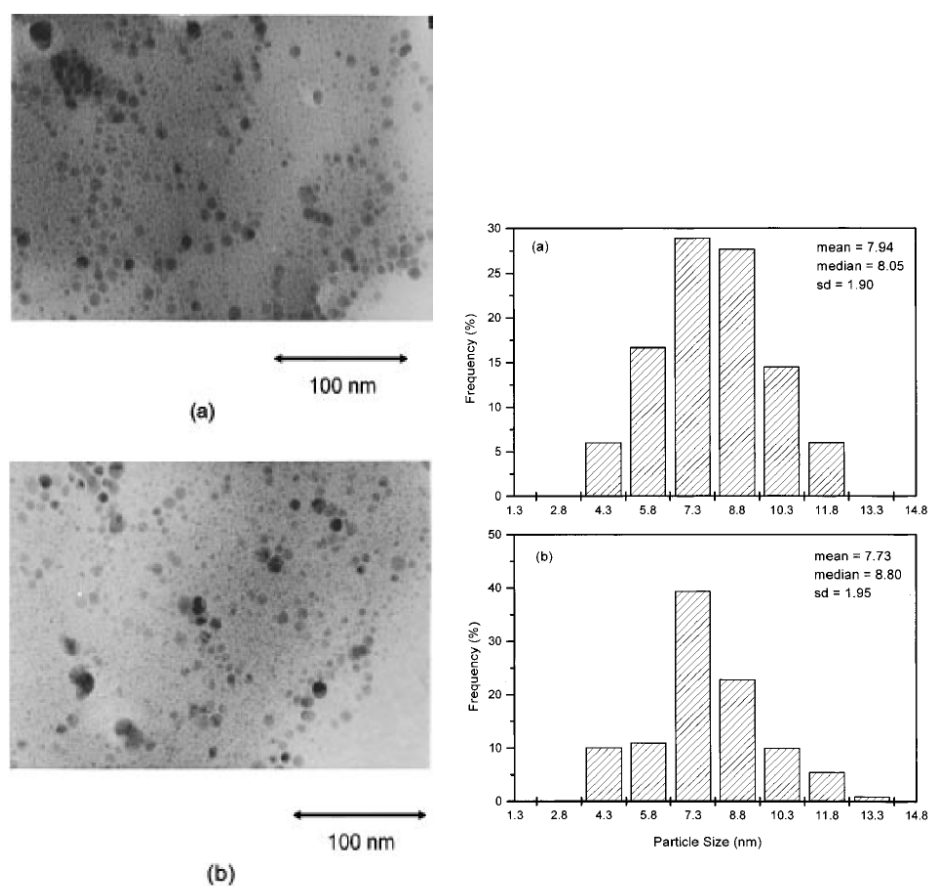


Fig. 2-4：計算 TEM 圖中銀奈米粒子之尺寸分布，分別使用 (a)一相法、(b)兩相法合成銀奈米粒子。[49]

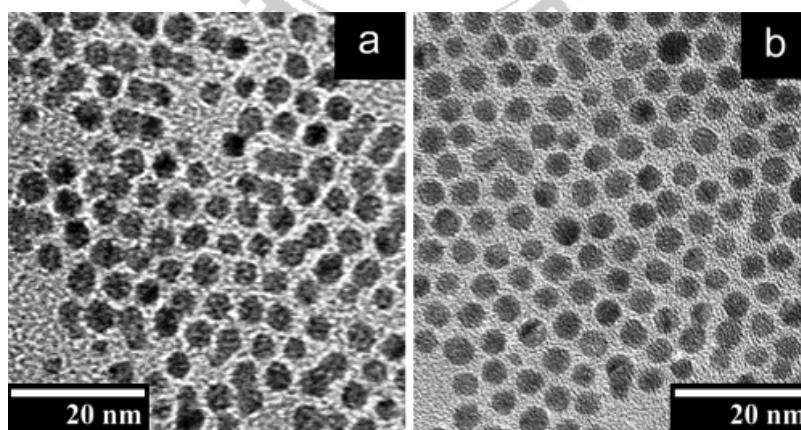


Fig. 2-5：利用 (a)兩相法、(b)一相法所合成之金奈米粒子 (octanethiol-capped Au NPs)之TEM圖，平均粒徑分別為 4.1 ± 0.8 nm及 4.3 ± 0.9 nm。[52]

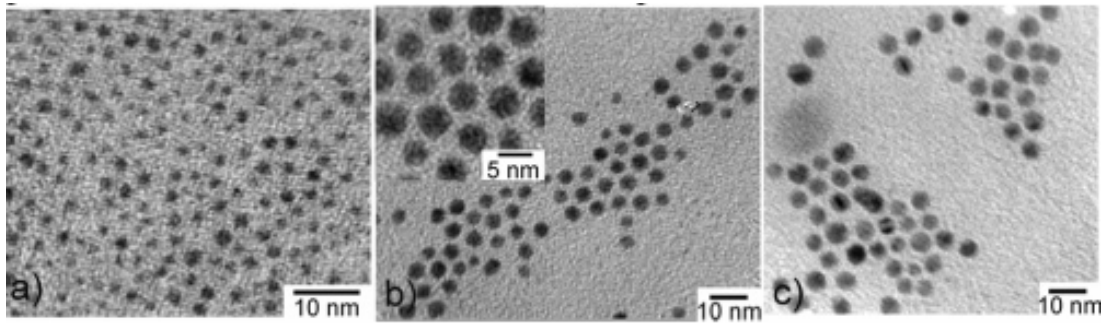


Fig. 2-6：利用不同還原劑量來還原金奈米粒子(dodecanethiol-capped Au NPs)，發現隨著還原劑量提高，平均粒徑會增加。TEM 圖顯示其平均粒徑：(a) 1.9 ± 0.4 nm，(b) 3.9 ± 0.7 nm，(c) 5.2 ± 0.7 nm。^[53]

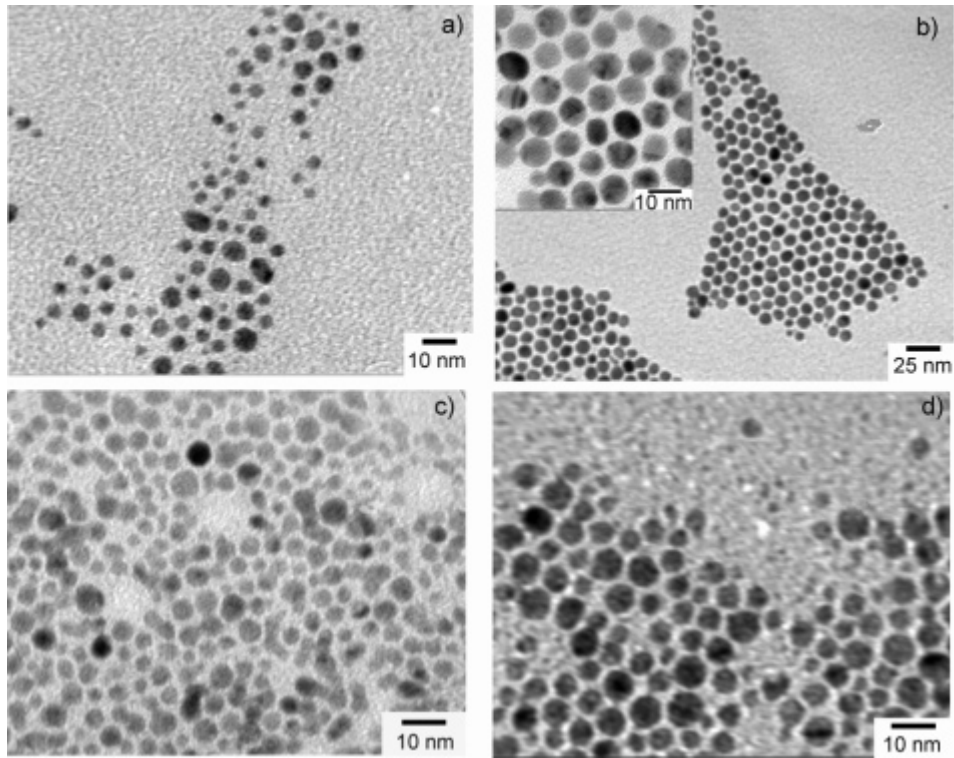


Fig. 2-7：dodecylamine-capped Au奈米粒子(a and b)及2-(dimethylamino)ethanethiol hydrochloride-capped Au 奈米粒子 (c and d)之TEM圖，其平均粒徑為 (a) 4.2 ± 1.1 nm (b) 8.9 ± 1.3 nm (c) 4.1 ± 1.2 nm (d) 5.3 ± 1.3 nm。^[53]

