



(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 201102403 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：098122686

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C08J9/26

(2006.01)

B82B3/00

(2006.01)

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路 2 段 101 號

(72)發明人：何榮銘 HO, RONG MING (TW)；薛涵宇 HSUEH, HAN YU (TW)；余銘軒 SHE, MING SHUAN (TW)；曾文賢 TSENG, WEN HSIEN (TW)；陳俊谷 CHEN, CHUN KU (TW)；蔣酉旺 CHIANG, YEO WAN (TW)

(74)代理人：李國光；張仲謙

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 36 頁

(54)名稱

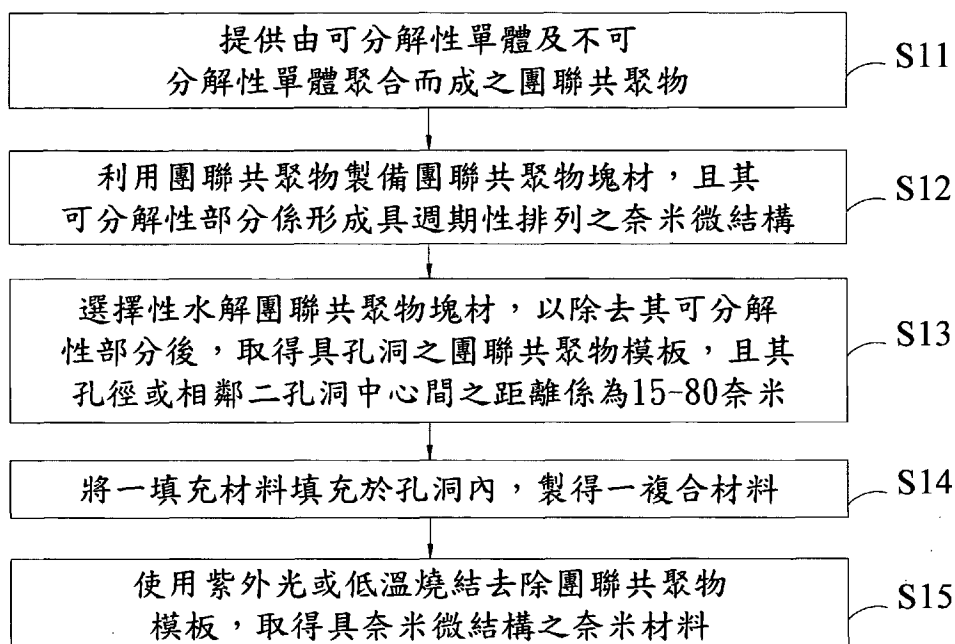
利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法

FABRICATION METHOD OF NANOMATERIALS USING BLOCK COPOLYMER TEMPLATES

(57)摘要

本發明係揭露一種利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法。其係利用由可分解性及不可分解性之複數個單體聚合得之團聯共聚物製備團聯共聚物塊材，經除去其可分解性部分後，得到具複數個孔洞之團聯共聚物模板，這些孔洞係具週期性排列之奈米微結構。再結合奈米反應器的概念，利用如溶液-凝膠法或是電化學合成方式填入各種填充材料，如陶瓷、金屬與高分子等，可製得包含奈米微結構的複合材料。經除去高分子之團聯共聚物模板後，即可得到具有奈米微結構的反相性奈米材料。

S11-S15：步驟流程圖。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種奈米材料之製造方法；特別是，有關一種利用團聯共聚物模板製造奈米複合材料及奈米材料之方法。

【先前技術】

團聯共聚合物因彼此團聯鏈段的不互溶性及化學鍵鍵結的相互影響，在低於一特定溫度，此溫度稱為有序-無序轉化溫度(order-disorder transition temperature)，會自組裝形成微觀相分離(microphase separation)，自組裝(self-assembly)、自有序(self-ordering)形成熱力學上最低吉布士自由能(Gibbs free energy)狀態之有序微結構(microstructure)，經微觀相分離後區域尺寸(domain-size)約在數十奈米附近。故，團聯共聚合物在低於有序-無序轉化溫度下，會形成微結構，且依分子團聯鏈段的體積分率組成變化，而有圓球、六角圓柱、層板、特殊的雙連續相(bicontinuous 或 gyroid) 或是穿孔層板(perforated layer)結構。由此可知，雙團聯共聚物最大優勢是在於奈米尺寸、多樣化、具週期性微結構的特性，且能形成大範圍排列，在學術、應用上有很高的價值。

喬治亞理工學院的王中林教授發表了一系列關於無機奈米線(nanowire)與無機奈米帶(nanobelt)的合成與應用，包括感應器或是奈米發電器等元件的製造與性質測

量，引起了全世界的注目，並吸引了其他相關學者的投入與研究熱潮，此一領域的熱門程度與重要性可見一斑。其中，無機螺旋奈米線因為於機械強度和光學應用上具有特殊的性質與應用，因而吸引人們的注意。製備無機奈米材料及其複合材料的方式很多，主要有固液汽成長製程(vapor-liquid-solid growth process)，或是以具有奈米孔洞之模板，結合化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)、電化學沉積(electrodeposition)、溶膠-凝膠法(sol-gel process)等方式。此外，利用界面活性劑與無機前趨物自組裝等方式，亦可合成出具有不同結構的無機奈米線及其複材；然而，如何製備具備有序排列且不同結構之奈米無機材料，仍然是現階段極具挑戰性的研究。

以多孔性模板方式填入其他不同材料以製得不同結構之奈米無機材料的方法，目前主要有兩大支：陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)模板及團聯共聚物系統。然而，AAO 模板具有之孔洞大都只有圓柱體(cylinder)結構，且其屬硬質材料，後續加工處理上會較為不便；此外，AAO 模板的孔洞大小多為微米級以上。另，目前常用之團聯共聚物系統可包含聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-PMMA)系統和聚苯乙烯-聚亞胺(PS-PI)系統。PS-PMMA 系統係藉由紫外光(UV)除去 PMMA 端，以得 PS 多孔性模板，但是因為紫外光穿透度的關係，其厚度越厚，紫外光越不易穿透除去 PMMA，因此此系統大多只能做成薄膜；此外，紫外光分解 PMMA 後剩餘的小分

子要藉由溶劑將它們帶出，需要乾式與濕式兩步驟。而，PS-PI 系統則是藉由臭氧將 PI 端除去，但理由同上，氣體穿透度的問題與乾式加上濕式的繁複步驟，且 PS-PI 也多只能用於薄膜應用。

【發明內容】

本發明之目的就是在提供一種利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法，係可製造取得包括具週期性規則排列之奈米微結構且由陶瓷/高分子、金屬/高分子或高分子/高分子所組成之複合材料，以及具特定奈米微結構之有機/無機、無機/無機複合奈米材料或無機奈米材料。

根據本發明之另一目的，提出一種利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法，係包含下列步驟：首先，提供由至少一可分解性單體及至少一不可分解性單體聚合而成之團聯共聚物。利用此團聯共聚物製備團聯共聚物塊材(bulk)，且此團聯共聚物塊材之可分解性部分係形成具週期性排列之複數個奈米微結構。接著，藉由選擇性水解團聯共聚物塊材，以裂解其可分解性部分之鏈段。經除去可分解性部分後，可取得具複數個孔洞之團聯共聚物模板，此些孔洞之孔徑或相鄰二孔洞中心間之距離係為 15-80 奈米。其後，將一填充材料填充於孔洞內，即可製得與團聯共聚物塊材結構相同之複合材料。最後，可再使用紫外光(UV)、低溫燒結(calcination)、有機溶劑或是超臨界流體，將複合材料之團聯共聚物模板去

除，而取得如上述複數個奈米微結構一樣之反相性的複數個奈米材料。其中，奈米微結構係可包括圓球(sphere)、圓柱體(cylinder)、層板(lamella)、特殊的雙連續相(bicontinuous 或 gyroid)、穿孔層板(perforated layer)或螺旋(helix)等結構。

承上所述，依本發明之利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法，係可具有下述優點：

- (1) 本發明所製得之團聯共聚物模板係由高分子所組成，屬軟性材料，在加工具簡易與低成本的優勢。
- (2) 本發明可製得塊狀或薄膜狀之團聯共聚物，於應用上會有較大的寬廣度。
- (3) 本發明係可藉由水解反應將團聯共聚物塊材之可分解部分完全除去，僅需一步驟就可以完成具多孔洞之團聯共聚物模板。
- (4) 利用高分子可排整的特性，經排整後除去可分解的部份後，可得到具有大範圍排整，結構明確與規則度佳的多孔洞高分子模板，於元件設計上具有很大的應用價值。
- (5) 本發明不僅可製得具不同奈米微結構之奈米材料，其製造過程中所得之團聯共聚物塊材、團聯共聚物模板及複合材料，亦可視其功能性應用於其他元件的製造或性質測量。

