

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

氣相燃燒 合成 SiC 及 SiO₂ 奈米顆粒之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2212-E-002-069

執行期間：92年 8 月 1 日至 93年 7 月 31 日

計畫主持人：馬小康

計畫參與人員：林原輝、李國鼎

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學機械工程學研究所

中 華 民 國 九 十 三 年 八 月

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 92-212-E-002-069

計畫題目：氣相燃燒 合成 SiC 及 SiO₂ 奈米顆粒之研究

執行期限：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

主持人：馬小康 教授 台灣大學機械所

計畫參與人員：林原輝、李國鼎 台灣大學機械所

一、摘要

利用氣相燃燒合成法合成奈米等級 SiO₂ 產物，在火焰的高溫環境下有自我純化、同質成核的特性，並有可連續式生產，產物均質度較高等眾多優點。而由文獻中可知燃燒合成產物的粒徑受到火焰燃料、前置物種類、通入源濃度、火焰溫度、燃燒器種類等眾多因數的影響。

本文在甲烷火焰中通入不同的矽前置源 HMDSA (C₆H₁₉NSi₂) 與 HMDSO (C₆H₁₈OSi₂)，並藉由平板燃燒器火焰結構穩定、火焰溫度分佈平均的特性，探討當量比與濃度變化對奈米產物粒徑的影響。(實驗設備如圖 1 所示)。

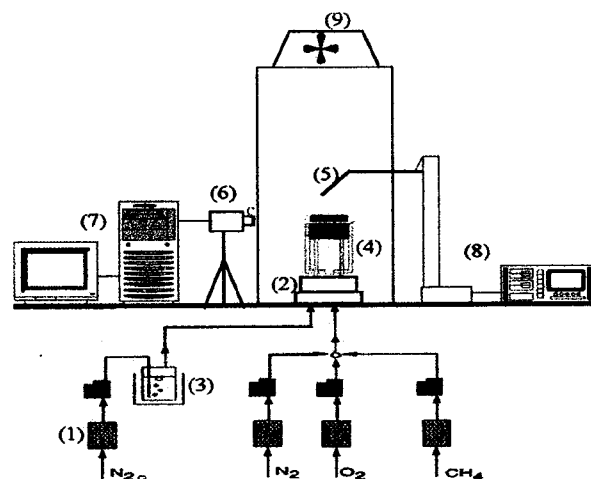


圖 1 實驗裝置示意圖

(其中① flow meter；② mixer；③ HMDSA/O bottle；④ Burner；⑤ thermal couple or particle collector；⑥ digital camera；⑦ PC；⑧ XYZ-translation axis；⑨ stage controller；⑩ exhaust Channel)

通入矽前置源後，由於生成顆粒在高溫下產生之黑體輻射，使甲烷火焰由原本的淡藍色變成粉紅色，火焰反應溫度降低並有白色煙粒自火焰中生成。同濃度下，提高當量比使火焰溫度上升，同當量比下，提高濃度則火焰溫度下降，使用 HMDSA 或 HMDSO，在相同的實驗條件下，具有相似的火焰結構與溫度分佈。儀器分析證實產物中含有 SiO₂ 與 SiO，生成產物粒徑介於 10~25 nm 之間。

由實驗結果得知，當量比相同時，提高通入濃度會使反應產物粒徑上升。相同通入濃度時，提高當量比會使反應產物粒徑下降。在相同操作條件下，HMDSA 與 HMDSO 有相同的粒徑變化趨勢，而使用 HMDSO 較使 HMDSA 有較小的產物粒徑，推論與分子結構中含有氧分子有關。

比較相同實驗操作條件下，使用平板燃燒器較本生式燃燒器能得到較小的產物粒徑，推斷與平板式火焰有較高的平均溫度，以及火焰長度較短，降低反應碰撞的停滯時間有關。

關鍵詞：氣相燃燒合成、二氧化矽顆粒、火焰溫度、火焰結構、化學組成

Abstract

Using Gas-phase combustion synthesis theory to produce nanosized silicon has the property of self-purifying and homologous

nucleation, and the advantages of continuous manufacture and high-purity product. According to the references, the diameter of product is influenced by some experimental conditions, such as fuel, precursor, concentration, reaction temperature, and reaction burner. In the different experimental conditions, this study adds HMDSA and HMDSO into the methane flame burner, and according to the property of the stable flame structure and uniform temperature distribution in the premixed flat flame burner to establish the relationship of diameter with fuel-air ratio and concentration of precursor

After adding the precursor into the premixed flat flame, the color of methane flame is changed from blue to pink, the flame temperature is lowered, and the white smog is generated from the flame. The temperature will increase with the fuel-air ratio at the same concentration, but will decrease with the increase of concentration at the same fuel-air ratio. By using HMDSA and HMDSO, the flame will have the same flame structure and tendency of temperature. The instrument analysis result of product proves that the product is composed of SiO and SiO₂, and the diameter of product is about 10~25 nm.

From the results of experiment, the diameter will increase with the increase of concentration at the same fuel-air ratio, but decrease with the fuel-air ratio at the same concentration. HMDSA and HMDSO have the same tendency of diameter, but the product of HMDSO is smaller, which is concluded that the result of this experiment is related to the fact the chemical structure of HMDSO includes one oxygen molecular than HMDSA.

In the same experimental condition, the diameter of product in the flat flame burner is smaller than in the Bunsen burner, which is inferred that the flat flame burner has the higher uniform temperature and shorter flame length that can lower residence time and strike ratio.

Keywords : combustion synthesis, flame temperatures, flame structure, chemical composition.

二、緣由與目的

材料科技是 21 世紀產業發展的原動力，也是整體科技產業之基礎，其中奈米

材料科技的發展更是關鍵。近年來在科技先進的國家裡，藉著奈米材料科技的應用，為新材料的創出提供了新的方法。

奈米材料的應用是將傳統材料經奈米科技技術處理，而獲得具有化學上的表面與介面效應、光電磁學上的量子尺寸效應和小尺寸效應等獨特特性。藉由應用奈米材料的特性，可使產品不但輕薄短小，更具省能源、高容量密度、高精細、高性能、高功能和低公害。因此奈米材料在各應用領域上被視為前瞻性材料。

使用物理法製造奈米粉末，其原理簡單設備要求低，產率較高，但顆粒尺度大，難於達到 100 奈米以下，並且粒度分佈範圍寬、表面污染嚴重、活性較低。化學法製造產率高、成本較低，但適用材料種類卻有限，且粉末表面因容易受雜質污染而使純度下降。而使用氣相燃燒合成法可用來合成 2~100 nm 的奈米級微細顆粒，並具有 (1) 在火焰的高溫環境下有自我純化 (Self-purifying)、同質成核 (Homologous nucleation) 的特性；(2) 操作條件 (溫度、反應物濃度等) 及產物特性可調整設計的範圍廣；(3) 連續式生產，產物均質度較高等優點 [1、2、3]。

本計畫目的是探討以 HMDSA 與 HMDSO 為矽前置源，在預混本生和平板燃燒器中利用氣相燃燒法合成矽化物之奈米顆粒的相關特性，包括：火焰結構、火焰溫度、產物成分、生成顆粒粒徑分佈等等變化。

三、結果與討論

(一) 使用本生式燃燒器

圖 2 是當量比變化 0.8~1.0，HMDSA 濃度變化 0%~1.13% 的本生式甲烷火焰結構圖。在未通入矽前置源時，甲烷火焰的內外焰分界並不明顯，內焰顏色為半透明的亮藍色，外焰為透明色，火焰長度約為 1.5 cm。調整當量比為 0.8，通入濃度 0.28% 的 HMDSA 時，甲烷內外焰交界呈現粉紅色光，火焰長度稍稍增加為 1.6cm，

內焰顏色變深。當濃度升高到 0.56%，火焰顏色明顯可看出內外焰的交界，內焰顏色轉為亮藍色，外焰則呈現明顯的粉紅色，根據 1996 年 Chagger 等人在甲烷對稱

編號	1	2	3	4	5
HMDSO 莫爾分率 (%)	0.00	0.28	0.56	0.84	1.13
0.8					
0.9					
1.0					

圖 2 當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰結構

編號	1	2	3	4	5
HMDSA 莫爾分率 (%)	0.00	0.28	0.56	0.84	1.13
0.8					
0.9					
1.0					

圖 3 當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰結構

擴散式火焰中觀察到現象，此為 SiO_2 開始生成的現象，濃度持續提高到 0.84% 及 1.13%，矽前置源參與反應造成氧氣不足，使得火焰結構拉長，火焰整體結構明顯可看到內外焰。

圖 3 則是當量比變化 0.8~1.0，HMDSO 濃度變化 0%~1.13% 的本生式甲烷火焰結構圖。未通入矽前置源時，內焰顏色為半透明的亮藍色，外焰為透明色。調整當量比為 0.8，通入濃度 0.28% 的 HMDSO 後，甲烷內外焰交界呈現粉紅色光，此現象與加入 HMDSA 後之火焰現象相同，持續增高通入濃度至 0.56%、0.84%、1.13% 後，觀察火焰結構現象亦與通入 HMDSA 現象相同，整體火焰結構隨濃度的提高，使得因燃燒缺氧造成的火焰拉伸情形更為明顯，但相較 HMDSA 火焰情形，HMDSO 在相同當量比及濃度條件下，火焰的拉伸情形較輕微，推論與化學結構反應式有關(分子式中有 O 原子)。

圖 4 為當量比 0.8 的本生式火焰，未通入 HMDSA 時，火焰溫度由出口處 625 K，到 2cm 高處達到最高溫 1289 K，通入濃度 0.28% 會使出口處溫度升高到 662K，而在 1.5 cm 高處達到最高溫 1238 K，整體火焰平均溫度因加入前置物而提高，繼續通入達濃度 0.56%、0.84%，濃度的提高繼續使平均溫度升高，通入濃度 1.13% 則使火焰平均溫度迅速下降，前置物的加入先使溫度趨勢升高而後下降。