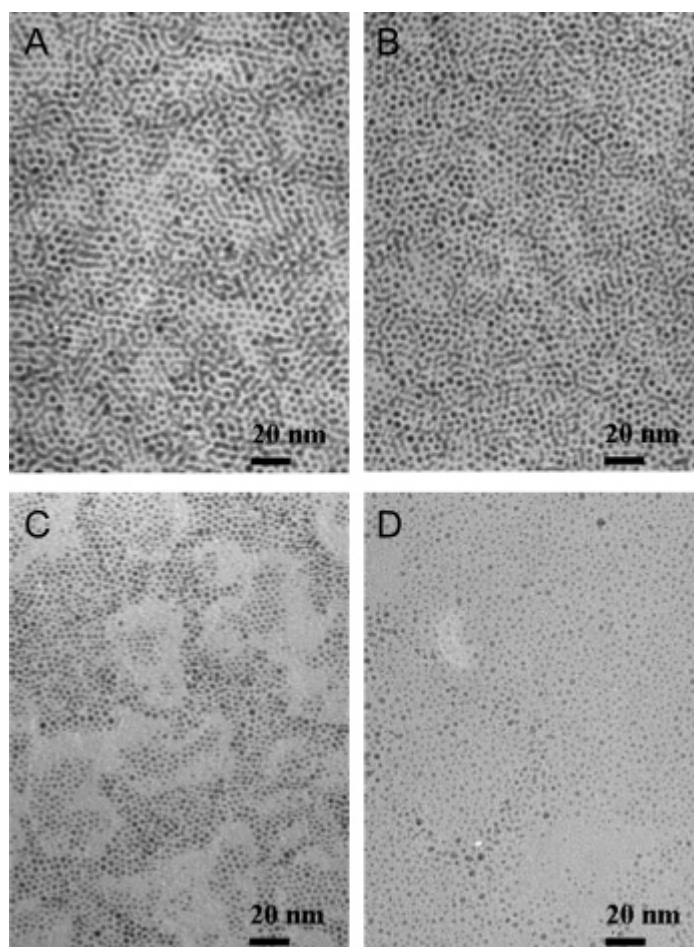


Fig. 2-8：不同濃度之poly(methacrylic acid)高分子作為穩定劑合成金奈米粒子，再置換其官能基為dodecanethiol，所得尺寸約為(A) 4.0 ± 0.1 (B) 3 ± 0.1 (C) 2 ± 0.2 (D) 1.5 ± 0.2 nm。^[54]

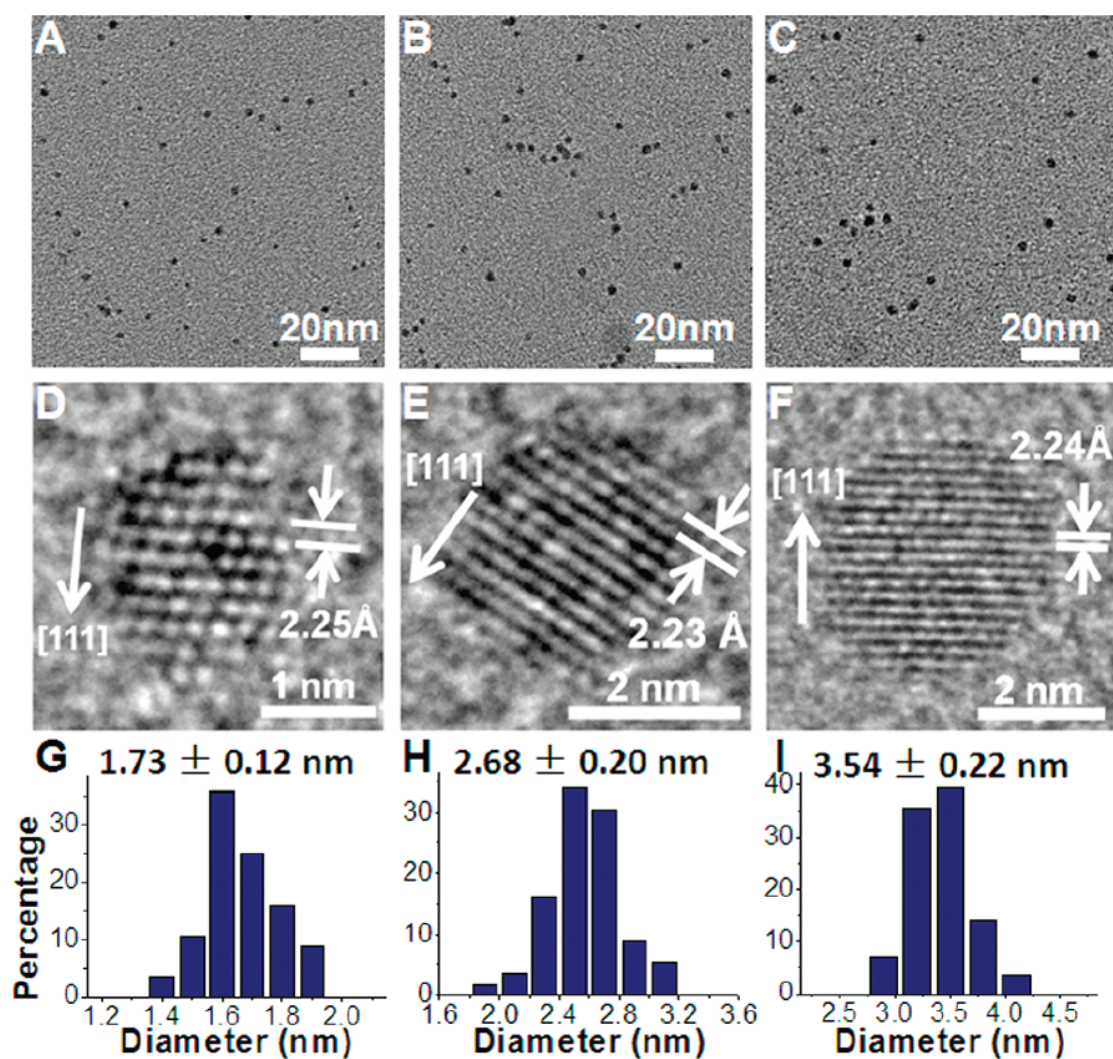


Fig. 2-9：在不同還原時間下合成鉑奈米粒子，(A~C)還原時間分別為 10 秒、60 秒、5 小時之 TEM 圖，(D~F)和(G~I)分別為高解析度下之 TEM 圖及粒徑分布。^[55]

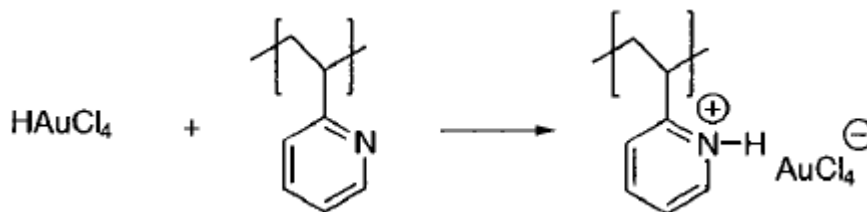
2-2 金屬奈米粒子及雙塊式高分子之結合

2-2-1 單金屬奈米粒子混入雙塊式高分子

將金屬奈米粒子混入雙塊式高分子中，方法主要分為兩大類：In-situ 法及 Ex-situ 法。In-situ 法為先將金屬奈米粒子之前驅物混入雙塊式高分子某一相中，最後使其還原成零價的奈米粒子；而 Ex-situ 法則是先將奈米粒子還原成零價，再將其混入雙塊式高分子中。總合上述，其分辨方法是以奈米粒子進入到雙塊式高分子中，是否已還原與否來辨別之。以下列舉有關金屬奈米粒子混入雙塊式高分子之部分文獻：

In-situ 法

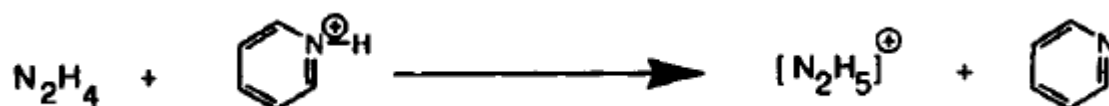
1996 年，J. P. Spatz et al.^[56]將金奈米粒子混入雙塊式高分子中，首先將 PS-*block*-P2VP 溶於 toluene 形成 micelle 結構，隨後加入金的前驅物 HAuCl_4 於 PS-*block*-P2VP 溶液中，由於 HAuCl_4 會使 P2VP 結構中之 pyridine units 產生質子化效應(protonation)^[57]，導致 HAuCl_4 傾向於進入 P2VP core，使得 AuCl_4^- 陰離子因電荷相吸而吸附於 pyridine units，反應如下：



最後再利用強還原劑 N_2H_4 還原 P2VP core 中之 HAuCl_4 形成 Au 奈米粒子 (in-situ 法)，如 Fig. 2-10(a)，其 Au 奈米粒子呈現 2D hexagonal 排列，顆粒尺寸為 9 nm，但其經兩天後，Au 奈米粒子之顆粒大小變為 13 nm，如 Fig.

2-10(b)(c)，這是由於兩個或三個 micelle 接觸在一起所導致，其示意圖如 Fig.