【實施方式】

請參閱第 1 圖，其係為本發明之利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法之流程圖，其可包括：步驟 S11，提供一團聯共聚物，其可由包括至少一可分解性單體及至少一不可分解性單體之複數個單體聚合而成。步驟 S12，利用此團聯共聚物製備團聯共聚物塊材，且其可分解性部分係形成具週期性排列之複數個奈米微結構。接著，步驟 S13，選擇性水解團聯共聚物塊材，以裂解其可分解性部分之鏈段，且經除去可分解性部分後，取得具複數個孔洞之團聯共聚物模板，其孔徑或相鄰二孔洞中心間之距離係為 15-80 奈米。其後，步驟 S14，將一填充材料填充於此些孔洞內，即製得包括如同上述複數個奈米微結構之複合材料，以及步驟 S15，使用紫外光、低溫燒結、有機溶劑或超臨界流體將此複合材料之團聯共聚物模板去除，取得具複數個奈米微結構之複數個奈米材料。另，步驟 S12 更可包括將團聯共聚物溶解於溶劑中，再經由溶劑揮發，而製出團聯共聚物塊材。步驟 14 之執行係可藉由溶液-凝膠法、電化學合成方式或化學沉降法將所選用之填充材料填入複數個孔洞內。

此方法中所選用之複數個單體可包括掌性分子及非掌性分子，且掌性分子係可具可分解性。所形成之複數個奈米微結構之每一奈米微結構係可為圓球、圓柱體、層板、特殊的雙連續相、穿孔層板或螺旋結構，而奈米微結構之形狀可由團聯共聚物塊材之體積分率所控制。其中，若每一奈米微結構係為圓球狀，則此些奈米結構

整體係可週期性排列成體心立方(body cubic)結構，而若為圓柱體狀，其整體係可週期性排列成六方最密堆積圓柱體結構，亦可稱六角圓柱體(hexagonal cylinder)結構。此外，所填之填充材料可為陶瓷材料、高分子材料、金屬材料或其組合，而使所得之複合材料可為陶瓷/高分子、金屬/高分子或高分子/高分子所組成。奈米材料則可包括有機/無機複合奈米材料或無機奈米材料。

請參閱第 2 圖，其係為本發明之利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法之多個實施例之流程示意圖。圖中，第 S21-A 至 S21-E 圖係分別為利用生物可分解性單體聚 L-乳酸(L-lactide, L-LA)、聚 D-乳酸(D-lactide, D-LA)或聚 D,L-乳酸(D,L-lactide)與生物不可分解性單體苯乙烯(styrene)聚合而成之團聯共聚物聚苯乙烯-聚 L-乳酸(PS-PLLA)、或聚苯乙烯-聚 D-乳酸(PS-PDLA)或聚苯乙烯-聚 D,L-乳酸(PS-PLA)，所製得之 PS-PLLA、PS-PDLA 或 PS-PLA 團聯共聚物塊材。其中，其具對掌性且生物可分解性部分 PLLA、PDLA 或 PLA 係可依 PLLA、PDLA 或 PLA 與苯乙烯之不同體積分率而形成不同奈米微結構，如圖所示，可包括圓柱體(第 S21-A 圖)、螺旋(helix)(第 S21-B 圖)、雙螺旋(gyroid)(第 S21-C 圖)、層板(第 S21-D 圖)及穿孔層板(HPL)(第 S21-E 圖)。

第 S22-A 至 S22-E 圖係分別為使用鹼性溶液經由水解除去 PLLA、PDLA 或 PLA 聚合物組成部分後，製得具複數個孔洞之團聯共聚物模板，其孔洞形狀係與其原有 PLLA、PDLA 或 PLA 所構成之形狀相同，且其孔徑

或相鄰二孔洞中心間之距離係為 15-80 奈米。第 S23-A 至 S23-E 圖係分別為結合奈米反應器的概念，以溶液-凝膠(sol-gel)製程、電化學合成方式或是化學沉降的方式填入陶瓷、金屬或高分子等不同填充材料，製得具有各種微結構之陶瓷/高分子、金屬/高分子或高分子/高分子等多樣組成之複合材料。以及，第 S24-A 至 S24-E 圖係分別為由紫外光(UV)除去高分子模板後，可以得到非晶態(amorphous)的奈米材料；亦可以經由低溫燒結除去高分子團聯共聚物模板，而得到具有結晶相(crystal)的奈米材料。

其中，上述團聯共聚物 PS-PLLA 之製備方式，係可如下所述(團聯共聚物 PS-PDLA 與 PS-PLA 之製備方式係與下述原理相同)：為了達到具部分生物可分解性之團聯共聚物的製備，可藉由其具雙反應官能基(double headed initiator)合成特性，利用原子轉移自由基聚合(living polymerization))反應過程中，其可聚合單體的多樣選擇性，將生物可分解性單體(酯類)與生物不可分解性單體共聚，以提供具部分生物可分解性之團聯共聚物系統。故，首先利用原子轉移自由基聚合的方式進行一系列聚酯類生物可分解性雙團聯共聚物的合成製備，其合成的方法為兩段序列活性聚合，首先，利用活性自由基聚合(atom transfer radical polymerization)的方式進行具有窄分子量分布的苯乙烯高分子之製備；然後，進行聚酯類開環聚合(living ring opening polymerization)，達到共聚合的目的。

如第 3 圖，以 PS-PLLA 為例，本發明之合成團聯共聚物之實驗流程示意圖所示，以 $\text{DHI}_4\text{-Cl}$ ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CHCl}(\text{CH}_3)$) 作為起始劑，來進行苯乙烯單體之原子轉移自由基聚合反應，反應系統中加入溴化銅 (CuBr) 當作催化劑，六甲基三乙烯四胺 (hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA) 或五甲基二乙烯三胺 (pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 作為載體 (ligand)。加入苯乙烯單體 (styrene) 後，於 110°C 溫度下進行高分子聚合反應，待溶液形成固態狀不再流動時，利用冰浴瞬間冷卻反應系統終止反應。以甲苯 (toluene) 溶解高分子，通過矽膠 (silicon gel) 以除去多餘的銅離子，此時溶液由藍綠色變成無色澄清濃稠狀，再加入甲醇重新萃取 PS 高分子，以除去多餘的單體與載體後，即完成純化萃取，待烘乾除去甲醇後即可進行第二階段乳酸單體開環聚合反應。第二階段活性聚合，主要利用第一階段合成的 PS-OH 作為起始劑，L-乳酸 (L-LA，屬酯類的一種) 為單體，辛酸亞錫 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 當作催化劑，為了增加反應系的均勻性，因此加入少量的甲苯當作溶劑，反應溫度為 110°C ，約 3-5 小時即完成開環聚合反應，L-乳酸單體會接於 PS-OH 後進行開環聚合反應而形成 PS-PLLA 團聯共聚物。待冰浴冷卻終止反應後，加入二氯甲烷溶解 PS-PLLA，再以甲醇進行純化萃取，烘乾後即可得到 PS-PLLA 聚合物粉末。

利用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 進行所合成之 PS 的分子量高低與分子量分布的大

小，由於利用 GPC 所測得之聚酯類之分子量與實際的分子量有倍數的差異性，對於聚酯類鏈段的分子量，將利用核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)的方式測得，但共聚合物分子量分布的測定則仍仰賴 GPC 所測得之結果。

另外，第 2 圖所述之 PS-PLLA 雙團聯共聚合物塊材的製備方式與其奈米微結構之鑑定係可如下所述(PS-PDLA 與 PS-PLA 團聯共聚物塊材之製備方式與鑑定係與下述原理相同)：以二氯甲烷(dichloromethane)為溶劑，與團聯共聚物配製成重量百分比 10% 之團聯共聚物溶液，於室溫下，經由溶劑之揮發，形成微觀相分離之團聯共聚物塊材。由於團聯共聚物溶液，經溶劑的揮發將誘導結晶產生，而導致形態的變化，因此可搭配微差掃描式熱卡(DSC)，將溶劑塗佈所製成之團聯共聚物塊材，加熱至熔點以上恆溫一分鐘，除去試片之熱歷程，再以 $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫速率快速降至 -50°C ，製備出具有微觀相分離形態之團聯共聚物塊材。之後再利用超薄切片機(microtome)進行超薄切片，使試片厚度為數十奈米之樣品，然後利用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)之形態觀察，進行奈米微結構的分析鑑定，同時將結合小角度 X 光散射儀(small angle X-ray scattering, SAXS)之結構繞射結果，驗證穿透式電子顯微鏡所觀察之結果。此團聯共聚物塊材的有序微結構，將可由小角度 X 光散射圖譜依據繞射 Bragg's 法則測定之基面間距(d-spacing)相對位置獲得鑑定，若有序微結構

消失則繞射圖譜將呈現無序的熔融態圖譜。TEM 之形態觀察則是利用染色之質量厚度對比 (mass-thickness contrast)，例如，如第 4 圖所示，雙團聯共聚合物塊材微觀相分離結構系統經四氧化釷(RuO_4)染色之 TEM 質量厚度對比影像，可發現不同微觀相分離結構，第 4A 圖係為螺旋相(helix)微觀相分離結構，而第 4B 圖係為雙螺旋相(gyroid)微觀相分離結構。