圖 5 當量比 0.8 的本生式火焰，使用 HMDSO 為前置物，與圖 4 有相同趨勢，加入前置物後，隨通入濃度提高溫度先上升，在濃度達 1.13% 後，溫度則開始下降。

使用 HMDS (HMDSA、HMDSO) 作為前置源，在當量比小於 1 時，濃度增加由低至高會使溫度趨勢先上升再下降。在當量比等於 1 時，使用 HMDSA、HMDSO 有不同的溫度趨勢圖，低濃度 HMDSA 會使溫度下降而 HMDSO 則使溫度上升，繼續提高濃度 HMDSA 與 HMDSO 則都使溫度下降，推斷此現象為分子結構式中，

HMDSO 具有一個氧分子能做為額外的氧化劑所造成的影響。

根據圖 6 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 EDS (能量散布光譜儀) 產物分析圖之分析，樣品中含有氧 (O) 與矽 (Si) 兩種元素。不論使用 HMDSA 或 HMDSO 以提供矽來源，產物的 EDS 圖譜皆十分相似。所收集到的火焰合成顆粒主要為白色，並混雜少量的棕色粉末，其中白色粉末是 SiO_2 顆粒而棕色的則應該是 SiO 與 Si 顆粒的顏色[6、7、8]。此一結果可確認兩種有機矽化合物在高溫環境下氧化都能合成出含有氧和矽的化合物。

當量比為 0.58、加入 0.28%HMDSA 時原始產物的 XRD 分析結果顯示產物為非結晶物質，只出現單一主峰在 27 度之高峰，這可能是因為產物為非結晶狀態或顆粒細微以致訊號過於微弱[9]。圖 7 則是在氮氣環境下 1200°C 熱處理後的 XRD 圖譜[10]，可發現經過相當之熱處理後的圖譜與純 SiO_2 十分接近，由此可知前述的峰值寬帶應是因為生成的 SiO_2 顆粒太過微小所造成。

圖 8(A)(B)(C)分別為本生式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片，比較由 (A)~(C) 粒徑分佈約為 10nm~40nm，由外觀上觀察，顆粒之間撞擊現象明顯，使顆粒與顆粒撞成長串，甚至撞成尺寸遠大於 50 nm 塊狀結構，而隨當量比提高(0.8、0.9、1.0)，所觀察之產物結構較為鬆散，單一結構物較多，平均粒徑有較小的趨勢。

圖 9 為本生式燃燒器在出口 4 公分處，使用 HMDSA 在各濃度及當量比下，假設產物為分散的單一結構 SiO_2 下，所獲得的產物粒徑趨勢。由圖中可知當量比 0.8，在通入濃度 0.28%~1.13%條件下，隨通入濃度增高，產物粒徑會由 33.55 nm 先下降至 29.95 nm、21.31 nm，後上升至 33.88 nm，粒徑變化有先下降再上升的趨勢，對照同圖當量比 0.9 時，濃度增加而粒徑變化與當量比 0.8 時有相同的趨勢，濃度增加會使粒徑先下降再上升，但上升

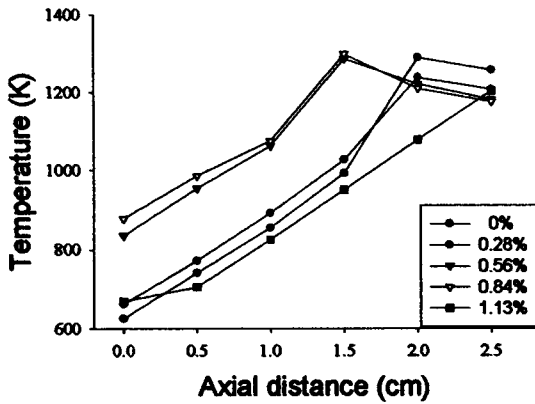


圖 4 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈

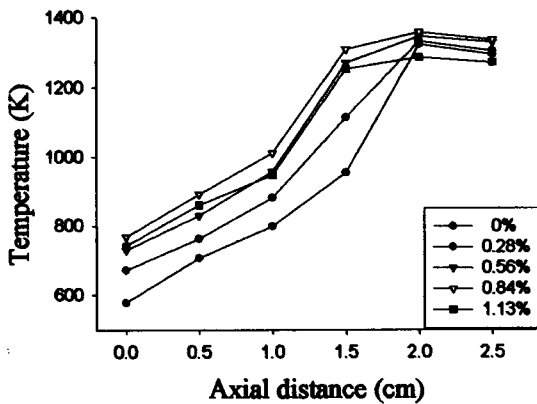


圖 5 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈

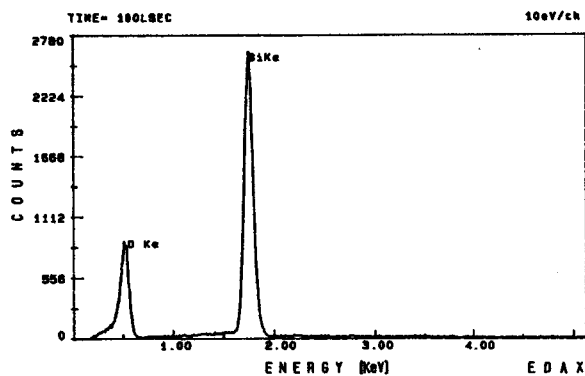


圖 6 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 EDS 產物分析圖

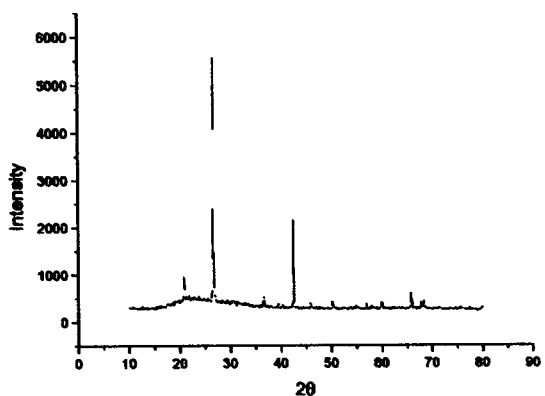
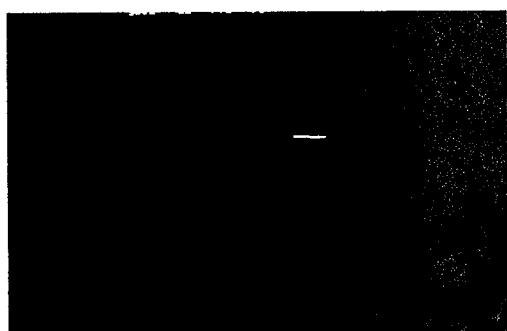
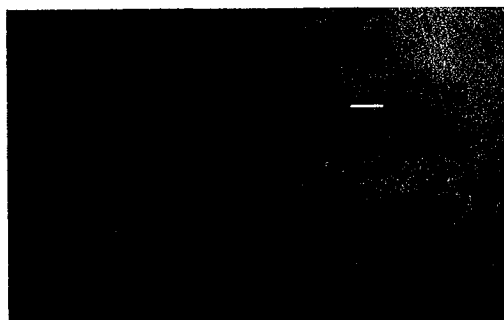


圖 7 當量比 0.8、0.28%HMDSA 之產物經 1200°C 熱處理後的 XRD 分析圖譜



(A)



(B)



(C)

圖 8 分別為本生式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片

點提前，再對照同圖當量比 1.0，濃度增加時粒徑尺寸則上升。

圖 10 為本生式燃燒器在出口 4 公分處，使用 HMDSA 在各濃度及當量比下，經公式換算的產物粒徑分析，與圖 9 比較，相同操作條件下，粒徑分佈有同趨勢，在當量 0.8 下，粒徑由 19.8 nm 先下降至 17.27 nm、16.60 nm，後上升至 26.633 nm，通入濃度增加會使粒徑先下降再上升。而由圖 11 可知，在當量比 0.8 下，使用 HMDSA 在各濃度下相較使用 HMDSA 有較小的產物粒徑。同樣的情形在當量比 0.9、1.0 時亦相同，在同濃度下 HMDSA 能生成較小的粒徑尺寸。