2-11。發生如此現象是因殘留過量的 N_2H_4 會使 pyridine units 質子化效應消失，反應如下：



且過量 N_2H_4 傾向選擇性溶於 P4VP core 中導致 micelle 擴大，造成兩個或三個 micelle 接觸在一起，最終達到動能及熱力學之平衡。他們也在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下 annealing 一小時使 Au 奈米粒子從小於 1.5 nm 長大到 4 nm ^[58]，如 Fig. 2-12、Fig. 2-13，且藉由改變不同參數(例如不同比例之前驅物、micelle 尺寸等)，使 Au 奈米粒子顆粒尺寸為 2.5 、 4 、 6 nm 等。2008 年，W. L. Leong et al. ^[59] 一樣將 HAuCl_4 加入到 PS-*block*-P4VP 之 micelle 溶液中，利用 N_2H_4 還原 P4VP 相中之 HAuCl_4 使其形成 Au 奈米粒子(粒徑約 $13 \pm 2\text{ nm}$)，如 Fig. 2-14，應用於非揮發有機記憶體(non-volatile organic memory)，並做一系列電性之研究。

2001 年，B. H. Sohn et al. ^[60] 使用層狀 PS-*block*-P4VP，並將金奈米粒子混入其中。首先將 PS-*block*-P4VP spin-coating 在基板上形成薄膜，並在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下 annealing 36 小時，隨後把薄膜浸入到 HAuCl_4 酒精溶液中， HAuCl_4 會因 pyridine 質子化而進入 P4VP 層，使用 DI water 洗淨之並再次浸入到 NaBH_4 水溶液中， HAuCl_4 會被還原成 Au 奈米粒子。前驅物及還原劑會從

PS 層擴散至 P4VP 層，是由於溶劑(酒精及水)只會在 P4VP 層中，且導致其膨脹^[61]。層狀結構如 Fig. 2-15(a)，黑色層為 P4VP 及 Au 奈米粒子(粒徑約 3 nm)，白色層為 PS，且 P4VP 層因極性關係傾相於附著在極性基板上，PS 層由於表面能較小而傾相於空氣界面，結構如 Fig. 2-15(b)。

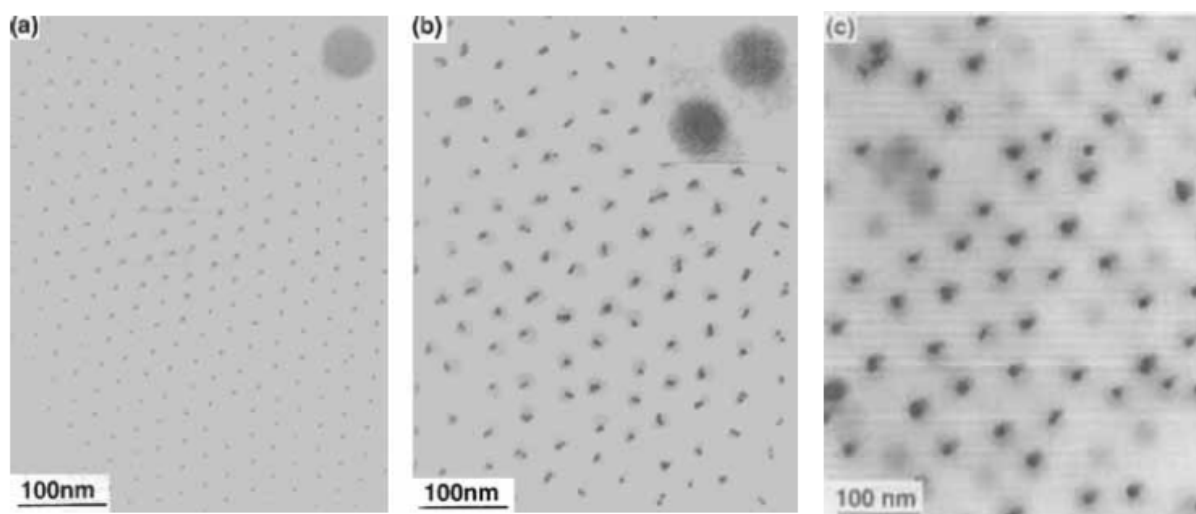


Fig. 2-10：TEM 圖為 HAuCl_4 在 P4VP core 中還原成 Au 奈米粒子：(a)還原開始一分鐘，(b) 30 分鐘，(c)兩天。^[56]

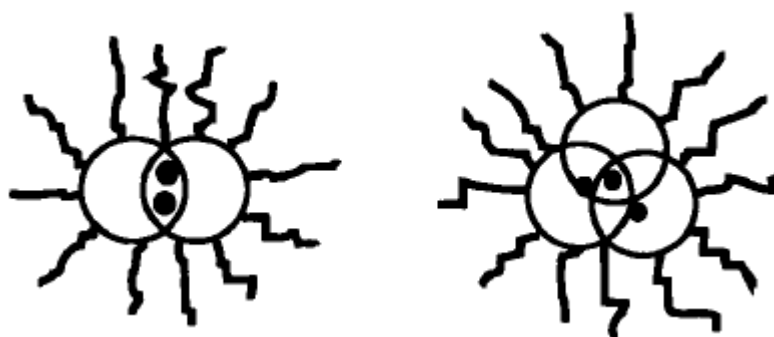


Fig. 2-11：兩個和三個 micelle 結合之示意圖^[56]

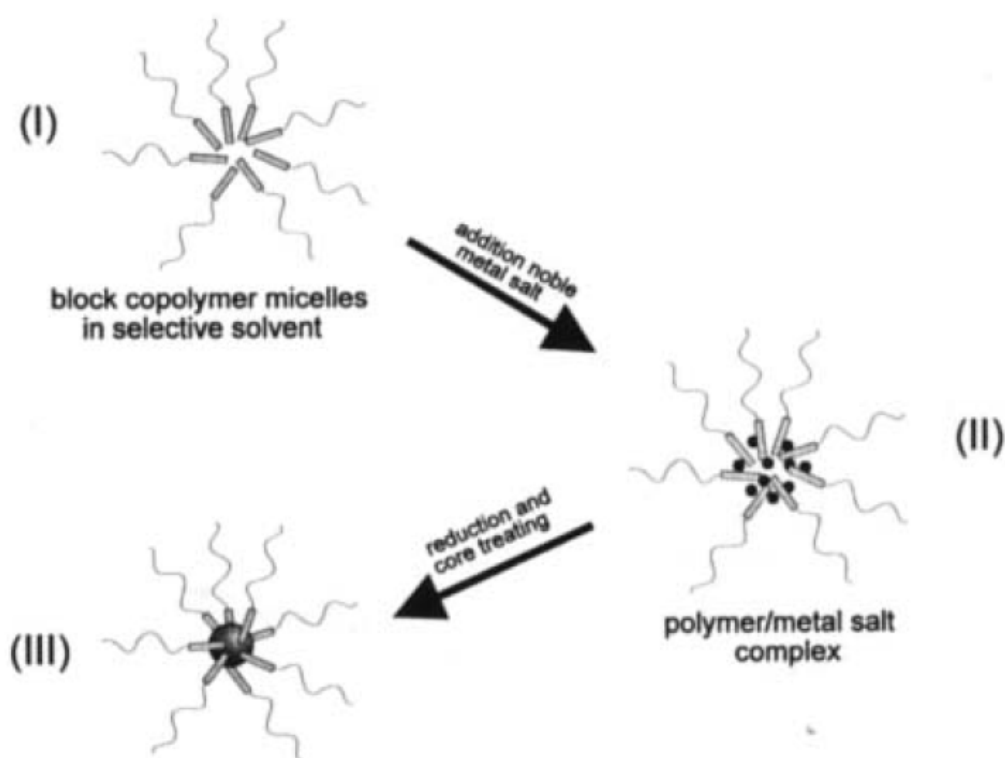


Fig. 2-12：金奈米粒子在diblock copolymer micelle中之變化：(I) diblock copolymer在具有選擇性的溶液中形成micelle結構，(II)加入Au的前驅物 HAuCl_4 ，(III) 形成單一金奈米粒子。^[58]

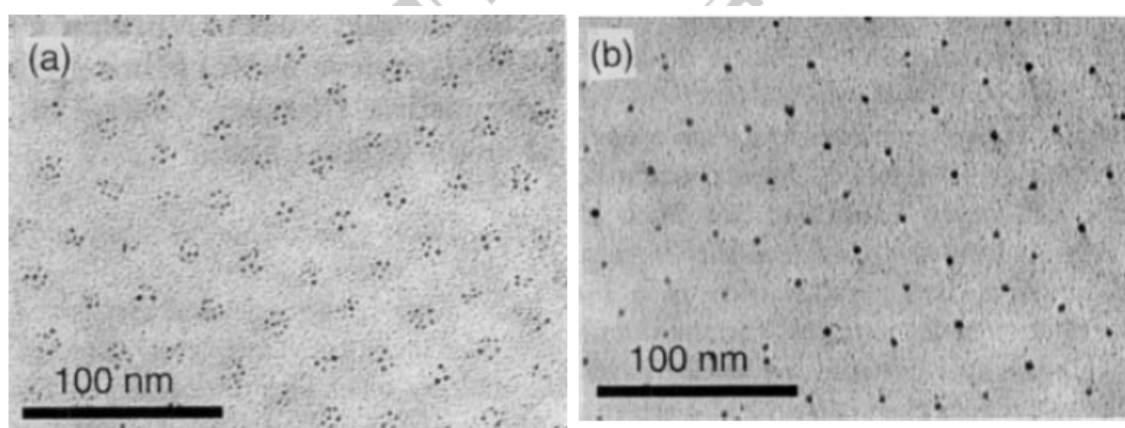


Fig. 2-13：在 TEM 圖中，micelles 中的金奈米粒子在 90°C 下 annealing 一小時之前後變化：(a) annealing 前，(b) annealing 後，金奈米粒子直徑由小於 1.5 nm 變為 4 nm 。^[58]