接著，第 2 圖所述中僅剩 PS 組成之團聯共聚物模板的製備方法係可如下所述：使用聚酯類生物可分解團聯共聚合物系統之塊材，由於其一組成為生物可分解之材料，藉由聚酯類聚合物酯基的水解反應(hydrolysis reaction)之方式，對於可分解之區域進行分解，以製造出具有的奈米尺寸的團聯共聚物模板。經過高溫除核的 PS-PLLA 團聯共聚物塊材(bulk)，放入裂解液中(Vol%，0.5N 氫氧化鈉：甲醇=7：10)，恆溫 50℃ 攪拌 7 天，再以清洗液攪拌浸洗 1 天(Vol%，甲醇：水=1：1)，取出烘乾後，肉眼可見此團聯共聚物塊材從最初的透明塊狀變成為白色不透明塊材，此即表示 PLLA 部分已被鹼液所裂解，剩餘的即為僅為 PS 組成且具多孔洞之團聯共聚物模板。可由 NMR 測量來鑑定 PLLA 是否有裂解完全。

此外，第 2 圖所述之不同組成之複合材料例如二氧化矽(SiO_2)/PS、二氧化鈦(TiO_2)/PS 或鈦酸鋇(BaTiO_3)/PS 等複合材料之製備係分別如下所述：(1)將 PS 團聯共聚物模板放入四乙基氧矽(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)的溶液中。均勻攪拌後，置於室溫中攪拌 3 天，再放入

50°C 含飽和水汽之烘箱中，靜置 5 天，待溶液形成玻璃狀物即可得到 SiO_2/PS 奈米複合材料。(2)同樣的，將 PS 團聯共聚物模板放入異丙烷氧化鈦 (Titanium(IV) isopropoxide, TTIP) 的溶液中。均勻攪拌後，置於室溫中攪拌 3 天，再放入 50°C 含飽和水汽之烘箱中，靜置 5 天，待溶液形成玻璃狀物即得 TiO_2/PS 奈米複合材料。(3)同樣的，將氫氧化鋇 ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 溶於乙酸中，再混入 TTIP 溶液中。均勻攪拌後，置於室溫中攪拌 3 天，再放入 50°C 含飽和水汽之烘箱中，靜置 5 天，待溶液形成玻璃狀物即得 BaTiO_3/PS 奈米複合材料。利用超薄切片機 (microtome)，進行超薄切片使試片厚度為數十奈米之樣品，然後利用 TEM 之形態觀察。例如，如第 5 圖所示，第 5A 圖係為 TEM 觀察 PS-PLLA 切片，以 RuO_4 染色 PS 部分，故深色部份為 PS 主相，白色部分為 PLLA；而第 5B 圖係為 TEM 觀察 SiO_2/PS 切片，沒有經由 RuO_4 染色，故 PS 主相為白色區域， SiO_2 因電子雲密度較高，於 TEM 下呈現較深的顏色，故由其填入模板前後之對比對照，可看出 SiO_2 已填入團聯共聚物模板的孔洞中。另，第 6A 和 6B 圖係分別為團聯共聚物模板填入 TiO_2 後之 TEM 切片觀察與 X 光能譜散佈分析儀 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) 元素分析圖，而第 7A 和 7B 圖係分別為團聯共聚物模板填入 BaTiO_3 後之 TEM 切片觀察與 EDS 元素分析圖，可以看出 TiO_2 與 BaTiO_3 均有填入奈米孔洞內。

最後，第 2 圖所述之奈米材料係可藉由溶液-凝膠製

程製備，由紫外光(UV)除去 PS 團聯共聚物模板後，可以得到非晶態的奈米無機材料；亦可以經由低溫燒結(550℃)除去高分子模板，而得到具有結晶相的奈米無機材料。由掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)之形態觀察，進行微結構的分析鑑定。例如，如第 8 圖所示，其係為具雙螺旋(gyroid)奈米微結構之 PS-PLLA 團聯共聚物模板所製得之 SiO_2/PS 奈米複合材料之 SEM 圖，其中，第 8A 圖係為其團聯共聚物塊材之結構，第 8B 圖係為其雙團聯共聚物 SiO_2/PS 奈米複合材料經由 UV 裂解後，所得到非晶態互穿網狀結構，而第 8C 圖係為其雙團聯共聚物 SiO_2/PS 奈米複合材料經由低溫燒結裂解後，所得到結晶性網狀結構。另，例如，如第 9 圖所示，其係為具螺旋(helix)奈米微結構之 PS-PDLA 團聯共聚物模板所製得之 SiO_2/PS 奈米複合材料之 SEM 圖，其中，第 9A 圖係為其團聯共聚物塊材之結構，第 9B 圖係為其雙團聯共聚物 SiO_2/PS 奈米複合材料經由 UV 裂解後，所得到非晶態互穿網狀結構，而第 9C 圖係分別為其雙團聯共聚物 SiO_2/PS 奈米複合材料經由低溫燒結裂解後，所得到結晶性網狀結構。

本發明係利用以上所述之由下而上(Bottom-up)方式合成具有結構多樣性的團聯共聚物模板，除了可填入 SiO_2 、 TiO_2 及 BaTiO_3 外，亦可以填入其他不同的填充材料，例如高分子或是金屬等具有功能性的材料，因而製備各式各樣的功能性奈米複合材料，除去團聯共聚物模板後，亦可以得到各種不同形狀的奈米材料。利用這樣

的技術平台，在奈米微結構與不同填充材料的排列組合下，勢必可以開發出一系列多采多姿的奈米材料，實在為一具有潛力的技術。

此外，本發明除可藉由團聯共聚物製備出塊狀之團聯共聚物塊材，亦可製得薄膜狀之團聯共聚物薄膜，進而製得具多孔性薄膜狀之團聯共聚物模板。以 PS-PLLA 為例，其製備方式係如下所示：將 1wt% 團聯共聚物 PS-PLLA 溶液藉由旋轉塗佈的方式在導電基材銦錫氧化物(ITO)上成膜，經由適當的溶劑和揮發速率的調控，可製備出厚度約 70nm 且具有垂直定向規則排整的包含奈米柱狀微結構之團聯共聚物薄膜。為了增加團聯共聚物薄膜與無機導電基材的吸附性，以避免在後續採用濕式法裂解 PLLA 的過程中，團聯共聚物薄膜會有脫附的情況產生，故利用有機分子在 ITO 基材表面上作化學修飾可有效的增加有機和無機介面的吸附力。而後將製備得之團聯共聚物薄膜浸泡在氫氧化鈉 (NaOH)/ 甲醇 (methanol) 水溶液中除去 PLLA 鏈段，則可得到一孔洞大小約 15~20nm 的團聯共聚物模板。如第 10 圖所示，其係為將團聯共聚物薄膜之 PLLA 部分裂解掉後之利用掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscopy, SPM) 所得之影像。

接著，可再利用電化學合成方式將填充材料填入上述團聯共聚物模板之孔洞中，以製得奈米複合薄膜。其製備方式，以填充材料為導電高分子苯胺的單體為例，係可如下所述：將導電高分子苯胺的單體溶於稀硫酸水

溶液中，之後再以三極法(工作、接觸、參考電極)的方式，係以具有孔洞模板塗佈的 ITO 為工作電極、白金電極為接觸電極及 Ag/AgCl 電極為參考電極，在電解槽中施與一反應電位使高分子單體透過擴散、電化學反應的方式在導電基材上進行電聚合反應。為了使電鍍液可擴散進入有機奈米孔洞內，在實驗流程中加入三級醇作為一界面活性劑，之後經由毛細作用力使得苯胺的電鍍液可有效的擴散進入孔內而進行電聚合反應，而由實驗結果也會發現到若電聚合反應速率過快，較難控制苯胺在不同孔洞內成長的均一性，而影響到最後導電高分子分佈的情形，而透過脈衝電鍍的方式以及搭配微電流的調控下，導電高分子則可均勻的沉積在 PS 的有機奈米孔洞內，而製備得導電高分子/高分子奈米複合薄膜。例如，如第 11 圖與第 12 圖所示，其係分別為導電高分子填充於團聯共聚物模板之孔洞內後，利用掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscopy, SPM) 與 SEM 所拍攝得之影像。

以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

- 第 1 圖 係為本發明之利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法之流程圖；
- 第 2 圖 係為本發明之利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法之多個實施例之流程示意圖；
- 第 3 圖 係為本發明以 PS-PLLA 為例之合成團聯共聚物之實驗流程示意圖
- 第 4 圖 係為本發明之雙團聯共聚物塊材經四氧化鈦染色之 TEM 質量厚度對比影像圖；
- 第 5A 圖 係為本發明之 PS-PLLA 雙團聯共聚物塊材之 TEM 圖；
- 第 5B 圖 係為本發明之 SiO_2/PS 複合材料之 TEM 圖；
- 第 6A 圖 係為本發明之 TiO_2/PS 複合材料之 TEM 圖；
- 第 6B 圖 係為本發明之 TiO_2/PS 複合材料之 EDS 元素分析圖；
- 第 7A 圖 係為本發明之 BaTiO_3/PS 複合材料之 TEM 圖；
- 第 7B 圖 係為本發明之 BaTiO_3/PS 複合材料之 EDS 元素分析圖；
- 第 8 圖 係為本發明之具雙螺旋奈米微結構之 PS-PLLA 團聯共聚物模板所製得之 SiO_2/PS 奈米複合材料之 SEM 圖；
- 第 9 圖 係為本發明之具螺旋奈米微結構之 PS-PDLA 團聯共聚物模板所製得之 SiO_2/PS 奈米複合材料