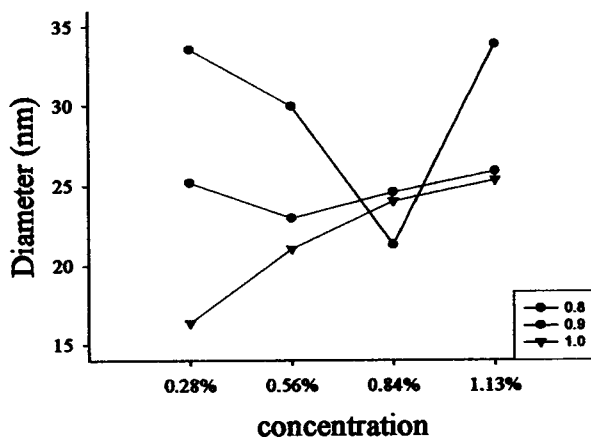


圖 9 燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物粒徑分析

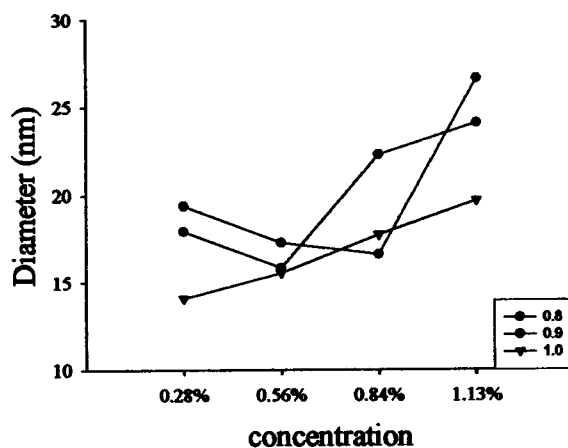


圖 10 燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物粒徑分析

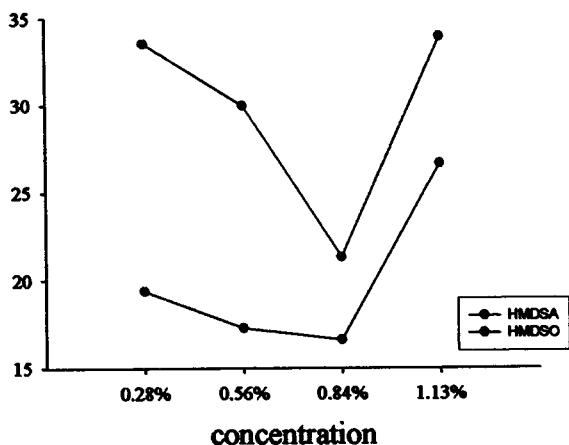


圖 11 本生式燃燒器中，HMDSA 與 HMDSO 在當量比 0.8 下，各濃度產物粒徑趨勢比較圖

(二) 使用平板式燃燒器

圖 12(A)(B)(C)(D) 為當量比 1.0 時，通入 HMDSA 前後之甲烷火焰結構成長圖。觀察火焰結構在未通入矽前置源時，火焰的顏色為甲烷燃燒的淡藍色光，火焰外觀為一平面火焰，火焰尖長度近似相等，通入濃度 HMDSA 後，火焰顏色由原本的淡藍色光變成略呈粉紅色光，焰尖形成中央拉高的現象，提高通入濃度由 0.28%、0.56%、0.84%、1.13% 後，火焰顏色亮度提高仍呈現粉紅色光，而火焰尖由平順的平面漸成中間較高的曲面，整體火焰面被拉伸。

圖 13 為平板式燃燒器在當量比 1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片。平均粒徑分布在 15 nm 左右，為成串的的組成結構。

在本生式燃燒器中，當量比為 0.8~1 的甲烷火焰中，通入濃度 0.28%~1.13% 的矽前置物 (HMDSA、HMDSO)。燃燒反應發生時，甲烷火焰會由原本的淡藍色變成粉紅色，內外焰交界變明顯，因氧化劑不足而使整體火焰結構被拉伸，且有白色煙粒自火焰中冒出。而使用 HMDSO 較使用 HMDSA 火焰拉伸情形較輕微，推斷與 HMDSO 結構中含有氧分子有關。

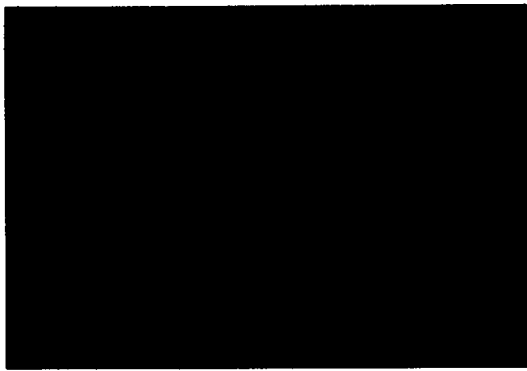
未通入前置物時，本生式燃燒器的軸向火焰溫度會隨著軸向距離的增加而上升，在上升到最高後出現變化幅度較低的

高原區段，而後溫度開始下降，高溫區會因當量比提高而後移。在低當量比條件下，通入前置物，火焰溫度會隨通入濃度的增加，呈現溫度先上升後下降的分佈趨勢，在當量比等於 1 時，使用 HMDSA、HMDSO 有不同的溫度趨勢圖，通入低濃度的 HMDSA 會使溫度下降，而 HMDSO 則使溫度上升，提高濃度 HMDSA 與 HMDSO 則都使溫度下降。

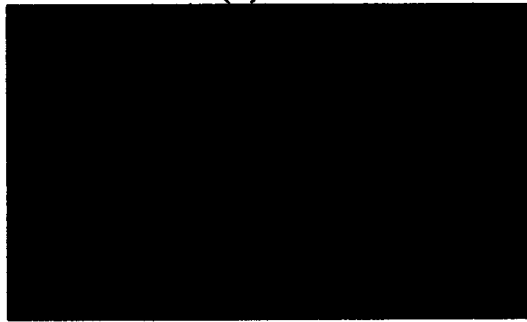
使用 HMDSA 或 HMDSO 作為矽前置物，在產物的 EDS 分析圖上有相似結構，由圖譜可知產物中含有氧與矽的成份。所收集到的產物顏色為白色，有些許棕色粉末，其中白色粉末應是 SiO_2 顆粒，棕色則是合成的中間產物 SiO 與 Si 的顏色。使用 XRD 分析在氬氣環境下，經 1200 度 C 熱處理 3 小時的產物，由圖知主峰值約處在 27 度處，此為主產物為 SiO_2 特徵。透過 TEM 照片可知粒徑分佈約為 10nm~40nm，由外觀上觀察，顆粒之間撞擊現象明顯，使顆粒與顆粒撞成長串，甚至撞成尺寸遠大於 50 nm 塊狀結構，而隨當量比提高(0.8、0.9、1.0)，所觀察之產物結構較為鬆散，單一結構物較多，平均粒徑有變小的趨勢。

四、計畫成果自評

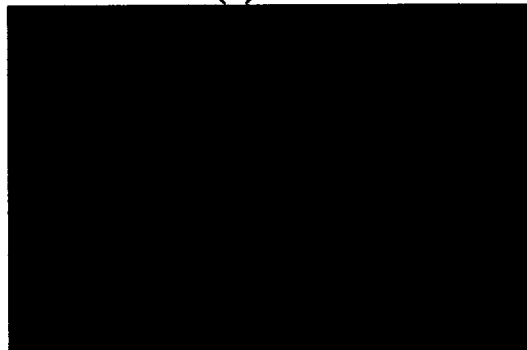
1. 貧油燃燒預混火焰燃燒系統、火焰結構觀察、火焰溫度量測、產物成分、粒徑等分析皆可正常運作，初步使用平板燃燒器用以合成奈米產物。
2. 未來計畫將在：完成不同前置物在平板燃燒器中對合成顆粒影響，平板火焰對產物影響模式建立，實驗參數的設定改善，改善現有之合成顆粒收集方法，發展其他類型奈米物合成控制，改變添加物質合成其他有應用價值奈米級顆粒，在操作變因上方面做更深入的探究，以及完成數值模擬與實驗知比較。
3. 本計畫所延街的相關的執行成果與結論、討論已發表於參考文獻[13~15]之中。



(A)



(B)



(C)



(D)

圖 12 當量比 1.0 通入 HMDSA 之平板式火焰結構成長圖

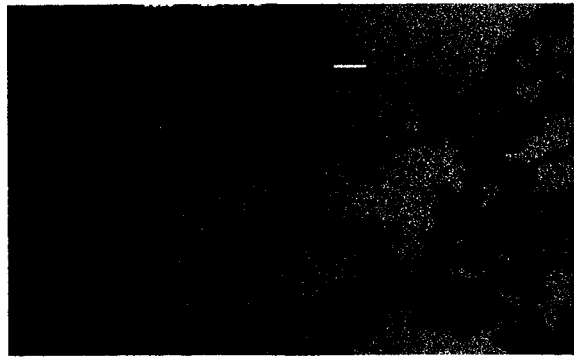


圖 13 平板式燃燒器在當量比 1.0, 通入 0.56 % HMDSA 之產物 TEM 照片

五、參考文獻

1. Wooldridge, M.S., *Progress Energy Combustion Science*, 24: 63-87 (1998).
2. Kruis, F. E., Fissan, H., and Peled, A., *Journal of Aerosol Science*, 29: 511-535 (1998).
3. Singhal, A., Skandan, G., Glumac, N., and Kear, B. H., *Scripta mater*, 44: 2203-2207 (2001).
4. Koda, S., *Progress Energy Combustion Science*, 18: 513-528 (1992).
5. Koda, S., and Fujiwara, O., *Combustion and Flame*, 73: 187-194 (1988).
6. Chung, S. L., Tsai, M. S., and Lin, H. D., *Combustion and Flame*, 85: 134-142 (1991).
7. Hodgman, C. D., and Weast, R. C., Chemical Rubber Pub. Co. (1964).
8. Dean, J. A., and Lange, N. A., McGraw-Hill (1985).
9. Axelbaum, R. L., Lottes, C. R., Huertas, J. I., and Rosen, L. J., *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.1891-1897 (1996).
10. 方立文, "利用 HMDS 在丙烷火焰中合成 SiO₂ 的研究", 國立台灣大學碩士論文, 民國 90 年。
11. Ma, H. K., Zhao, E., Yeh, C. L., and Chung, K. M., *Journal of Thermal Science*, 12(1): 89-96 (2003)
12. 馬小康, 趙以諾, 葉俊良, 方立文, 「中華民國燃燒學會第十三屆學術研討會」 (2003).
13. 趙以諾, "以有機係化合物 HMDSA 與 HMDSO 在丙烷預混火焰中合成奈米級矽化物顆粒之研究", 國立台灣大學博士