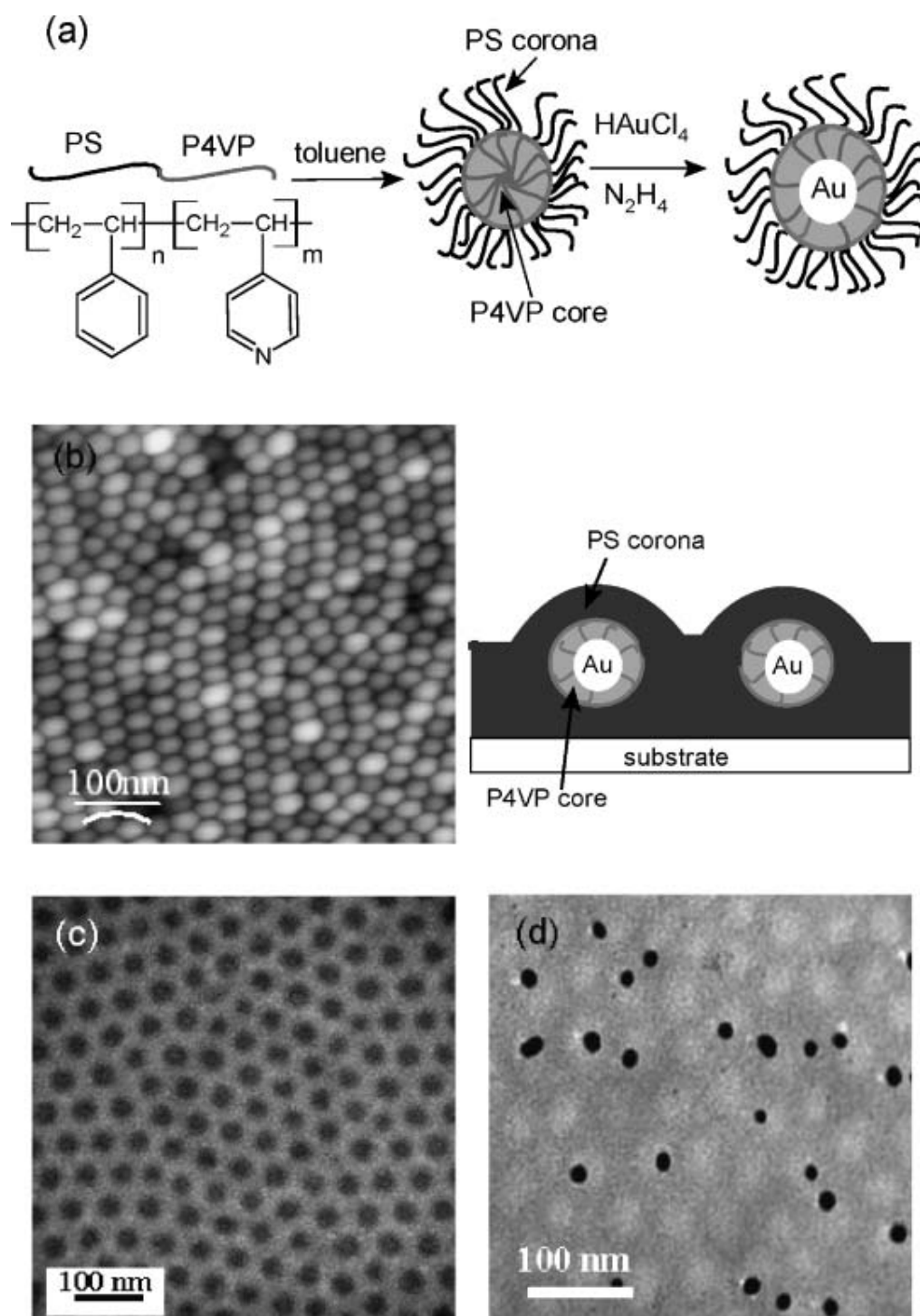


Fig. 2-14 : (a)利用in-situ法在PS-*b*-P4VP中合成金奈米粒子，(b) spin-coated PS-*b*-P4VP film之AFM圖及PS-*b*-(Au@P4VP) film在基板上之結構示意圖，(c) PS-*b*-P4VP之TEM圖，亮的地方為PS corona，暗色圓圈為P4VP cores，(d) PS-*b*-(Au@P4VP)之TEM圖。^[59]

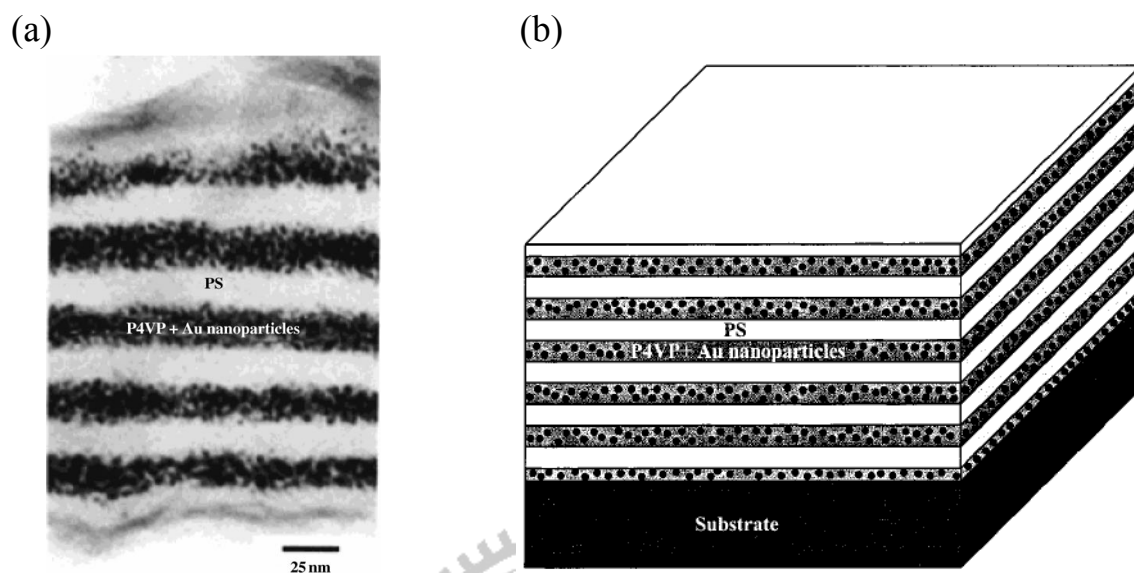


Fig. 2-15 : HAuCl_4 於 P4VP 層中經還原成零價 Au 奈米粒子：(a)TEM 橫截面圖 (b)結構示意圖。^[60]

Ex-situ 法

2005 年，B. J. Kim et al.^[62]利用 PS-SH (thiol-terminated PS)之硫醇高分子做為穩定劑(stabilizer)來合成金奈米粒子(兩相法，平均粒徑 2.5 nm)，並將之混入 PS-*block*-P2VP 之層狀結構中，其結果顯示混入 PS-Au 奈米粒子之體積分率超過某一臨界值，原為 lamellar 之 PS-*block*-P2VP 會發生相轉變。Fig. 2-16 為(PS-Au@PS)-*block*-P2VP 薄膜結構之 TEM 圖，PS-Au 奈米粒子與 PS homopolymers 混合在一起並呈現相同之形貌，但卻因空間上改變了 PS-Au 奈米粒子之濃度，形成一個由上而下的濃度梯度，導致 PS-Au 奈米粒子濃度較高之薄膜底層呈現 hexagonal 結構，濃度較低之薄膜上層呈現 lamellar 結構，中間薄膜則為非有序之排列，且形貌上 P2VP 為一區，PS-Au NPs 為一區。

2005 年，S. W. Yeh et al.^[63]利用 mercaptoacetic acid 之 surfactant 來當 CdS 奈米粒子之穩定劑，使其成為親水性的奈米粒子，並將 CdS 奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 中，由於 P4VP 與 CdS 奈米粒子表面的 carboxylic acid 產生 dipole-dipole interaction，導致奈米粒子會選擇性進入 P4VP 相中。他們發現純的 PS-*block*-P4VP 會呈現 hexagonal 排列之 cylinder 結構，如 Fig. 2-17，當加入 7wt% 的 CdS 奈米粒子，其形貌從 cylinder 轉變成 lamellar 結構，原因是 carboxylic acid 和 P4VP 長鏈之間存在著氫鍵而產生強烈交互作用力；當加入 28 wt% 的 CdS 奈米粒子，由於過多的奈米粒子破壞了 lamellar