之 SEM 圖；

第 10 圖 係為本發明將團聯共聚物薄膜之 PLLA 部分裂解掉後所得之團聯共聚物模板之 SPM 圖；

第 11 圖 係為本發明將導電高分子填充於團聯共聚物模板之孔洞內後之 SPM 圖；以及

第 12 圖 係為本發明將導電高分子填充於團聯共聚物模板之孔洞內後之 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

S11-S15：步驟流程圖；以及

S21-S24：步驟流程圖。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

098122686

※ 申請日：

98-7-3

※IPC 分類：

C8J 9/16

B82B3/00

一、發明名稱：(中文/英文)

利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法

FABRICATION METHOD OF NANOMATERIALS

USING BLOCK COPOLYMER TEMPLATES

二、中文發明摘要：

本發明係揭露一種利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法。其係利用由可分解性及不可分解性之複數個單體聚合得之團聯共聚物製備團聯共聚物塊材，經除去其可分解性部分後，得到具複數個孔洞之團聯共聚物模板，這些孔洞係具週期性排列之奈米微結構。再結合奈米反應器的概念，利用如溶液-凝膠法或是電化學合成方式填入各種填充材料，如陶瓷、金屬與高分子等，可製得包含奈米微結構的複合材料。經除去高分子之團聯共聚物模板後，即可得到具有奈米微結構的反相性奈米材料。

三、英文發明摘要：

A fabrication method of nanomaterials using block copolymer templates is disclosed. First, a block copolymer bulk is made from a block copolymer polymerized from a plurality of decomposable and undecomposable monomers. By removing the decomposable portion of the block copolymer bulk, the block copolymer template with a plurality of holes is obtained, and these holes have nanostructures with regular arrangement. By exploiting a nanoreactor concept, a sol-gel process or an electrochemical synthesis, for example, is then carried out within the template such that the holes are filled with various filler materials, such as ceramics, metals and polymers, so as to prepare a nanocomposite having the nanostructure. After removing the polymer template, the nanomaterial with the nanostructure is manufactured.

七、申請專利範圍：

1. 一種利用團聯共聚物模板製造奈米材料之方法，包括下列步驟：
 - a) 提供一團聯共聚物，其係由包括至少一可分解性單體及至少一不可分解性單體之複數個單體聚合而成；
 - b) 利用該團聯共聚物製備一團聯共聚物塊材，該團聯共聚物塊材之一可分解性部分係形成具週期性排列之複數個奈米微結構；
 - c) 選擇性水解該團聯共聚物塊材，以裂解該可分解性部分之鏈段，經除去該可分解性部分後，取得具複數個孔洞之一團聯共聚物模板，且該複數個孔洞之孔徑或相鄰二孔洞中心間之距離係為15-80 奈米；
 - d) 將一填充材料填充於該團聯共聚物模板之該複數個孔洞內，製得包括該複數個奈米微結構之一複合材料；以及
 - e) 使用一紫外光、一低溫燒結、一有機溶劑或一超臨界流體將該複合材料之該團聯共聚物模板去除，取得具該複數個奈米微結構之複數個奈米材料。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該步驟 b)係更包括將該團聯共聚物溶解於一溶劑，經由該溶劑揮發，而製備得該團聯共聚物

塊材。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該複數個單體係包括掌性分子及非掌性分子。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之製造奈米材料之方法，其中該掌性分子係具可分解性。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該可分解單體係包括一生物可分解性單體，該不可分解單體係包括一生物不可分解性單體。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之製造奈米材料之方法，其中該生物可分解單體係包括 L-乳酸、D-乳酸或 D,L-乳酸。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之製造奈米材料之方法，其中該生物不可分解單體係包括苯乙烯。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之製造奈米材料之方法，其中該團聯共聚物塊材係包括聚苯乙烯-聚 L-乳酸團聯共聚物塊材、聚苯乙烯-聚 D-乳酸團聯共聚物塊材或聚苯乙烯-聚 D,L-乳酸團聯共聚物塊材。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該奈米微結構係包括圓球、圓柱體、層板、特殊的雙連續相、穿孔層板或螺旋結構。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之製造奈米材料之方

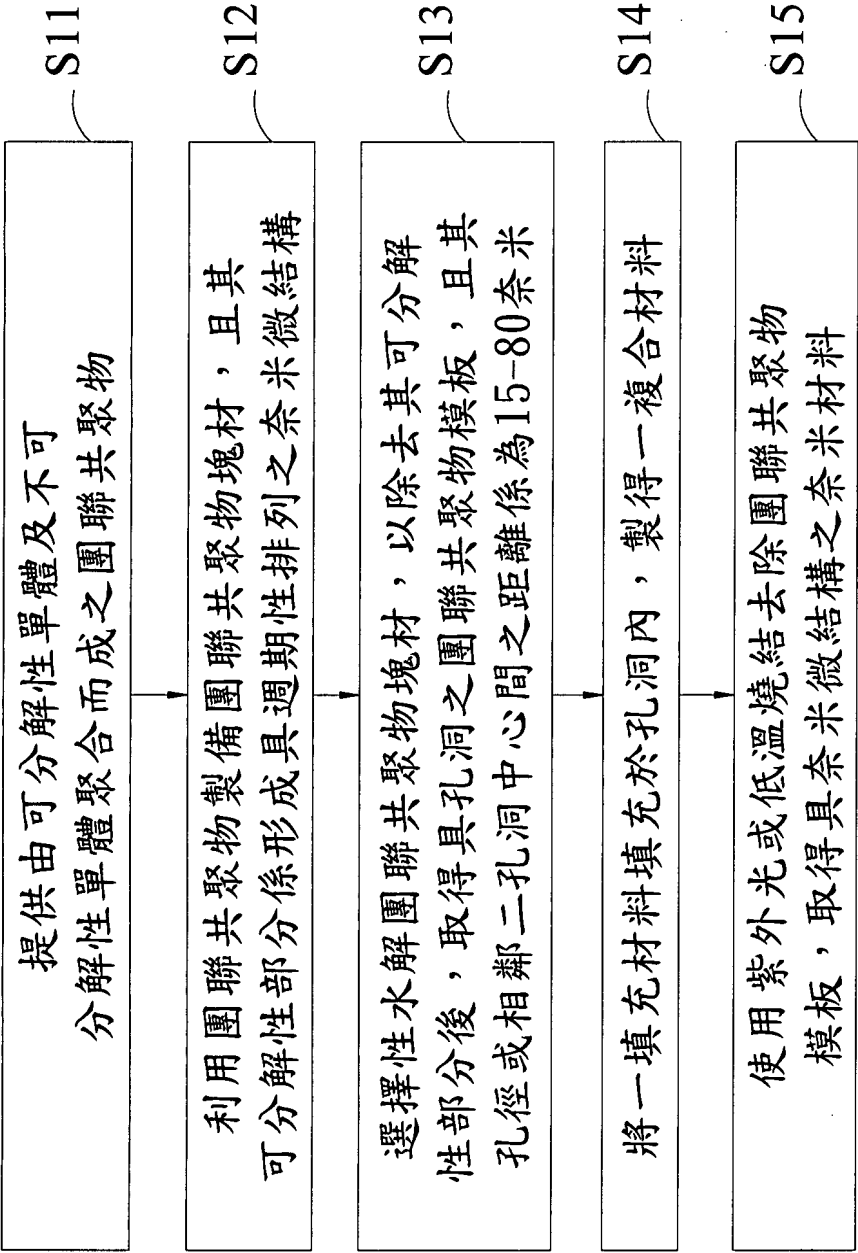
法，其中具該圓球結構之該奈米微結構係週期性排列成體心立方結構，而具該圓柱體結構之該奈米微結構係週期性排列成六方最密堆積圓柱體結構。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之製造奈米材料之方法，其中該奈米微結構係由該團聯共聚物塊材之體積分率所控制。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該步驟 d)係藉由溶液-凝膠法、電化學合成方式或化學沉降法將該填充材料填充於該團聯共聚物模板之該複數個孔洞內。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該填充材料係為陶瓷材料、高分子材料、金屬材料或其組合。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製造奈米材料之方法，其中該陶瓷材料係包括二氧化矽、二氧化鈦或鈦酸鋇。
15. 如申請專利範圍第 13 項所述之製造奈米材料之方法，其中該高分子材料係包括一導電高分子，該導電高分子之材料包括苯胺之聚合物。
16. 如申請專利範圍第 13 項所述之製造奈米材料之方法，其中該複合材料係包括陶瓷/高分子、金屬/高分子或高分子/高分子所組成之複合材料。
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該奈米材料係包括有機/無機複合奈米材