論文，民國 92 年。

14. Yeh, C. L., Zhao, E., Ma, H. K., and Fang, L. W., *The Fourth Asia-Pacific Conference on Combustion*, in press (2003)
15. Ma, H. K., Zhao, E., Yeh, C. L., and Chung, K. M., *Journal of Combustion and Plasmochemistry*, Vol.1, No.3, p.253-263, in Russian(2003)

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

氣相燃燒 合成 SiC 及 SiO₂ 奈米顆粒之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-~~212~~-E-002-069

執行期間：92年 8 月 1 日至 93年 7 月 31 日

計畫主持人：馬小康

計畫參與人員：林原輝、李國鼎

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學機械工程學研究所

中 華 民 國 九 十 三 年 八 月

氣相燃燒 合成 SiC 及 SiO₂ 奈米顆粒之研究

摘 要

利用氣相燃燒合成法合成奈米等級 SiO₂ 產物，在火焰的高溫環境下有自我純化、同質成核的特性，並有可連續式生產，產物均質度較高等眾多優點。而由文獻中可知燃燒合成產物的粒徑受到火焰燃料、前置物種類、通入源濃度、火焰溫度、燃燒器種類等眾多因數的影響。本文在甲烷火焰中通入不同的矽前置源 HMDSA (C₆H₁₉NSi₂) 與 HMDSO (C₆H₁₈OSi₂)，並藉由平板燃燒器火焰結構穩定、火焰溫度分佈平均的特性，探討當量比與濃度變化對奈米產物粒徑的影響。

通入矽前置源後，由於生成顆粒在高溫下產生之黑體輻射，使甲烷火焰由原本的淡藍色變成粉紅色，火焰反應溫度降低並有白色煙粒自火焰中生成。同濃度下，提高當量比使火焰溫度上升，同當量比下，提高濃度則火焰溫度下降，使用 HMDSA 或 HMDSO，在相同的實驗條件下，具有相似的火焰結構與溫度分佈。儀器分析證實產物中含有 SiO₂ 與 SiO，生成產物粒徑介於 10~25 nm 之間。

由實驗結果得知，當量比相同時，提高通入濃度會使反應產物粒徑上升。相同通入濃度時，提高當量比會使反應產物粒徑下降。在相同操作條件下，HMDSA 與 HMDSO 有相同的粒徑變化趨勢，而使用 HMDSO 較使 HMDSA 有較小的產物粒徑，推論與分子結構中含有氧分子有關。

比較相同實驗操作條件下，使用平板燃燒器較本生式燃燒器能得到較小的產物粒徑，推斷與平板式火焰有較高的平均溫度，以及火焰長度較短，降低反應碰撞的停滯時間有關。

The investigation of Combustion Synthesis of Nanosized Silicon carbide and Silica Powder

ABSTRACT

The Gas-phase combustion synthesis of nanosized silicon can make continuously high-purity product by the property of self-purifying and homologous nucleation. Previous studies show that the diameter of product is influenced by some experimental parameters, such as fuel, precursor, concentration, reaction temperature, and reaction burner. This study adds HMDSA and HMDSO into the premixed methane flat flame burner to establish the relationship of silicon product diameter under the different fuel-air ratio, concentration of precursor, and the other operation conditions.

After adding the precursor into the premixed flat flame, the color of methane flame is changed from blue to pink, the flame temperature is lowered, and the white smog is generated from the flame. The temperature will increase with the fuel-air ratio at the same concentration, but will decrease with the increase of concentration at the same fuel-air ratio. The flames have the same structure and tendency curve of temperature when using HMDSA and HMDSO. The instrument analysis results show that the diameter of product is about 10~25 nm, and is composed of SiO and SiO₂.

From the results of experiment, the diameter will increase with the increase of concentration at the same fuel-air ratio, but decrease with the fuel-air ratio at the same concentration. HMDSA and HMDSO have the same tendency of diameter, but the product of HMDSO is smaller, which is concluded that the result of this experiment is related to the fact the chemical structure of HMDSO includes one oxygen molecular than HMDSA.

In the same experimental condition, the diameter of product in the flat flame burner is smaller than in the Bunsen burner, which is inferred that the flat flame burner has the higher uniform temperature and shorter flame length that can lower residence time and strike ratio.

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目 錄	II
章節目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	VIII
符號表	XI

章節目錄

內 容	頁 碼
第 1 章 導論.....	1
1.1 前言.....	1
1.1.1 奈米材料種類及應用.....	1
1.1.2 奈米材料特性.....	2
1.1.3 奈米科技產業.....	4
1.2 研究動機與目的.....	5
1.3 文獻回顧.....	7
第 2 章 反應機構的探討.....	12
2.1 HMDS 介紹.....	12
2.2 化學反應機構.....	12
2.2.1 化學反應機構簡介.....	12
2.2.2 反應機構與反應速率關係.....	13
2.3 HMDS 反應機構和甲烷燃燒反應機構介紹.....	15
2.3.1 HMDS 燃燒反應機構.....	15
2.3.2 甲烷燃燒反應機構.....	17
第 3 章 實驗研究方法.....	19
3.1 實驗架構和參數定義.....	19
3.2 實驗設備.....	20
3.2.1 燃燒器系統.....	20
3.2.2 燃料輸送系統.....	21
3.2.3 其他設備.....	22
3.3 實驗步驟.....	22
3.3.1 實驗前之準備.....	22
3.3.2 實驗操作條件.....	23

3.3.4	火焰之定量量測及定性觀察.....	24
3.3.5	燃燒產物的收集與分析.....	24
3.4	儀器校正.....	25
3.4.1	流量計校正.....	25
3.4.2	熱電偶校正.....	26
第 4 章	結果與討論.....	28
4.1	通入 HMDS 之甲烷火焰特性.....	28
4.1.1	火焰結構.....	28
4.1.1.1	前置物種類及濃度的影響.....	28
4.1.1.2	燃料當量比的影響.....	29
4.1.2	火焰溫度分佈及趨勢.....	31
4.1.2.1	本生式燃燒器的軸向火焰溫度分佈.....	31
4.1.2.2	平板式燃燒器的軸向火焰溫度分佈.....	33
4.1.2.3	平板式燃燒器的徑向火焰溫度分佈.....	34
4.2	產物分析.....	35
4.2.1	EDS (能量散布光譜儀).....	36
4.2.2	XRD (X 光繞射儀).....	36
4.2.3	TEM (穿透式電子顯微鏡).....	36
4.2.4	BET (吸附式路徑量測儀).....	37
4.3	燃燒產物粒徑分析.....	38
4.3.1	前置物種類及濃度對產物粒徑的影響.....	39
4.3.2	當量比對產物粒徑的影響.....	40
4.3.3	燃燒器種類對產物粒徑的影響.....	40
第 5 章	結論和建議.....	42
5.1	結論.....	42
5.2	建議.....	44
參考文獻	45
附 錄	87
A	相關精密儀器的介紹.....	87

A.1 EDS (能量散布光譜儀)	87
A.2 XRD (X光粉末繞射儀)	89
A.3 TEM (穿透式電子顯微鏡)	92
A.4 BET (吸附式粒徑量測儀)	94
作者簡歷	100

表目錄

表 號	頁 碼
表 2-1 HMDSA 以及 HMDSO 的基本介紹	49
表 2-2 HMDSO 燃燒分解與 SiO ₂ 生成反應的簡化反應機構	50
表 2-3 在 600K 下，HMDSO 簡化反應機構的正反應速率常數	51
表 2-4 甲烷 25 條主要燃燒反應式	52
表 2-5 甲烷燃燒反應簡化之 4 條反應式	53
表 3-1 以 HMDSA 為矽源之實驗操作條件	54
表 3-2 以 HMDSO 為矽源時之實驗操作條件	55
表 4-1 BET 分析本生式燃燒器使用 HMDSA 在收集高度 4 公分處， 各當量比及反應濃度之 SiO ₂ 粒徑與比表面積	56
表 4-2 BET 分析本生式燃燒器使用 HMDSO 在收集高度 4 公分處， 各當量比及反應濃度之 SiO ₂ 粒徑與比表面積	56
表 4-3 BET 分析平板式燃燒器使用 HMDSA 在收集高度 2 公分處， 各當量比及反應濃度之 SiO ₂ 粒徑與比表面積	57
表 4-4 BET 分析平板式燃燒器使用 HMDSO 在收集高度 2 公分處， 各當量比及反應濃度之 SiO ₂ 粒徑與比表面積	57

圖目錄

圖號	頁碼
圖 1-1 氣相燃燒合成法生成微細顆粒的設備示意圖[2]	58
圖 2-1 HMDSO 燃燒化學反應機構流程示意圖	59
圖 3-1 實驗裝置示意圖	60
圖 3-2 (A) 本生式燃燒器 (B) 平板式燒器器	61
圖 3-3 三軸定位平台與控制箱	62
圖 4-1 當量比 0.8~1.0, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰結構	63
圖 4-2 當量比 0.8~1.0, 濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰結構	64
圖 4-3 當量比 1.0 之平板式火焰結構	65
圖 4-4 當量比 1.0 通入 HMDSA 之平板式火焰結構	65
圖 4-5 當量比 0.8, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈	66
圖 4-6 當量比 0.9, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈	66
圖 4-7 當量比 1.0, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈	67
圖 4-8 當量比 0.8, 濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈	67
圖 4-9 當量比 0.9, 濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈	68
圖 4-10 當量比 1.0, 濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈	68
圖 4-11 當量比 0.8, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫度分佈	69
圖 4-12 當量比 0.9, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫度分佈	69
圖 4-13 當量比 1.0, 濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫	