結構，最終導致 CdS 聚集。

2007 年，C. P. Li et al.^[64]利用 Brust-Schiffrin 兩相法合成金奈米粒子 (trioctyl- phosphine protected Au nanoparticles)(平均粒徑 3 nm)，置換其 ligand 為 pyridine，並混入 PS-*block*-P4VP 之 micelle 溶液中，使其與 P4VP 相產生 dipole-dipole interaction 而進入 P4VP core，如 Fig. 2-18、Fig. 2-19，之後 spin-coating 成薄膜並做一系列電性之分析。

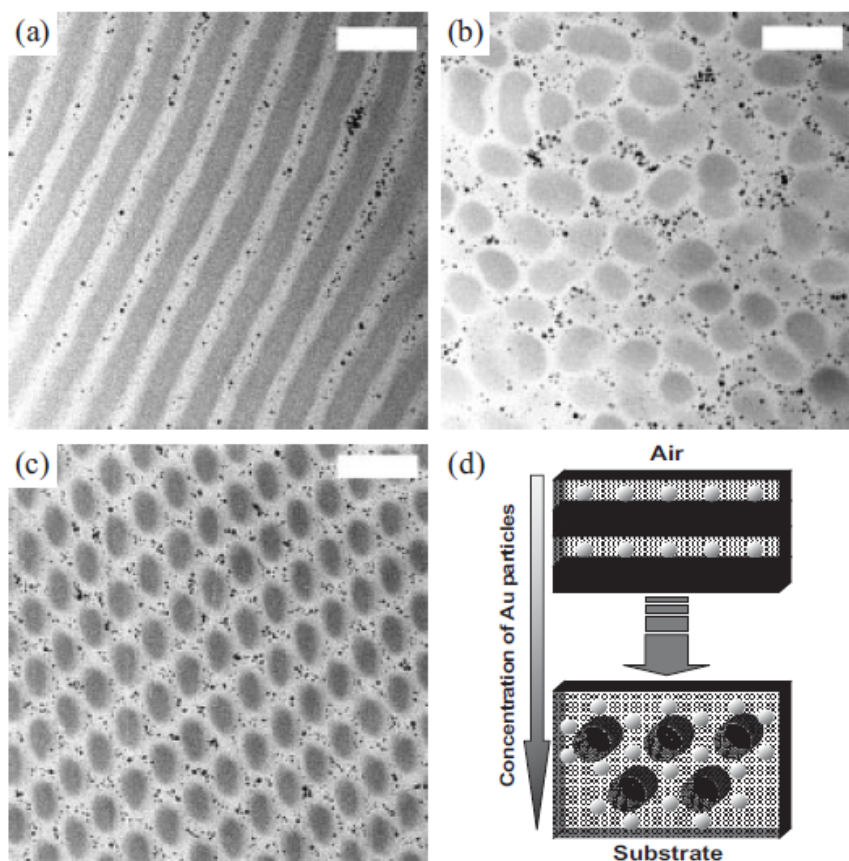


Fig. 2-16 : (a)(b)(c)為(PS-Au@PS)-*b*-P2VP 薄膜橫截面之 TEM 圖，其與薄膜最上層距離分別為 27、46、64 μm，比例尺皆為 100 nm。 (d)薄膜結構在基板上之示意圖。^[62]

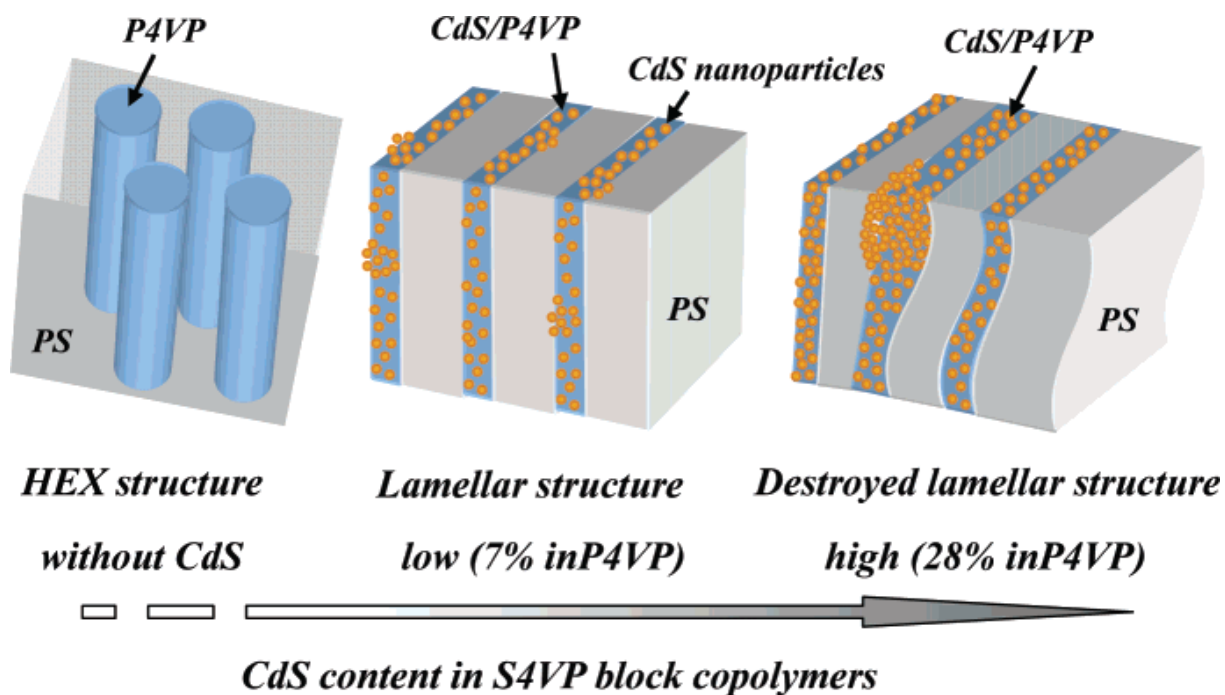


Fig. 2-17：加入 CdS 奈米粒子導致 PS-*block*-P4VP 結構從 cylinder 轉變成 lamellar，當加入過多，其會破壞 lamellar 結構並聚集在一起。^[63]

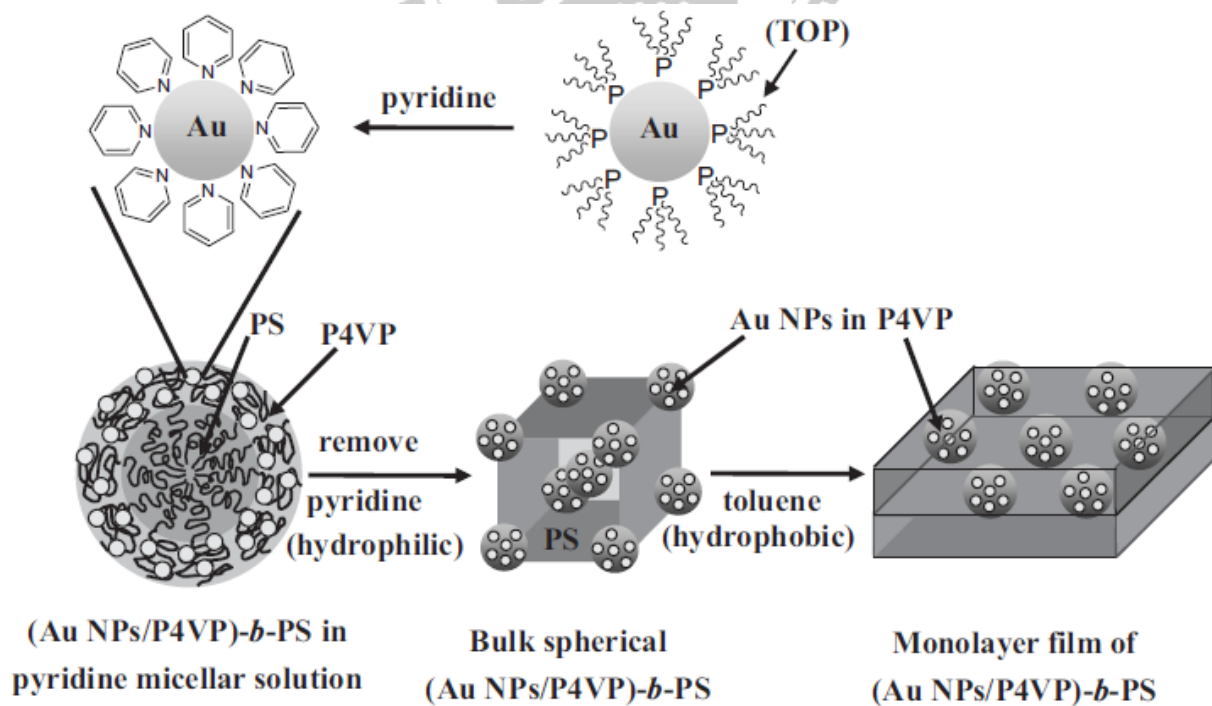


Fig. 2-18：(Py-Au@P4VP)-*b*-PS thin film之製作^[64]