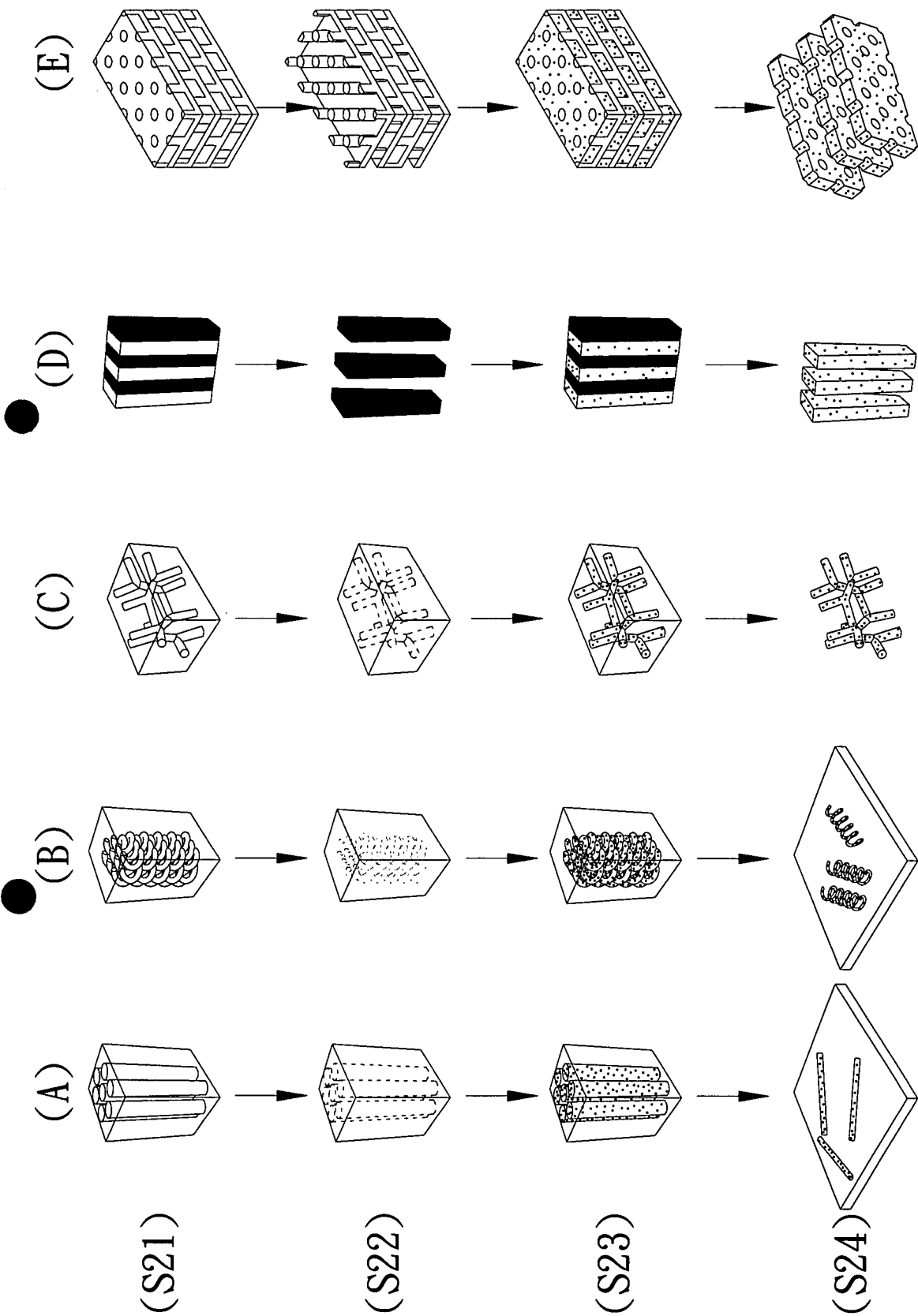
料、無機/無機複合奈米材料或無機奈米材料。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中藉由該紫外光或該低溫燒結除去由高分子組成之該團聯共聚物模板後，所得之該奈米材料係分別為非晶態或結晶相。
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米材料之方法，其中該步驟 b)更包括利用該團聯共聚物製備一團聯共聚物薄膜。
20. 如申請專利範圍第 19 項所述之製造奈米材料之方法，其中該團聯共聚物薄膜之可分解部分經裂解後，係可取得一薄膜狀且具複數個孔洞之團聯共聚物模版，且將該複數個孔洞填充後係可得一奈米複合薄膜。