度分佈	70
圖 4-14 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈	70
圖 4-15 當量比 0.9，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈	71
圖 4-16 當量比 1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈	71
圖 4-17 當量比 0.8，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	72
圖 4-18 當量比 0.9，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	72
圖 4-19 當量比 1.0，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	73
圖 4-20 當量比 0.8，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈	73
圖 4-22 當量比 1.0，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈	74
圖 4-23 當量比 0.8，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	75
圖 4-24 當量比 0.9，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	75
圖 4-25 當量比 1.0，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈	76
圖 4-26 當量比 0.8，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈	76
圖 4-27 當量比 0.9，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈	77
圖 4-28 當量比 1.0，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈	77
圖 4-29 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 EDS 產物分析圖	78
圖 4-30 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSO 的 EDS 產物分析圖	78
圖 4-31 純 SiO ₂ 之 XRD 圖譜	79

圖 4-32 未經熱處理，當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 XRD 分析圖譜.....	79
圖 4-33 經 1200 度 C 熱處理，當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 XRD 分析圖譜.....	80
圖 4-34 (A)~(C) 分別為本生式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片.....	81
圖 4-35 (A)~(C) 分別為平板式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片.....	82
圖 4-36 本生式燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物粒徑分析.....	83
圖 4-37 本生式燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSO 產物粒徑分析.....	83
圖 4-38 本生式燃燒器中，HMDSA 與 HMDSO 在當量比 0.8 下，各濃度產物粒徑趨勢比較圖.....	84
圖 4-39 平板式燃燒器出口 2 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物粒徑分析.....	84
圖 4-40 平板式燃燒器出口 2 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSO 產物粒徑分析.....	85
圖 4-41 平板式燃燒器中，HMDSA 與 HMDSO 在當量比 0.8 下，各濃度產物粒徑趨勢比較圖.....	85
圖 4-42 使用 HMDSA，各濃度、當量比的本生式與平板式燃燒器粒徑比較圖.....	86
圖 4-43 使用 HMDSO，各濃度、當量比的本生式與平板式燃燒器粒徑比較圖.....	86
圖 A-1 EDS 儀器設備圖.....	98
圖 A-2 XRD 儀器設備圖.....	98
圖 A-3 TEM 儀器設備圖.....	99
圖 A-4 BET 儀器設備圖.....	99

符號表

A	指數前常數 (pre-exponential constant) [1/MPa ³ ·s]
A_{abs}	分子吸附在固體表面所佔的面積 [nm ²]
A_c	燃燒器的內側截面積 [cm ²]
b	吸附平衡常數 (Absorption equilibrium constant)
C	氣體和固體表面相互作用的能量常數
C_0	分子濃度 [1/cm ³]
C_i^{unk}	待測試片中元素 i 的重量比
c	黏合係數 (Sticking coefficient)
D_q	q 物種的直徑 [nm]
d	燃燒器內直徑 (1.2 cm)
d_{TC}	熱電偶的末端球形粒之粒徑 (125 μ m)
d_p	粒子面間距 [nm]
E_{ph}	光子能量
e^{-M}	溫度因子
F	構造因子 (Structure factor)
G	被量測氣體的比重
H	與燃燒器管口的距離 [cm]
h	熱對流係數 [W/m ² K]
h_p	普朗克常數 (6.63 $\times 10^{-27}$ erg·s)
I	繞射 X 光中單位長度的積分強度
I^{STD}_i	標準試片元素 i 的峰值強度
I^{unk}_i	待測試片中元素 i 的峰值淨強度

K	化學反應之反應速率常數
K_c	化學反應之平衡常數
K_f	化學反應之正反應速率常數
K_r	化學反應之逆反應速率常數
K_i^{unk}	在待測試片中元素 <i>i</i> 的峰值相對強度
k_B	波茲曼常數 (1.38×10^{-16} erg/K)
k	熱傳導係數 [W/m K]
L_{ij}	<i>i</i> 與 <i>j</i> 間的碰撞頻率 [1/s]
L_p	Lorentz 偏光因子
M	分子量 [g/gmole]
m	顆粒質量 [g]
N	顆粒濃度 [$1/\text{cm}^3$]
N_0	顆粒初始濃度 [$1/\text{cm}^3$]
N_A	亞佛加厥數 (6.023×10^{23})
n	溫度指數 (Temperature exponent)
P	壓力 ($1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm} = 10^6 \text{ g/cm s}^2$)
P_0	氣體的飽和蒸氣壓
P_a	流動狀態下的壓力 [psia]
P_s	標準狀態下的壓力 (14.7 psia)
Q_a	標準狀況下的氣體流量 [NL/min.]
Q_g	被量測氣體的最大流量 [NL/min.]
R	顆粒半徑 [nm]
Re	雷諾數 (Reynold number), $\frac{\rho \bar{u} d}{\mu}$
SSA_q	<i>q</i> 物種的比表面積 [m^2/g]

因此，一般都必須將鋰植入的矽晶體故態偵測器長期保存在液態氮中，以防止鋰元素擴散。

光微區分析儀一般有兩種，除了 EDS 外還有一種稱為 WDS (聚焦光譜儀)，相較於 WDS、EDS 在便利性，分析速度，收集試片發出的 X 光的能力，以及微小探針的使用上有優於 WDS 之處。不過相對來說，解析度較低、容易產生偽像就是它的缺點。

EDS 最主要提供方便的元素定量以及定性上的分析，在定性上，可由 EDS 的能譜的波峰相對應電子伏特 (Kev) 值來判定可能存在的元素，在本實驗所用的 EDAX，他甚至可以自動幫你標明每個峰值所代表的元素；另外，關於定量方面，一般來講有四個程序：

- (1) 首先，找到欲作定量分析的元素，並以標準試片做為元素定量分析之用。
- (2) 在同樣的量測條件及背景下，以特性 X 光測量標準試片和待測元素 I 峰值強度及元素的背景強度。
- (3) 校正 X 光記錄系統的 dead time 以量得 X 光峰值強度。
- (4) 峰值強度扣除背景強度已得到特性 X 光峰值的淨強度。

定量分析主要利用下列式子來做計算：

$$C_i^{unk} = K_i^{unk} = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{STD}} \quad (A-1)$$

其中 C_i^{unk} ：在待測試片中元素 I 的重量比

K_i^{unk} ：在待測試片中元素 I 的峰值相對強度

I_i^{unk} ：在待測試片中元素 I 的峰值淨強度

I^{STD}_i : 標準試片元素 I 的峰值強度

不過在本實驗所用到的 EDAX，似乎一些標準性質已內建在內，所以無須利用外加的標準的試片來作定量分析，機器本身就會做定量的處理，並表示成重量定量以及莫耳數定量以便使用，下表一為本實驗的 EDAX 分析的操作電壓及機器型號，圖 A-1 則是本論文所使用的 EDS 分析儀設備圖，其廠牌型號以及操作電壓如下表所示：

廠牌型號	PHILIPS XL30
操作電壓	15kv

A.2 XRD (X 光粉末繞射儀)

大部分固體物質皆以結晶的型態存在，乃是由都數微細的的結晶顆粒緊密結合而成。一般來說，以粉末狀的結晶或是以多晶體為試樣，進行 X 光繞射者稱為粉末法，適用於試樣的組成分析、相分析、結晶粒子的狀態或其集合型態的分析。本實驗而言，主要是利用 X 光粉末繞射儀來分析產物矽氧化物的結構，利用參考資料定性的來確定產物的種類，並對產物做熱處理，以期成長為完全的晶質以便分析之用。

粉末體試樣在受到單色 X 光 (波長為 λ) 照射時，當試片中某些粒子面間距 d_p 中的晶格面 (hkl)，對入射的 X 光剛好成傾斜的 θ 角而且同時符合布拉格公式： $n\lambda = 2d \sin\theta$ ，此時入射的 X 光就會被此晶格面繞射，繞射的 X 光與晶格面成 θ 角，而與入射 X 光之延長線形成 2θ 的角度。不過由於試樣中的結晶粒子甚多，晶格面的方向常為隨機序 (Random)，也就是說對於任何的晶格面，其中避諱有可符合

繞射角度的角晶格面，而相對來說對每個不同的反應角度有其相對的量值大小，如此一來，當 X 光入射以 360° 繞整個試片時，理論上可以把整個會反應的的特別角度和峰值大小找出來，以便分析之用。不過，一般來說，若已知待測物的大概結構範圍為何，或是要驗證那個角度的峰值，一般來說不需要全部都掃描，因為有些地方不會有峰值出現。

有關於定性或定量分析的技術，在定性方面，也就是物質的鑑定，在作定性分析時，可與既知的物質繞射圖形相互比較。在前者之中含有後者的圖形時，即可判定前者有後者的物質。此種方法稱為 X 光繞射的定性分析，亦即所謂鑑定。

對既知的常用標準物質，一般有所謂的 JCPD 卡。或是利用 JCDPS 的軟體（內含許多常見晶質的繞射圖形），由於儀器系統本身只有單純的角度（ 2θ ）和能量（Intensity），並不會幫忙算出或鑑定出產物是何物，所以必須用一些額外的 data 或軟體來輔助鑑定。

關於定量分析的部分，主要是針對待測物為混合物的時候，一般來說，繞射的圖形強度會和混合物中各相的濃度有關。強度和濃度的關係，其繞射線的強度是依存於混合物的吸收係數，且吸收係數亦會隨著其濃度而改變，故不會呈線性的關係。

若欲得知繞射線強度和濃度之間的關係，則非自粉末試樣所產生的繞射強度基本公式進行探討不可。一般對於 X 光繞射的積分強度（繞射峰面積） I 可寫成如下：

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 \text{vol}^2} \frac{\lambda^3 A}{32\pi} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{1}{\mu} e^{-M} j |F|^2 \quad (\text{A2-1})$$