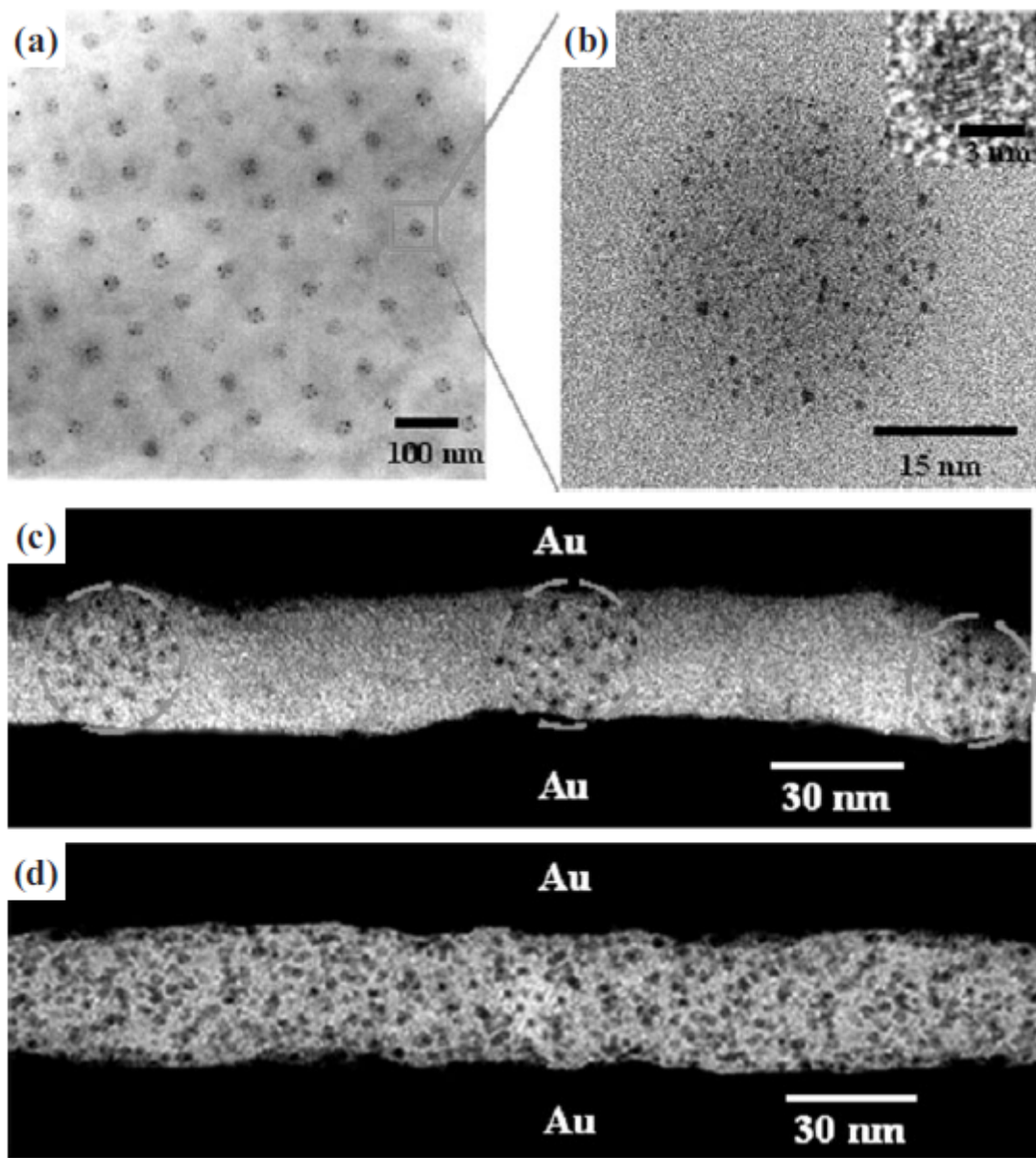


Fig. 2-19 : (Py-Au@P4VP)-*b*-PS thin film之(a)低倍率、(b)高倍率、(c)橫截面 TEM圖，(d)為Py-Au@homo-P4VP thin film之TEM cross-section橫截面圖。^[64]

2-2-2 多金屬奈米粒子混入雙塊式高分子

2003 年，B. H. Sohn et al.^[65] 首先把兩種不同的奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 之 micelle 結構中，兩種粒子分別為氧化鐵奈米粒子及金奈米粒子(Brust-Schiffrin 兩相法製作)，運用 oxygen plasma 使 P4VP core 中的氯化鐵轉變成氧化鐵粒子(in-situ 法)(粒徑約 16 nm)，且在 PS-*block*-P4VP 外圍包覆 DT-Au 奈米粒子(ex-situ 法)(粒徑約 5.4 nm)，並指出金奈米粒子無法進入 PS corona 中，只會在 PS corona 外圍包覆或與之部分重疊。Fig. 2-20(a) 為單純只有 DT-Au 奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 的 intermicelle 之間；Fig. 2-20(b)則只含有氧化鐵奈米粒子於 P4VP core 中；Fig. 2-21 為兩者皆混入，由於 oxygen plasma 會去除 PS-*block*-P4VP 及 dodecanethiol，導致金奈米粒子因無 ligand 包覆而聚集。

2008 年，C. M. Huang et al.^[66] 分別將 CdSe 及 Au 奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 層狀結構之 P4VP 與 PS 層，其 CdSe 與 Au 分別利用 pyridine 與 dodecanethiol (Brust-Schiffrin 法)作為 ligand。實驗流程如 Fig. 2-22，先將 Py-CdSe 奈米粒子(粒徑約 3.5 nm)及 PS-*block*-P4VP 混合溶於在 pyridine 中，抽乾並 thermal annealing (150 °C，48 小時)之後，再混入 DT-Au 奈米粒子(粒徑約 2.5 nm)於 THF 中，抽乾並加入 dichloromethane(CH₂Cl₂)，solvent-annealing(30 °C，1 week)。利用加入不同量之 CdSe 及 DT-Au 奈米粒子，最終產物會形成層狀或立方晶(tetragonal crystal)結構。

2009 年，J. S. Lee et al.^[67]使用了兩種不同奈米粒子來結合雙塊式高分子，將前驅物 HAuCl_4 及 CoCl_2 各別混入 *PS-block-P4VP* micelle 之 P4VP core 中，再以 1:1 混合並 spin-coating 成薄膜，最後藉由 oxygen plasma 來還原奈米粒子並去除高分子，如 Fig. 2-23，所合成之 Co 及 Au 奈米粒子，其粒徑皆為 11.4 ± 2.3 nm，最終應用於非揮發有機記憶體之 charge-trapping 層，並對其電性做一系列之研究。

2009 年，H. Acharya et al.^[68]利用聲裂法在高頻聲波下共振 Ag 之前驅物 AgAc，使其進入 *PS-block-P4VP* 之 P4VP core，且在 *PS-block-P4VP* 外圍包覆由 Brust-Schiffrin 法合成之 DT-Au 奈米粒子(ex-situ 法)(粒徑約 5~6 nm)，藉由 spin-coating 成薄膜，並利用 annealing(200°C，12 小時)來還原 Ag^+ 離子形成 Ag 奈米粒子(in-situ 法)(粒徑約 5 nm)，實驗流程如 Fig. 2-24。Fig. 2-25 為 DT-Au 奈米粒子包覆於 *PS-block-(Ag@P4VP)* 外圍之薄膜的 TEM 圖，DT-Au 奈米粒子由於 annealing 而導致粒徑變大，尺寸分布極廣，右邊 Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDX)則明確指出 DT-Au 和 Ag 奈米粒子共同存在於薄膜上。他們利用 AgAc、DT-Au 奈米粒子、*PS-block-P4VP* 等濃度之不同，做了一系列 Surface Plasmon Band(SPB)的分析比較，也試圖讓 DT-Au 奈米粒子混入 PS corona，但結果仍是無法使之進入其中，結構如 Fig. 2-26。

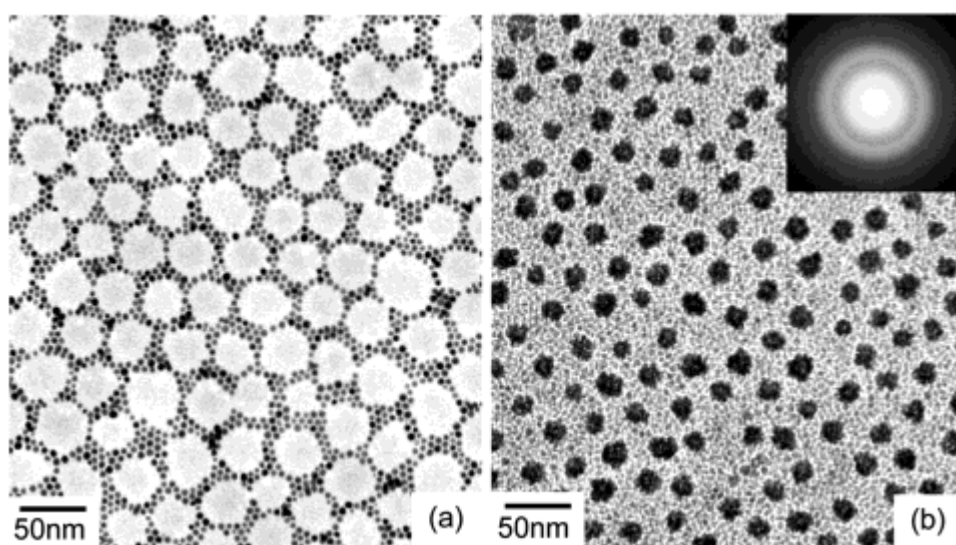


Fig. 2-20：TEM 圖顯示：(a) DT-Au 奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 的 intermicelle 中，(b) 氧化鐵奈米粒子混入 P4VP core 中。^[65]