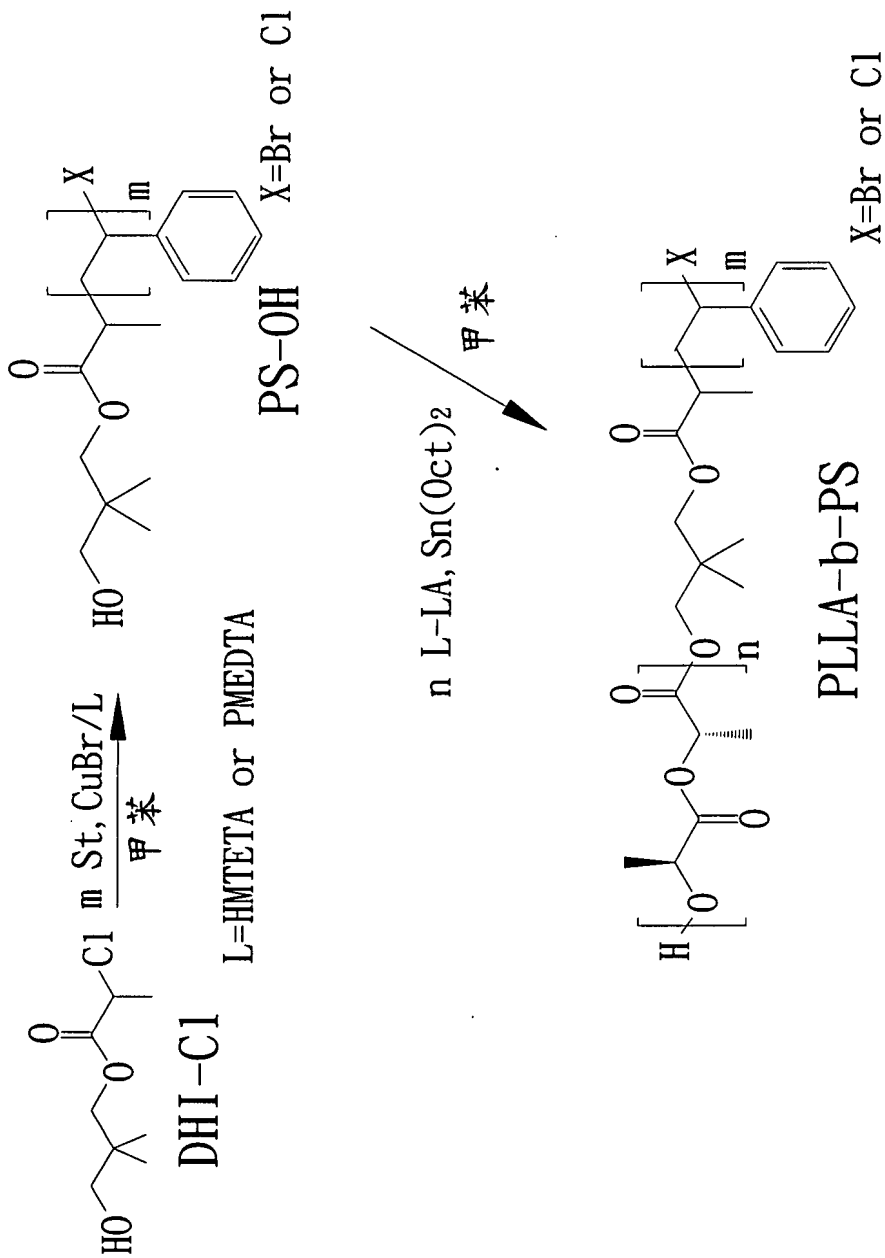
八、圖式：



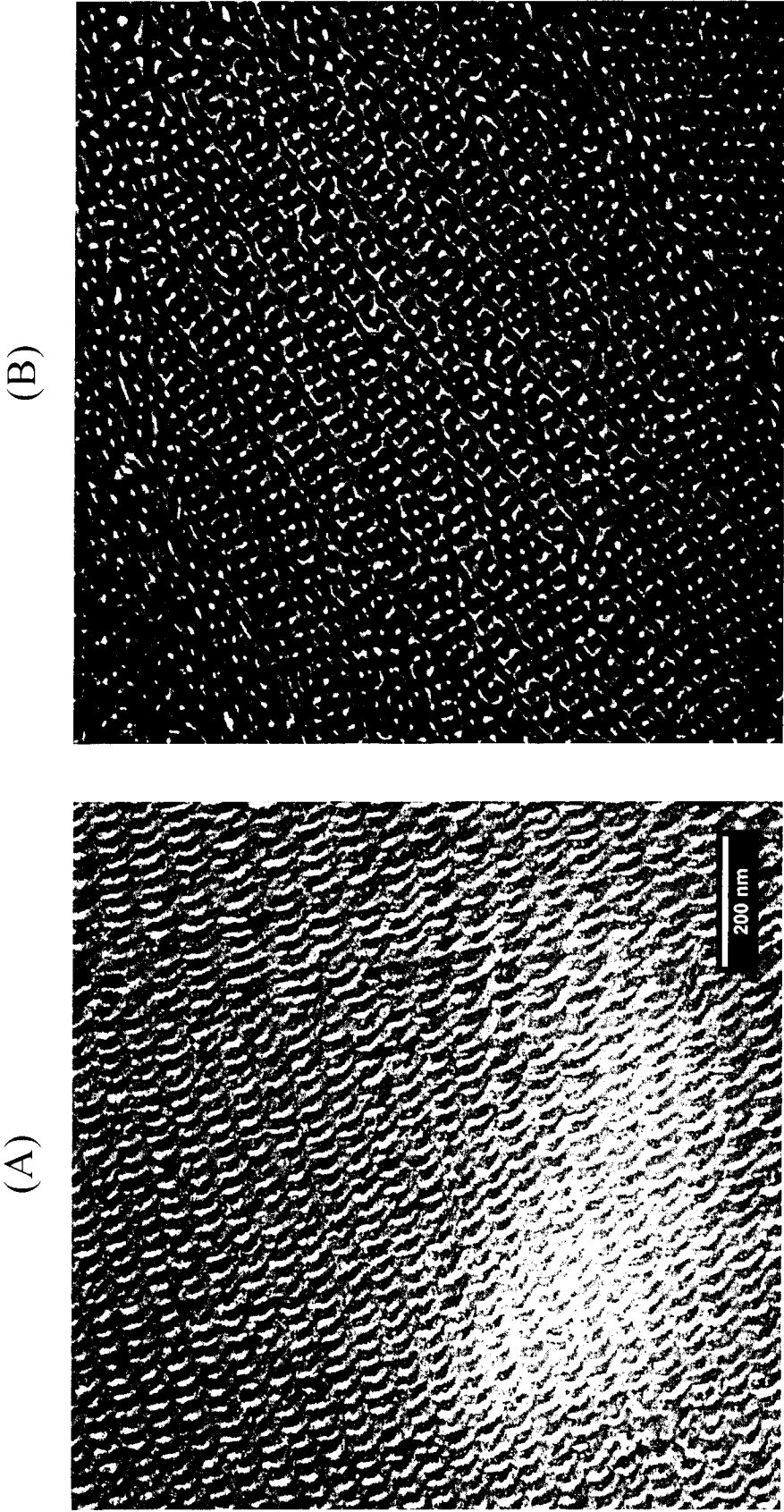
第 1 圖



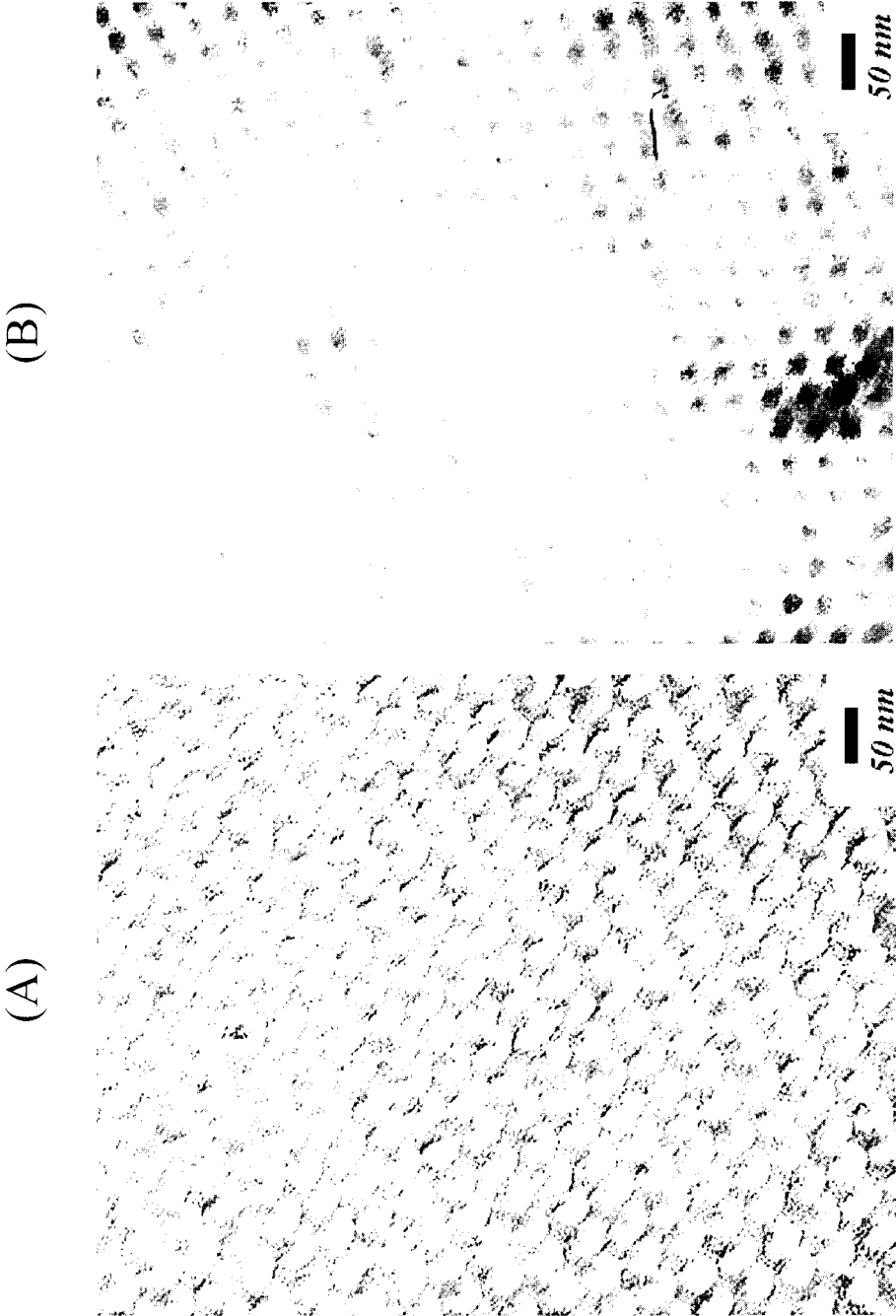
第 2 圖



第 3 圖

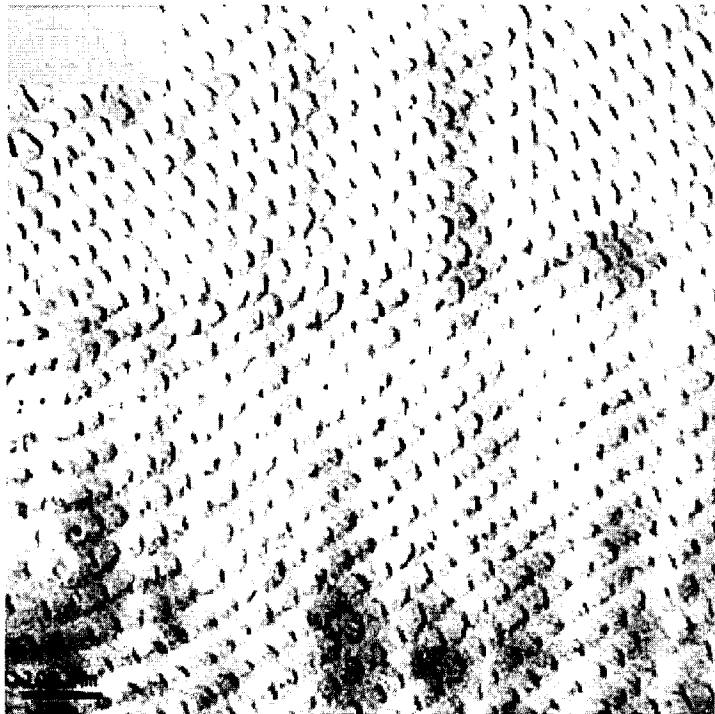


第 4 圖

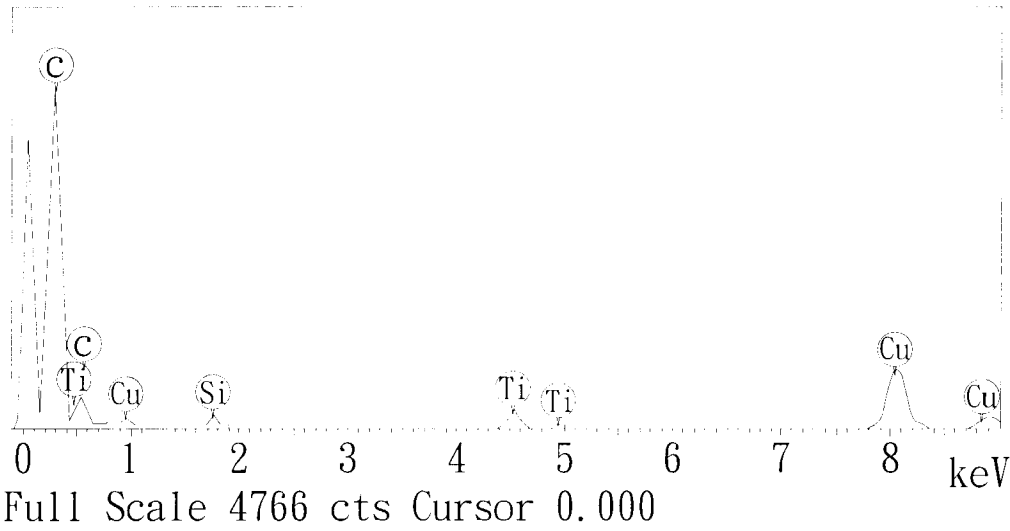


第 5 圖

(A)