在上式中可另設與試樣量及種類無關的常數為 K_{XRD} 。今假設試

樣是由 N 種成分所成，而 X 光繞射裝置是由倍角旋轉法 ($\theta-2\theta$) 之繞射儀，則在 N 種成分中的 J 成分之繞射強度式可由下式表示。

$$I_1 = K_{XRD} \left[\frac{1}{vol^2} j |F|^2 (L_p) e^{-M} \right]_j^* \frac{V_j}{2\mu} \quad (A2-2)$$

式中

I ：繞射 X 光中單位長度的積分強度

K_{XRD} ：為與試量的量及種類無關的常數

vol ：單位晶包的體積

F ：構造因子 (Structure factor)

L_p ：Lorentz 偏光因子

e^{-M} ：溫度因子

V_j ：J 成分的體積比

μ ：N 種成分的平均線吸收係數

以下是本實驗所用的儀器及操作條件，圖 A-2 為本實驗所用 XRD

裝置：

廠牌型號	MAC M03XHF
操作電壓	30Kv
操作電流	30mA
陽極靶 (Anode)	Cu
X-Ray 波長	1.5405Å

A.3 TEM (穿透式電子顯微鏡)

(I) 基本原理

電子顯微鏡一般的定義為利用電磁場偏折電子，聚焦電子，以及利用電子與物質作用，產生繞射和散射的原理來研究物質微細結構的儀器，穿透式電子顯微鏡分析即擷取穿透物質的直射電子或彈性電子成相或作成繞射圖樣來作微細組織和晶體結構研究。

(II) 成像技術

以穿透式電子顯微鏡分析時，通常是利用電子成像的繞射對比，作成明視野像或暗視野像，並配合繞射圖樣來進行觀察作一般的影像觀察時，應用最普遍算是雙電子束繞射狀況 (Two-beam diffraction condition)，不過為了作深入的結構分析，針對特殊的材料結構或缺陷，通常試片座會配備傾斜 (Tilting stage) 的功能，可以作成微弱電子束繞射狀態 (Weak beam diffraction condition)，或多重電子束繞射狀態 (Multi-beam diffraction condition)，來改善成像的品質或加強對比。

(III) 特點與限制

由於 TEM 具備超高解像能力，在一般影像觀察上即比其他分析工具優越許多，而依實際操作時可放大的倍率範圍來看，TEM 也具有相當大的彈性，應用到半導體材料研究，TEM 分析具有以下的優點：

(1) 在形象觀察方面，對材料有敏銳的分析力：

晶粒方向 (Equi-axial/columnar/texture/epitaxial)

同質異型結構 (Amorphous Si/poly-Si/single crystalline Si)

異質異型結構 (Nitride/oxide/amorphous Si)

同質同型結構 (BPSG/USG/SOG/thermal oxide)

- (2) 原子結構的觀察--晶格影像
- (3) 搭配試片基座的傾斜功能，可以進行結構性缺陷 (Structural defects) 的特性分析：

離子佈值後的殘餘缺陷 (Residual defects by ion implantation)

製程的損傷 (Process induced damage: over etch, substrate loss)

結構性加強的缺陷增長 (Structural enhanced defects multiplication: FOX/AA edge defects)

- (4) 藉著電子繞射圖樣分析，在試片觀察時擁有方向感 (Sense of wafer orientation) 可以確認晶體結構 FCC、BCC、HCP 等等與化學組成
- (5) 在有限厚度內的多層次結構具有透視能力 (See-through capability)，得到重疊影像：用產品分析的逆向工程 (Reverse engineering)
- (6) 配備冷卻/加熱/可變電性 (Cooling/ heating/ variable electrical stressing) 的試片基座，即可在顯微鏡內同步觀察材料結構的變化。而無可避免的，TEM 分析也有其限制，缺點包括：試片的大小必須在 3mm 以下；基於電子束有限的穿透力；通常理想的觀察厚度在 500-1000 埃之間；試片製備的難度頗高，薄區有限；精準的定點觀察時，試片製備困難度高，成功率相對降低，例如：晶粒邊緣封閉結構的研究 (Chip sealing)；單一晶胞故障 (Single bit failure) 的橫截面分析；單一接觸窗 (Contact hole)

的橫截面分析。

與其他分析方法比較，TEM 分析是一種破壞性分析，而且試片製備所需的時間較長，因此全部的工作時間也相對增加。

本實驗所使用的為台大貴重儀器中心的理學院電子顯為中心之 TEM，其型號為 Hitachi H-7100 Transmission Electron Microscope (圖 A-3)。

A.4 BET (吸附式粒徑量測儀)

由於固體表面和週遭的氣相或是一巷中的分子或原子之間的相互作用力，分子或原子會被吸引而停留在表面一段時間，此種現象叫做吸附。因為表面積愈大，吸附量越多，因此可以用吸附的方法來量測固體的表面積，一般常用的是氣體吸附法。

(A) 原理

吸附現象可分為物理吸附 (Physisorption) 和化學吸附 (Chemisorption)。物理吸附所牽涉的作用力為凡得瓦力 (Van der Waals force)，其現象類似蒸氣冷凝，吸附過程所釋放的熱與冷凝熱約相同程度，在 0.5~5 kcal/g mole 之間此種吸附在溫度小於其臨界溫度時才顯著。化學吸附則牽涉到吸附物質與吸附劑之間的化學作用，吸附熱與化學反應熱相當。

因為物理吸附所牽涉的作用力微弱，氣體分子很容易附著或是脫離表面，當表面的吸附及脫離速度速率相等時，吸附量就達到平衡值。平衡吸附量與固體、氣體的性質以及系統的溫度、壓力有關。溫度上升，吸附量快速減少，因此大部分量測表面積的吸附實驗是在低溫下進行的。在固定的溫度下，吸附量隨氣體壓力 P 或相對壓力 P/P_0

之增加而增加，此處 P_0 是氣體的飽和蒸氣壓。固定溫度下每單位固體重量的平衡吸附量 V_{cp} 對 P 或 P/P_0 作圖所得的曲線叫做吸附等溫線 (Adsorption isotherm)。根據 IUPAC 的報告，觀察到的吸附等溫線共有六種型態，如圖所示。

一般非孔性或是大孔隙物質是具有第二種型態，此型之等溫線所表示的是不受限制的單分子層—多分子層吸附 (Unrestricted monolayer—multiplayer adsorption)；此曲線先急遽上升，然後變緩，經過一直線區域，再往上揚。圖上的 B 點是直線區域的起點，一般認為在該點，單層吸附已經完成，開始進入多層吸附。

有許多方程式被提出來表示吸附等溫線，如 Langmuir 提出描述單分子層吸附的等溫線表示式：

$$\frac{V_{cp}}{V_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (\text{A4-1})$$

此處 V_m 是每單位固定重量的氣體單分子層吸附量， b 是吸附平衡常數。上式亦可寫為

$$\frac{P}{V_{cp}} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (\text{A4-2})$$

Brunauer、Emmett 和 Teller 所提出的多層吸附的等溫關係式，一般簡稱為 BET 式，是目前最常用來量測表面積的關係式，即

$$\frac{P}{V_{cp}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{A4-3})$$

此處 C 是與氣體和固體表面相互作用的能量常數。由上是可知，若將吸附實驗的結果以 $P/[V_{cp}(P_0 - P)]$ 對 P/P_0 作圖，可以得到一直線，由直線的斜率和截距相加，其倒數即為 V_m 。

如果粉體粒子的表面全部覆蓋單層氣體分子的話，那麼由氣體分子的總量和分子的截面積可以算出其表面積，所以若知道 V_m 的話，即可算出 S_w 。若分子吸附在固體表面所佔的面積為 A_{abs} ，則

$$S_w = V_m A_N A_{abs} \quad (\text{A4-4})$$

此處 A_N 是亞佛加厥數常數， V_m 的單位是每單位固體重量的氣體莫耳數。一般吸附氣體為氮氣，在77K溫度下，其 A_{abs} 值為 0.162nm^2 ，不隨著固體的種類而改變。氬氣(Kr)和氙氣(Xe)有時也被使用，但他們的值會隨著固體而有不同，在77K下其值分別為在 $0.17\sim 0.23\text{nm}^2$ 和 $0.17\sim 0.27\text{nm}^2$ 之間。

使用BET式求取比表面積，適用的相對壓力 P/P_0 範圍是在 $0.05\sim 0.35$ 之間，一般在此範圍內至少要取三點數據。

一般物質的C值相當大(>100)因此式(A4-3)可以簡化為

$$V_m = V_{cp} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A4-5})$$

上式顯示只要一個實驗數據點，即可求出 V_m ；相對於上述的多點數據的方法，此法稱為單點法(One-point method)。

(B) 裝置

氣體吸附量量測的方法有體積法(Volumetric method)、重量法(Gravimetric method)、流動法(Flow method)等。前兩者是靜態的，由壓力、體積或重量的變化，直接量測吸附量，所需時間較長但較精確。流動法則是由氣體濃度分析儀器量測吸附氣體的濃度變化，經過校正，間接的求出吸附量，其所需的時間較短。目前市面上的表面積測定裝置可測得最低表面積大多是 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ，有些可到 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 。

量測表面積的傳統方法是使用玻璃做的裝置，如圖 A-4 所示，來量測吸附在固體試樣上的氣體體積。操作壓力是在低壓範圍，從接近零變化到約一大氣壓，操作溫度是在液態氮的沸點（77K，1atm）。所得的數據是不同壓力之下的氣體吸附體積，氣體吸附體積一般是換算成標準狀態（273K，1atm）的體積（ cm^3 ）來表示。