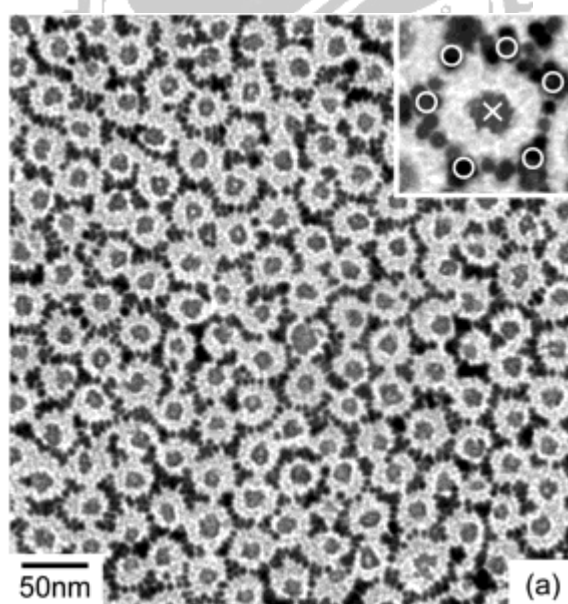


Fig. 2-21：TEM 圖顯示氧化鐵奈米粒子被 DT-Au 奈米粒子所包圍，左上角為其放大圖，X 為氧化鐵奈米粒子，O 為 DT-Au 奈米粒子。^[65]

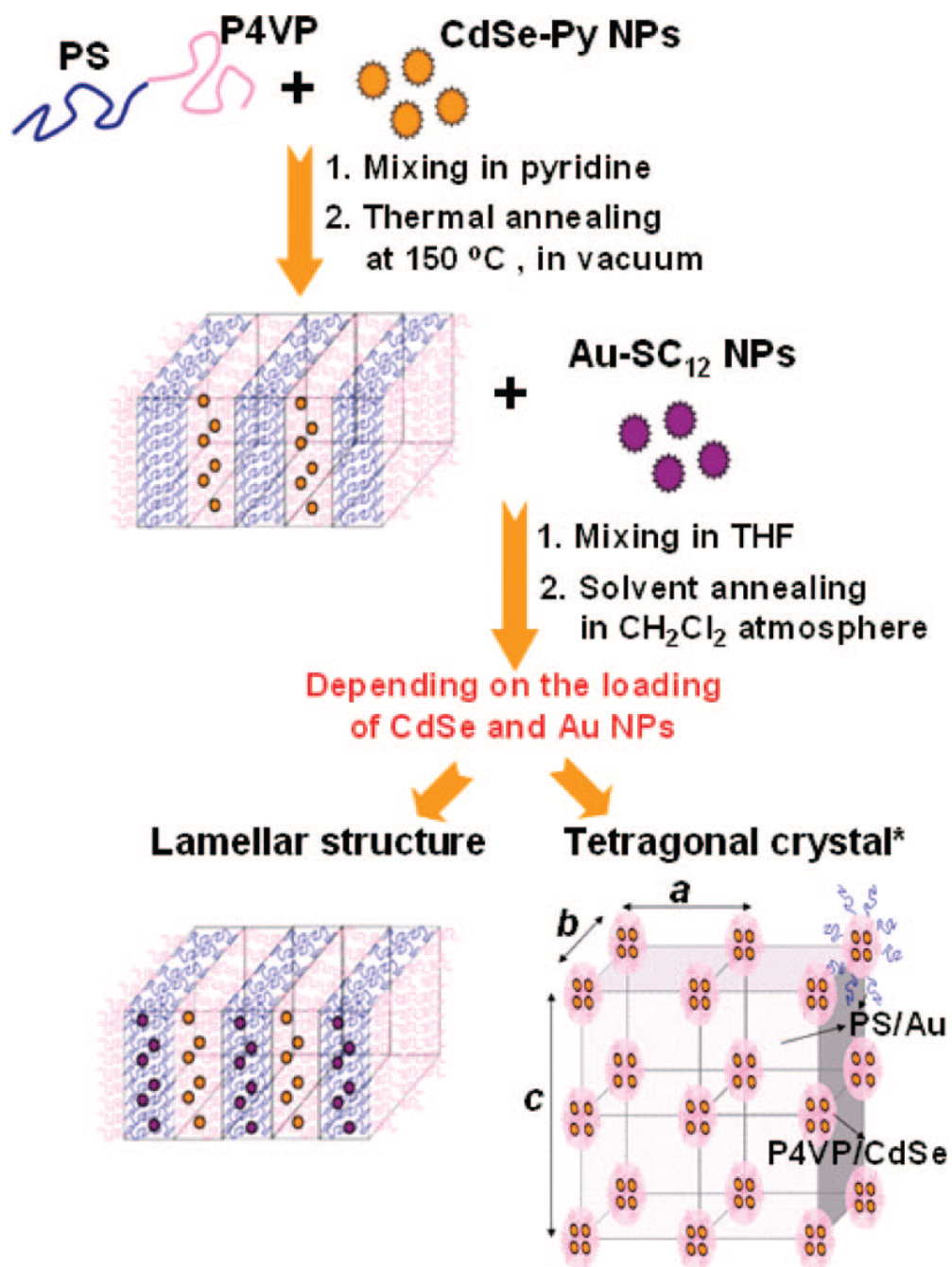


Fig. 2-22: (DT-Au@PS)-*b*-(Py-CdSe@P4VP)之層狀及立方晶結構之實驗流程

[66]

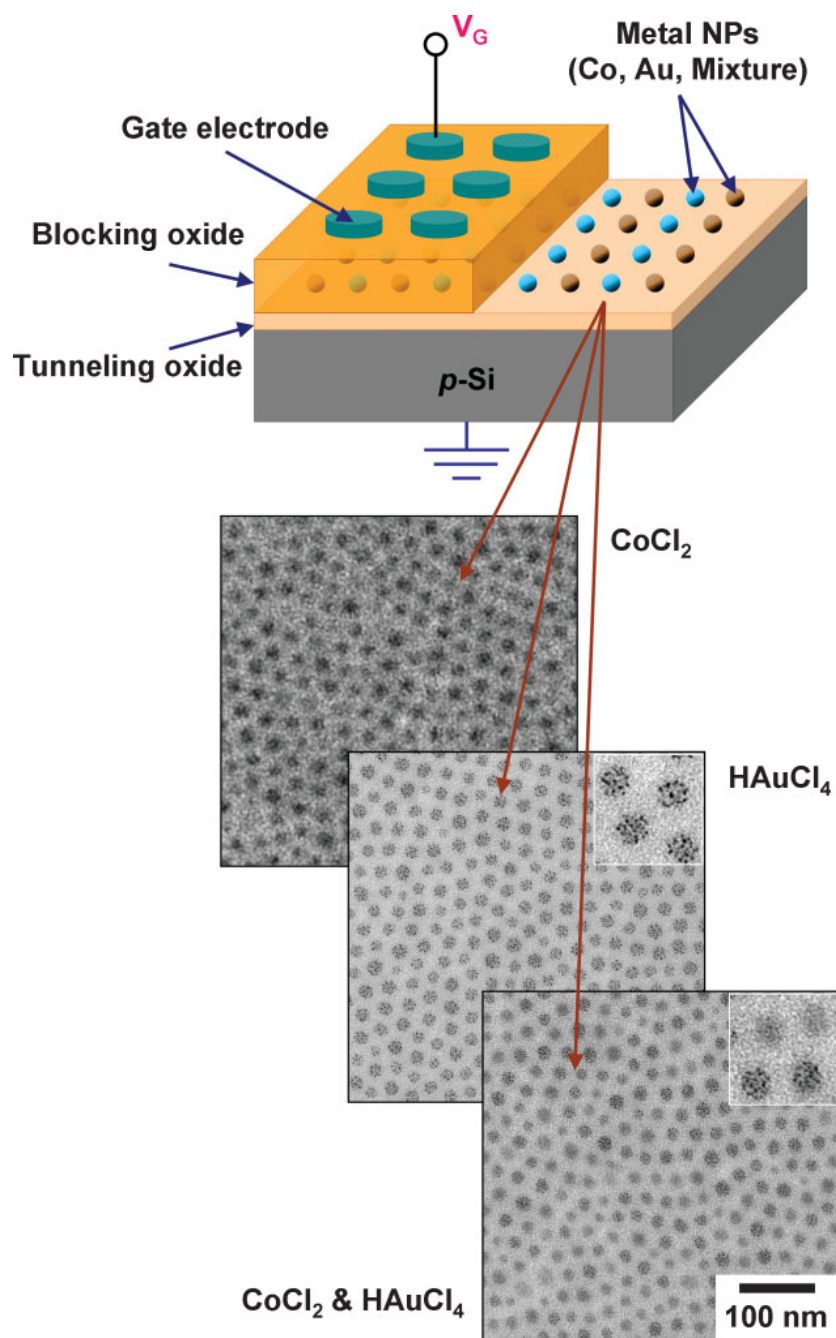


Fig. 2-23: 分別將 CoCl_2 及 HAuCl_4 混入 PS-*b*-P4VP micelle 之 P4VP core 中，且將兩者以 1 : 1 混合，藉由 oxygen plasma 還原成零價 Co 及 Au 奈米粒子 (粒徑皆為 11.4 ± 2.3 nm)，並應用於非揮發有機記憶體之 charge-trapping 層。TEM 圖分別顯示單純含有 CoCl_2 於 P4VP core 中、單純含有 HAuCl_4 於 P4VP core 中、及同時含有 CoCl_2 和 HAuCl_4 於 P4VP core 中。^[67]