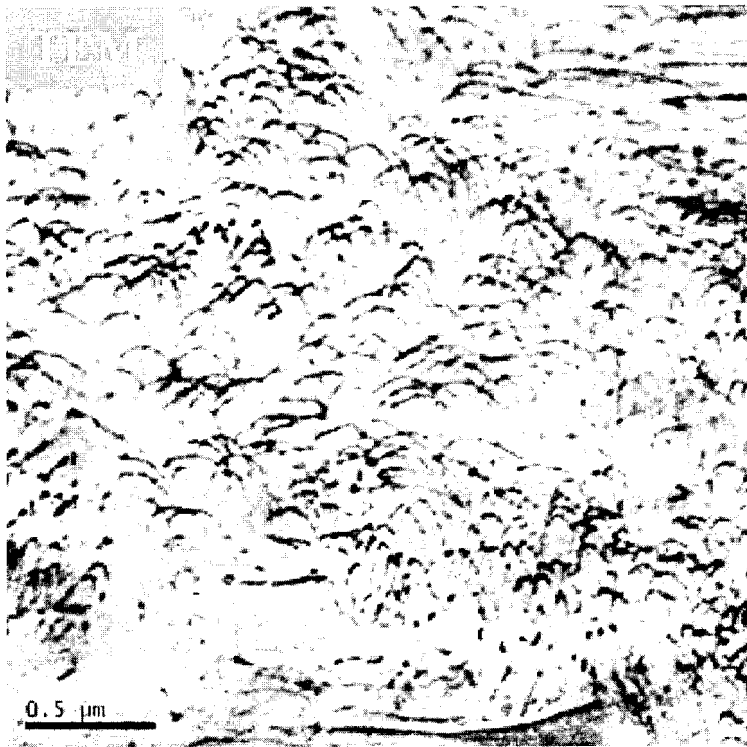


(B)

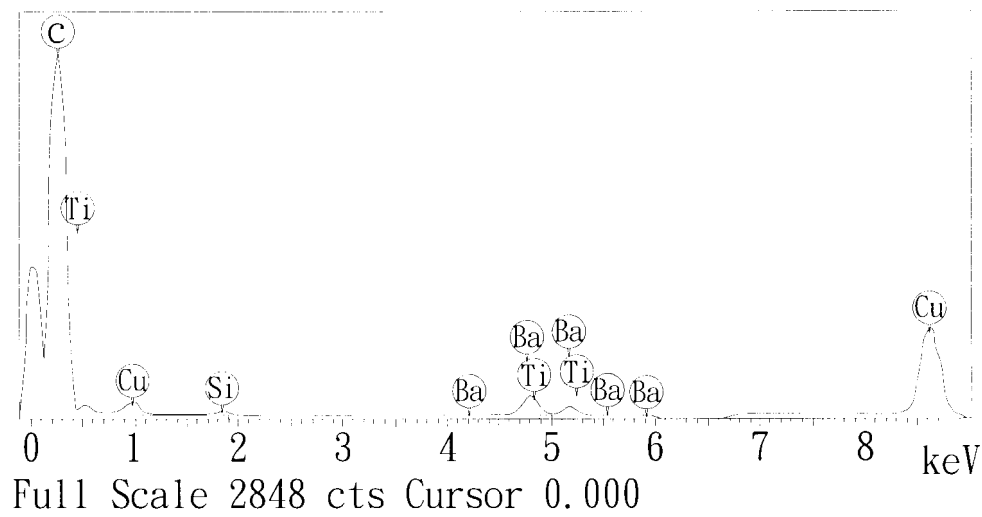


第 6 圖

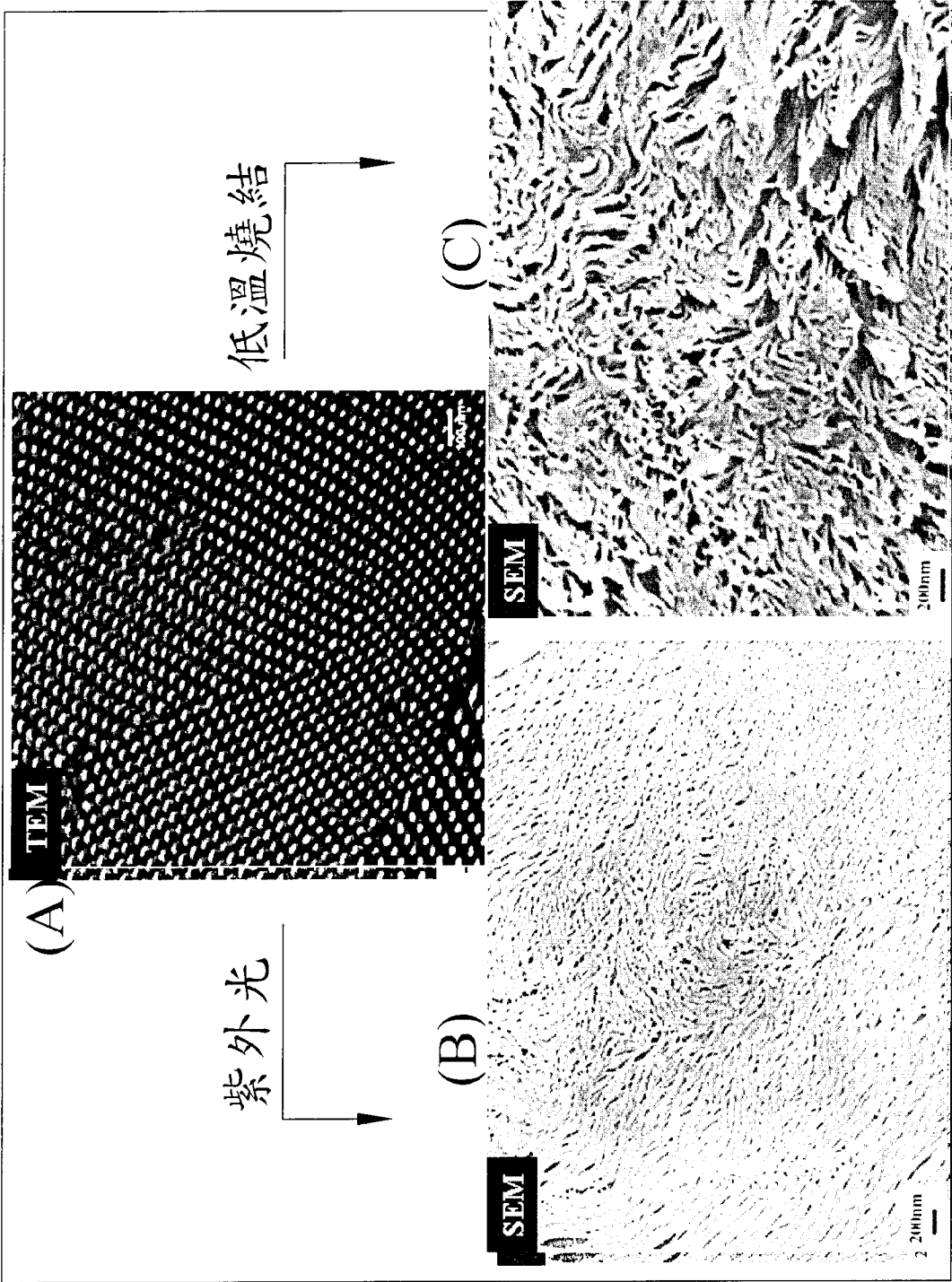
(A)