使用體積法的裝置非常多，但其量測原理和基本配備都相同。樣品先經過脫氣後，放入樣品管，並以液態氮冷卻。以真空泵抽取系統內殘留氣體，到達所要的真空程度後，將連接樣品管的開關關閉。先讓氮氣進入氣體計量管，並測定穩定時氮氣的壓力 P_1 、體積 V_1 、溫度 T_1 ，由氣體狀態方程式算出氮氣的量（莫耳數或標準狀態下的體積）；在打開樣品管開關，讓氮氣與樣品接觸。當系統之壓力 P_2 、體積 V_2 、溫度 T_2 ，達到固定值時，顯示系統已達到平衡，此時再計算氮氣的量。若氣體為理想氣體，且 $T_1 = T_2$ ，則吸附量可由下式求得

$$nRT = P_1V_1 - P_2V_2 \quad (\text{A4-6})$$

實際量測時，上是必須針對氮氣再液態氮溫度下的非理想性作修正。若要得到更多的數據，可將氣體計量管內的水銀高度再提高到另一個體積刻度，此時系統壓力也變到新的壓力。

要正確地求得吸附量，必須正確地知道平衡時未被吸附的氣體量，且必須正確地測得氣體所存在的空間體積 V_2 。空間體積小，未被吸附的量也小，吸附量的測定會較準確，因此空間體積愈小愈好。傳統的吸附操作是固定空間體積和溫度，測量壓力的變化，但現在市面上的裝置絕大多數是固定壓力，測量體積變化。

本次實驗所使用的是台大化學工程系粉粒體技術實驗室之 BET 設備，型號為：Micromeritics ASAP 2010 (圖 A-4)。

T	溫度 [K]
T_a	流動狀態下的絕對溫度 [K]
T_{act}	活化溫度 (Activation temperature), $\frac{E_a}{R}$ [K]
T_f	實際火焰溫度 [K]
T_s	標準狀態下的絕對溫度 (294 K)
T_{TC}	熱電偶量得之溫度讀值 [K]
T_∞	環境溫度 [K]
t_r	留滯時間 (Residence time) [s]
\bar{u}	燃燒器出口之平均速度, $\frac{V&}{A_c}$ [cm/s]
$V&$	反應氣體總體積流率 [cm ³ /s]
V_{cp}	固定溫度下每單位固體重量的平衡吸附量 [m ³ /g]
V_j	j 成分的體積比
V_m	每單位固體重量的氣體吸附莫耳數 [mole/g]
vol	單位晶包的體積 [nm ³]
x_i	i 物質的莫耳分率

希臘字

α, β	化學反應之反應階數
θ	角度 [degree, °]
λ	波長 [nm]
μ	流體黏滯係數 [kg/m s 或 Pa s]
$\bar{\mu}$	平均線吸收係數
ρ	密度 [g/cm ³]
σ	史蒂芬-波茲曼常數 (5.67×10^{-8} W/m ² K ⁴)

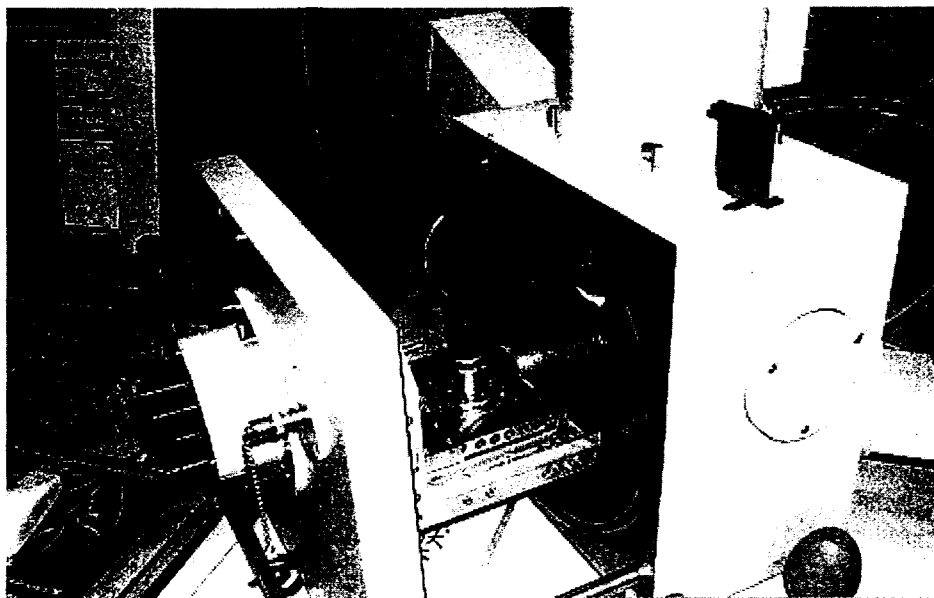


圖 A-1 EDS 儀器設備圖

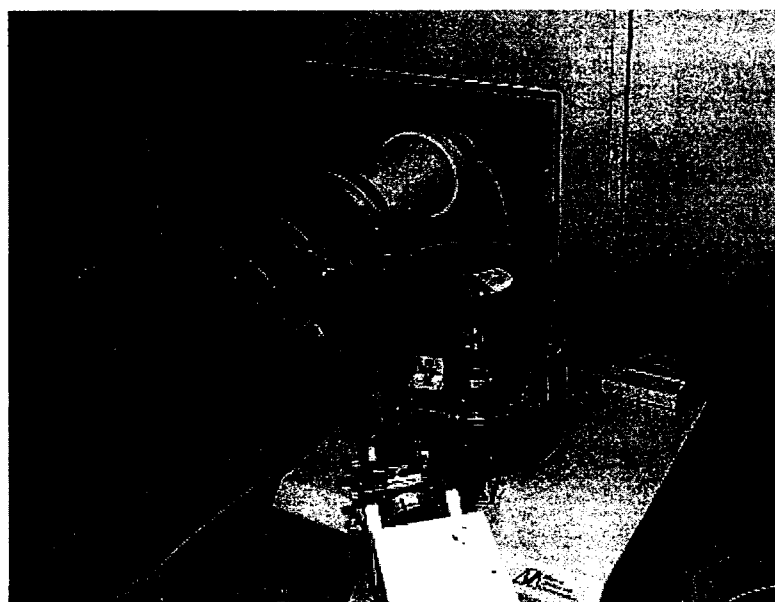


圖 A-2 XRD 儀器設備圖

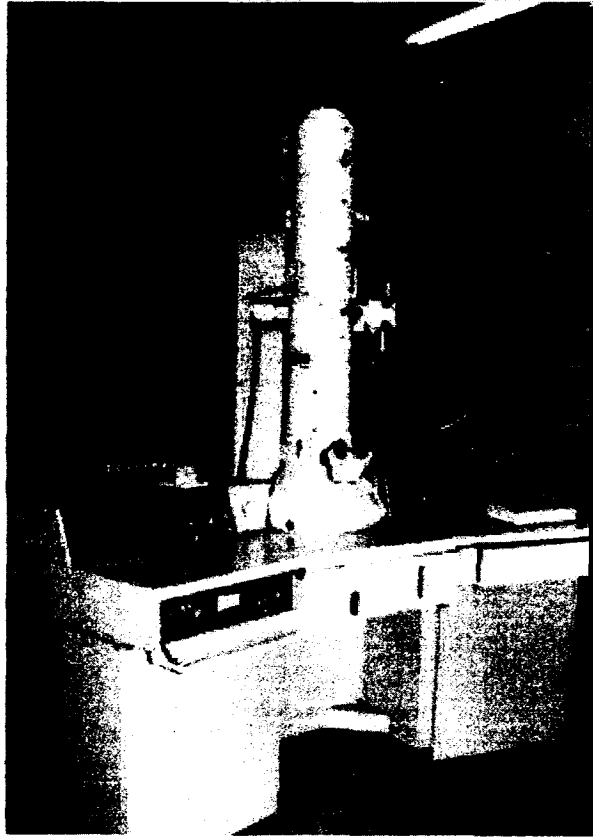


圖 A-3 TEM 儀器設備圖



圖 A-4 BET 儀器設備圖

ε	披覆 SiO_2 之 R-型熱電偶的放射率 (Emissivity)
ϕ	當量比
η	化學反應率
$\Delta[q]_0$	未燃之混合氣體中 q 物種莫耳分率的變化量
$\Delta[q]_{axial, max.}$	沿燃燒器中心軸方向， q 莫耳分率最大值的變化量

其他

$(F/A)_{stoimetric}$	理論之空氣/燃氣質量比
$(F/A)_{actual}$	實際操作之空氣/燃氣質量比
$[q]_0$	未燃之混合氣體中 q 物種的莫耳分率

註：左下標「 q 」表示 q 之性質，例： $SSA_{\text{SiO}_2+\text{C}}$ 表示碳與二氧化矽混合物的比表面積；若無下標則表示為通用性質，不特別指定為某物種。

第 1 章 導論

1.1 前言

材料科技是 21 世紀產業發展的原動力，也是整體科技產業之基礎，其中奈米材料科技的發展更是關鍵。近年來在科技先進的國家裡，藉著奈米材料科技的應用，為新材料的創出提供了新的方法。

奈米材料的應用是將傳統材料經奈米科技技術處理，而獲得具有化學上的表面與介面效應、光電磁學上的量子尺寸效應和小尺寸效應等獨特特性。藉由應用奈米材料的特性，可使產品不但輕薄短小，更具省能源、高容量密度、高精細、高性能、高功能和低公害。因此奈米材料在各應用領域上被視為前瞻性材料。

1.1.1 奈米材料種類及應用

依據種類形狀結構的不同，奈米材料的種類大致可分為奈米粉末、奈米纖維、奈米薄膜、奈米塊體等四類。奈米粉末開發時間最長、技術最為成熟，是生產其他三類產品的基礎。而其用途分述如下[1-4]；