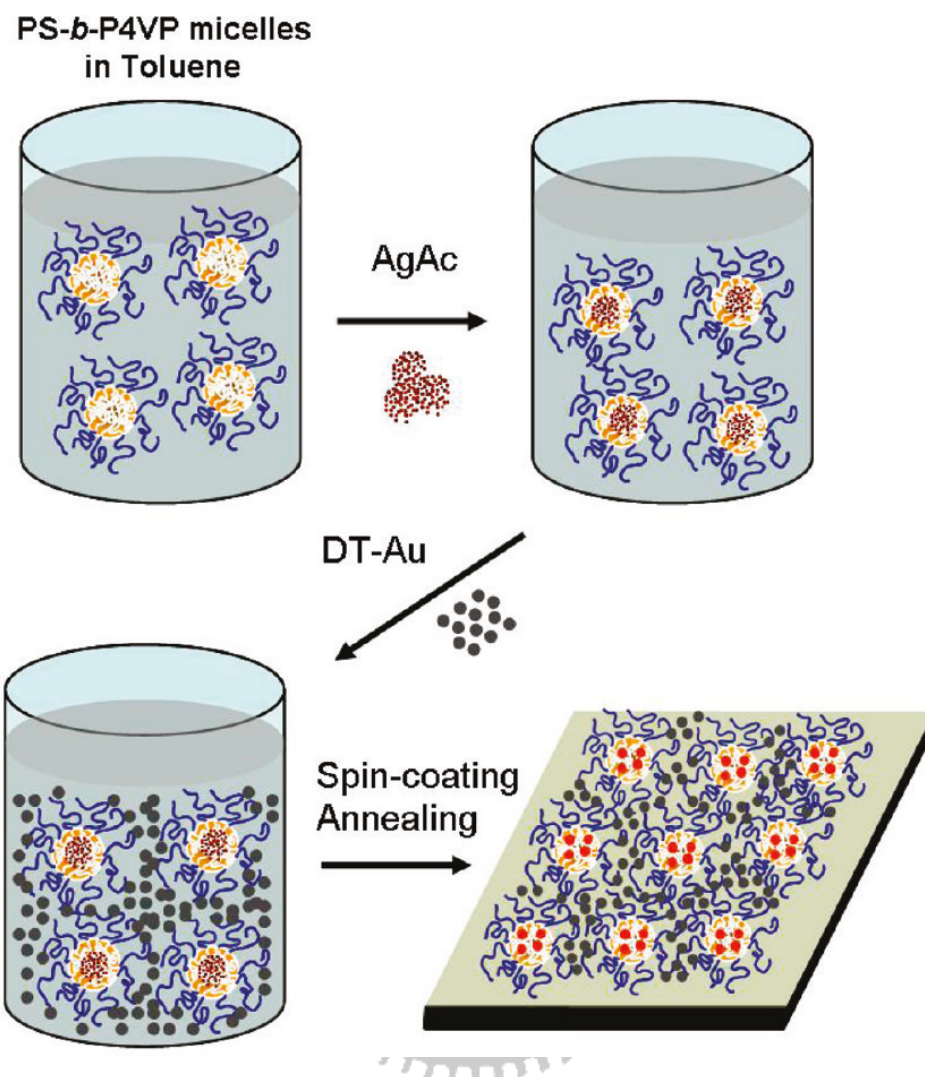


Fig. 2-24：利用聲裂法在高頻聲波下共振Ag之前驅物AgAc，使其進入PS-*block*-P4VP之P4VP core，且在PS-*block*-P4VP外圍包覆DT-Au奈米粒子，藉由spin-coating成薄膜，並利用annealing(200°C，12小時)來還原Ag⁺離子形成Ag奈米粒子。^[68]

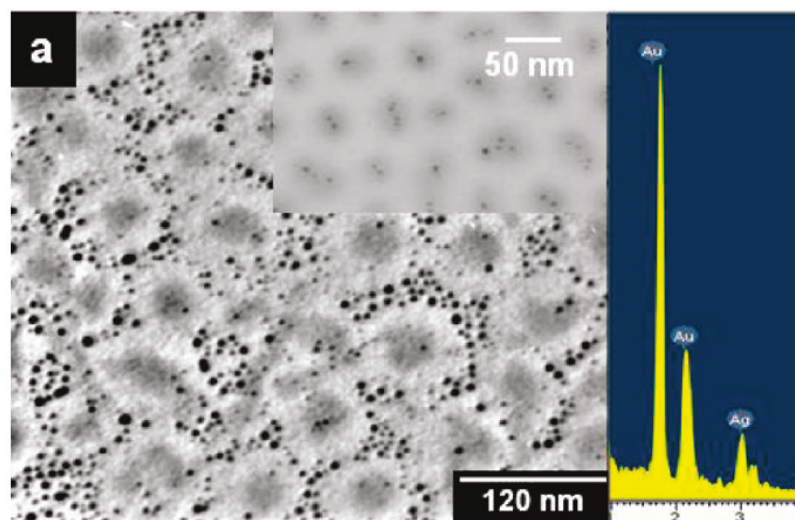


Fig. 2-25：TEM圖顯示(DT-Au@PS)-*b*-(Ag@P4VP)薄膜加熱到200 °C下持續12小時後的結構，右邊則用Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDX)明確指出DT-Au和Ag奈米粒子共同存在於thin film上。^[68]

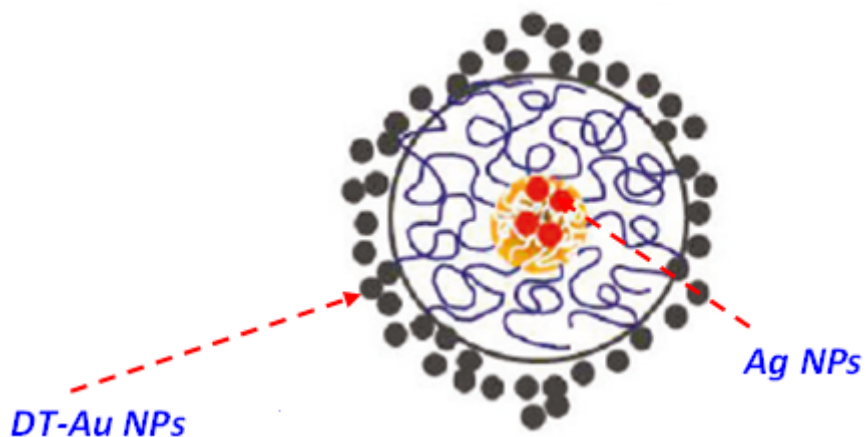


Fig. 2-26：DT-Au奈米粒子包覆在PS-*b*-(Ag@P4VP)外圍之結構示意圖^[68]

2-3 實驗動機

有鑑於 2003 年 B. H. Sohn et al. 利用 Brust-Schiffrin 兩相法合成金奈米粒子，並試圖混入 PS-*block*-P4VP 之 PS corona 中，但卻證實金奈米粒子只能在其外圍包覆或與之部分重疊^[65]，而在 2009 年 H. Acharya et al. 同樣利用 Brust-Schiffrin 兩相法合成之金奈米粒子來混入 PS corona，結果仍然無法使之進入 PS corona 中^[68]。Brust-Schiffrin 兩相法因添加界面活性劑而限制了奈米粒子的還原過程(僅在兩相的界面處還原)，造成其 capping ligand 的限制，ligand 無法完全置換界面活性劑^[45]，形成不規則環狀及鏈狀^[46-47]，且極難被去除及純化，所以後來陸續出現了一相法合成奈米粒子，無須添加界面活性劑，便能有效控制奈米顆粒之尺寸及分布。本篇論文運用一相法合成之 TOP-Au 奈米粒子(trioctyl-phosphine protected Au nanoparticles) 及 Py-Ag 奈米粒子(pyridine protected Ag nanoparticles)，分別混入 PS-*block*-P4VP 之 PS corona 及 P4VP core 中(ex-situ 法)，發現一相法合成之 TOP-Au NPs 可完全進入 PS corona 中形成良好的均質分布(homogeneously distributed)。