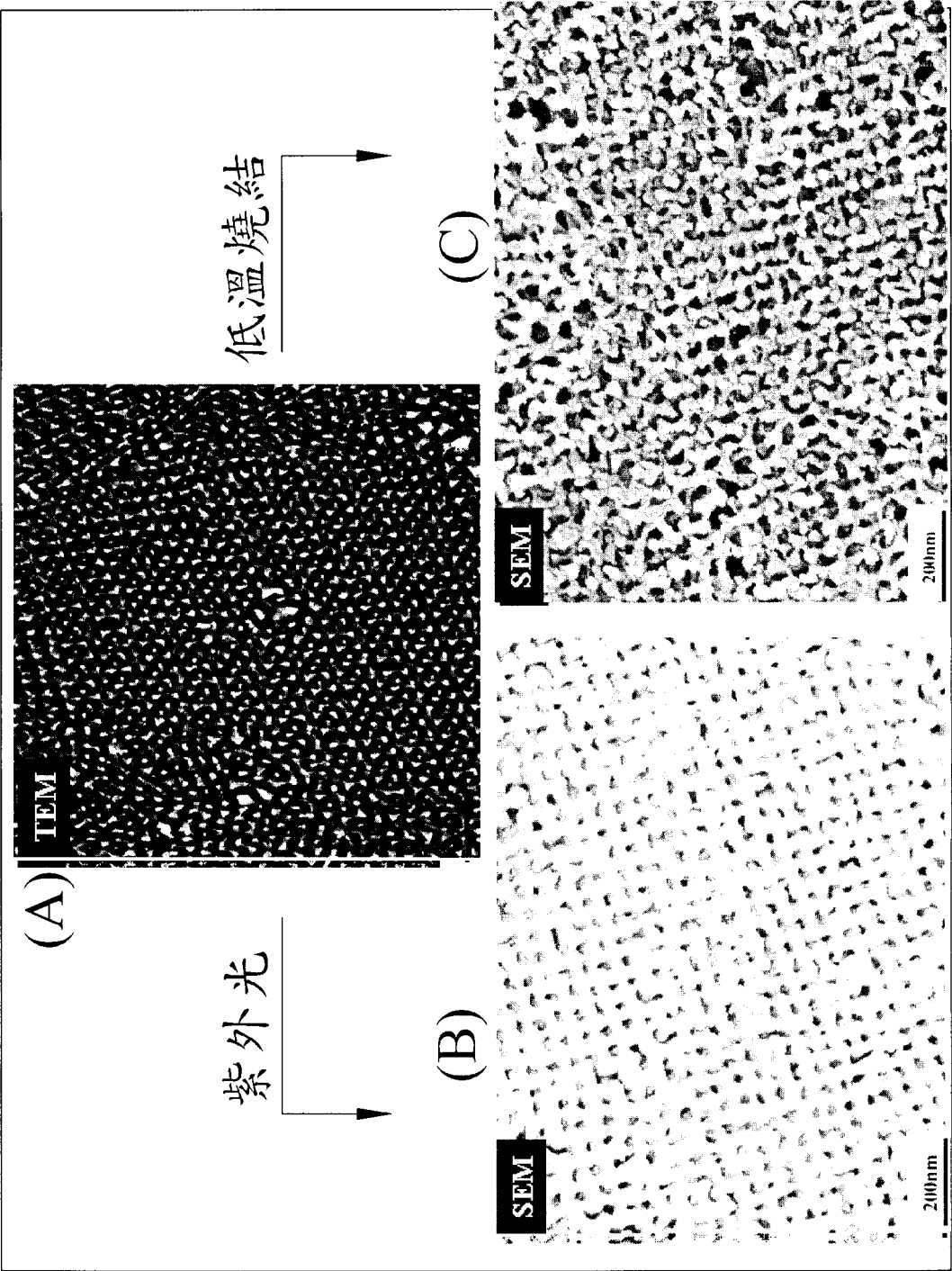
(B)



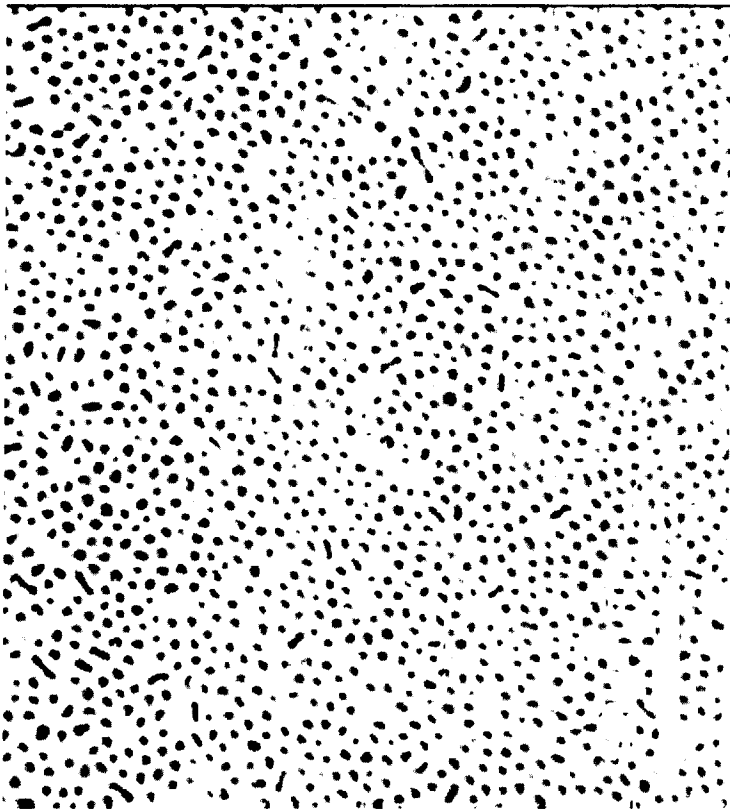
第 7 圖



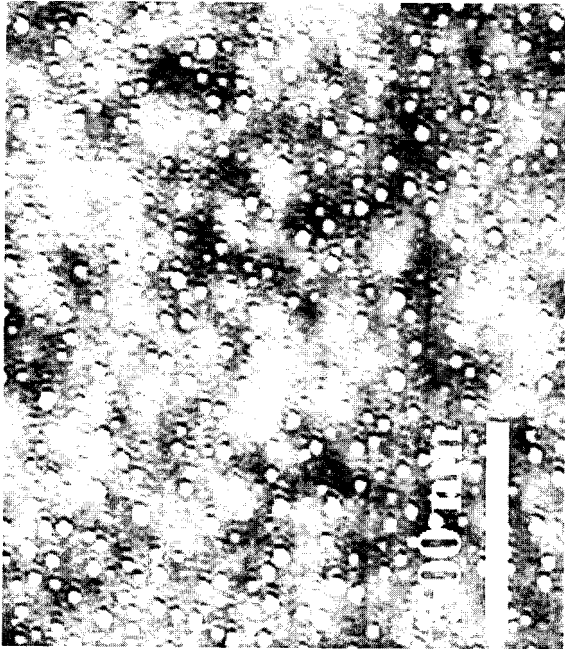
第 8 圖



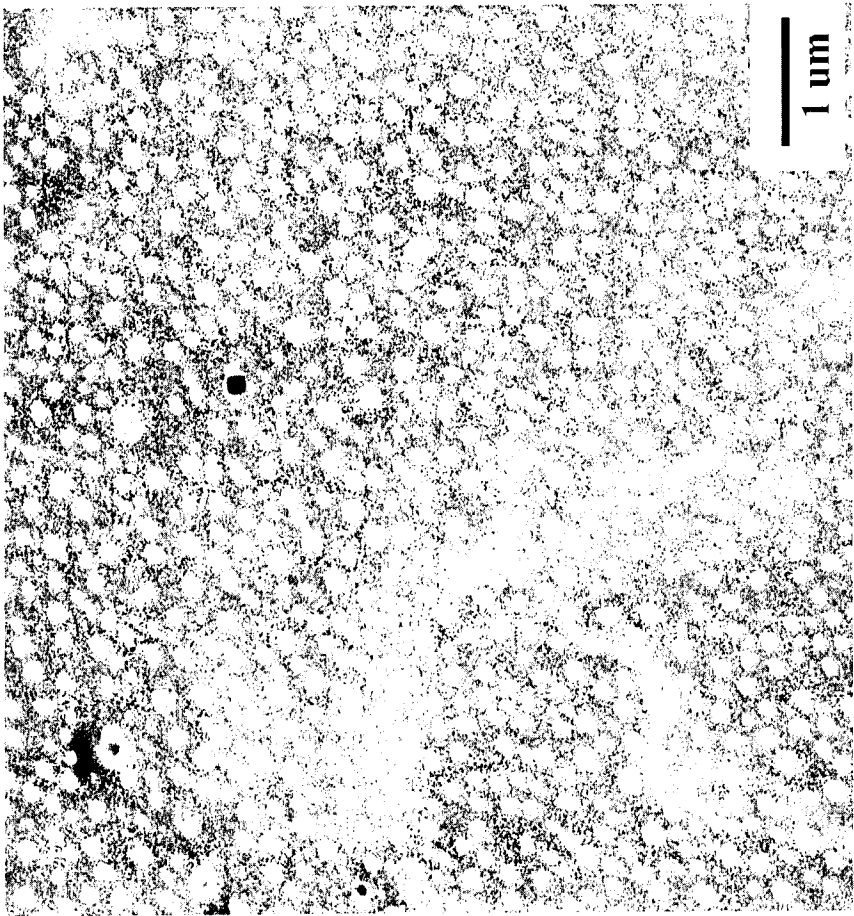
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S11-S15：步驟流程圖。

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