- (1) 奈米粉末(Nano Powder)：又稱為超微粉或超細粉，一般指粒徑在 100 奈米以下的粉末或顆粒，是一種介於原子、分子與宏觀物體之間處於中間物態的固體顆粒材料。可用於高密度磁記錄材料、吸波隱身材料、磁流體材料、防輻射材料、單晶矽和精

密光學器件拋光材料、防輻射材料、單晶矽和精密光學器件拋光材料、微晶片導熱基片與布線材料、微電子封裝材料、光電子材料、先進的電池電極材料、太陽能電池材料、高效催化劑、高效助燃劑、敏感元件、高韌性陶瓷材料、人體修復材料、抗癌劑等用途。

- (2) 奈米纖維(Nano Fiber)：指直徑為奈米尺度而長度較大的線狀材料。可用於微導線、微光纖材料、新型鐳射或發光二極管材料、奈米碳管、奈米纖維、奈米柱等用途。
- (3) 奈米薄膜(Nano Film)：奈米薄膜分為顆粒膜與緻密膜。顆粒膜是奈米顆粒粘在一起。中間有極為細小的間隙的薄膜。緻密膜指膜層緻密但晶粒尺寸為奈米級的薄膜。可用於氣體催化材料、氣體感測材料、過濾器材料、高密度磁記錄材料、光敏材料、平面顯示器材料、超導材料等用途。
- (4) 奈米塊體(Nano Bulk)：是將奈米粉末高壓成型或控制金屬液體結晶而得到的奈米晶粒材料。主要用途為超高強度材料、智慧金屬材料。

1.1.2 奈米材料特性

奈米粒子由於尺寸小、比表面積極大而產生一些特性；低溫燒結性提升、硬度提高、膠體懸浮顆粒小、導磁與介電性質較佳、光電性質提升及具有量子尺寸效應，使其具有一般塊材 (Bulk material) 不具備的特殊性能，在光學性質、熱學性質、電磁性質、力學性質及其它功能特性等方面展現出引人注目的應用潛力，其特性分述如下 [1-4]；

- (1) 光學性質：微粒尺寸縮小時，光吸收度或微波吸收度都顯著增加，並且產生吸收峰等離子的共振頻移，產生新的光學特性，如對紅外線有吸收和發射作用，但對紫外線有遮蔽作用。而粒子對光的反射及散射能力大減，不同材料的遮蔽力將隨光波長大小而有所不同。如 Al_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 等奈米材料均可作透明及隱身的材料。
- (2) 熱學性質：奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的 1 倍，粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻變小，熱導性提高，可做為低溫導熱材料。
- (3) 磁學性質：由於奈米材料的小尺寸效應，使得磁有序態轉變成磁無序態，超導相轉變為正常相，因而產生新的磁學特性。當顆粒粒徑減小時，其磁化率隨溫度降低而逐漸減少。由於表面積增大使得活體性增加，訊號敏感性因而變強，粒徑變小導致孔隙度縮小，導致訊號傳遞迅速不受干擾，使得訊雜比增強。
- (4) 力學性質：由於奈米材料表面原子的配位不足，再加上極強的凡得瓦力的作用下，使得奈米複合材料的強度、耐磨性、韌性、耐壓性、抗老化性、緻密性與防水性等特性大為增加和改善。奈米粒子體積非常小，材料表面原子與整體材料原子的個數比例值就變得非常顯著，固體表面原子的熱穩定性與化學穩定性都要比內部原子要差，大表面積增高了表面原子與內部原子比，使得催化能力相對提高。

1.1.3 奈米科技產業

奈米粒子具有上述特性，而廣泛被應用在以下各領域中[1、4-6]；

- (1) 纖維工業：如工業刷毛、濾布、生化用濾膜、繩索，具有提昇剛性、強度、耐溫熱特性。
- (2) 包裝材料：如保鮮膜、生鮮食品包裝，充分利用奈米材料耐熱性、阻氧性、透明特性。
- (3) 塗布工業：材料耐黃變性、高附著性、防蝕性、電著塗料均是奈米阻絕性之應用。
- (4) 電子封裝業：積體電路 IC 晶片的是非常重要的，而破壞封裝主因是因封裝材料樹脂在吸水後，水氣膨脹與樹脂熱膨脹係數與矽晶片、金屬熱膨脹係數差異過大造成脫層或爆米花現象。因此提昇高分子的耐吸濕性、耐熱性、降低高分子與矽晶片和金屬熱膨脹係數差異，是精密封裝材料發展趨勢。
- (5) 其他：如奈米觸媒類、奈米磁性材料(如磁紀錄媒體、磁性流體油封等)、高分子超微粉體(如液晶高分子超微粉體、工程塑膠超微粉體等)、量子光學裝置、化學機械研磨液、光學纖維、多層陶瓷電容器、螢光物質、太陽電池、切削刀具、催化劑、電子基材、摩潤材料、磁碟讀寫頭、高溫超導體、太陽能電池等。

目前商業上主要開發的奈米微粉材料多為單一型的金屬氧化物，包含有二氧化矽 (SiO_2)、二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鐵 (Fe_3O_4 、 Fe_2O_3) 等。而銦錫氧化物 ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)、銻錫氧化物與鈦酸鋇 (BaTiO_3) 等奈米材料的市場也逐漸受到重視。其中二氧化矽 (SiO_2) 的應用相當廣泛，如：光纖、催化劑載體、微電子材料拋光劑、矽樹脂填充物、複合材料補強等[7-8]。

1.2 研究動機與目的

奈米微粉材料的製造方式分為物理法與化學法二種[1、5]：

物理法：

氣相冷凝法：真空蒸發、加熱、高頻感應等方法使原料氣化或形成等粒子體，然後驟冷。其特點純度高、結晶組織好、粒度可控，但技術設備要求高。

- (1) 物理粉碎法：通過機械粉碎、電火花爆炸等方法得到奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。
- (2) 機械球磨法：採用球磨方法，控制適當的條件到純元素、合金或復合材料的奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。
- (3) 熱分解法：利用加熱到高溫的方式將複合物分解以製備奈米複合材料，如在真空狀態下，以約 300 度 C 的高溫熱分解複合物 $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_6 \cdot (\text{CoCCo}_4)_2$ 可得到包含有 Co_2C 奈米微粒的非晶體矽複合材料。

化學法：

- (1) 化學氣相沈積法：利用金屬化合物蒸氣的化學反應合成奈米材料。其特點產品純度高，粒度分佈窄。
- (2) 沈澱法：把沈澱劑加入到鹽溶液中反應後，將沈澱熱處理得到奈米材料。其特點簡單易行，但純度低，顆粒半徑大，適合制備氧化物。
- (3) 水熱合成法：高溫高壓下在溶液或蒸汽等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。其純度高，分散性好、粒度易控制。

- (4) 溶膠凝膠法：金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而生成奈米粒子。其特點反應物種多，產物顆粒均一，過程易控制，適於氧化物和 II~VI 族化合物的制備。
- (5) 微乳液法：兩種互不相溶的溶劑在表面活性的作用下形成乳液，在微泡中經成核、聚結、團聚、熱處理後得奈米粒子。其特點粒子的單分散和介面性好，II~VI 族半導體奈米粒子多用此法制備。

綜觀來看，使用物理法製造奈米粉末，其原理簡單設備要求低，產率較高，但顆粒尺度大，難於達到 100 奈米以下，並且粒度分佈範圍寬、表面污染嚴重、活性較低。化學法製造產率高、成本較低，但適用材料種類卻有限，且粉末表面因容易受雜質污染而使純度下降。

而使用氣相燃燒合成法來製造奈米粉末，可得到 2~100 nm 的奈米級微細顆粒，並具有在火焰的高溫環境下有自我純化 (Self-purifying)、同質成核 (Homologous nucleation) 的特性，操作條件 (溫度、反應物濃度等) 及產物特性可調整設計的範圍廣，具有可連續式生產，產物均質度較高等眾多優點[2、5、8]。

由先前的實驗研究中，我們已嘗試過使用 HMDSA、HMDSO 作為矽前置源，分別在氫氣、甲烷、丙烷的本生式燃燒器所產生的火焰中，合成高純度的矽化合物，得到藉由改變燃料當量比 (ψ) 和前置物濃度作為操作條件，以及火焰中收集產物的高度位置，得到這些操作變數對 SiO₂、SiC 與其他矽化合物在生成物中的比例、比表面積、粒徑尺寸、以及火焰溫度和結構的影響。

本論文目的是繼續探討使用 HMDSA 與 HMDSO 做為矽前置源，在平板燃燒器甲烷火焰中，利用氣相燃燒法在當量比小於 1 的情況下合成二氧化矽之奈米顆粒，並在相同操作條件下使用本生式燃燒器做相同實驗，觀察並比較其反應時的特性。包括火焰結構、火焰溫度、生成顆粒粒徑分佈等等變化。

1.3 文獻回顧

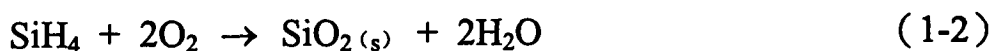
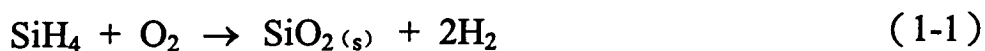
早期在使用氣相燃燒合成法生成奈米微粒的研究中，一般都是使用 SiH_4 或 SiCl_4 [10、11] 做為矽前置源，用以在火焰中燃燒合成 SiO_2 的顆粒，然而 SiH_4 卻有自燃性、毒性及高燃燒速度等缺點，而 SiCl_4 亦具有腐蝕性。使用其他有機矽化合物來取代 SiH_4 和 SiCl_4 是使用氣相燃燒合成法生成奈米微粒的新課題。HMDS (包含 HMDSA、HMDSO 化學式特性參考 (表 2-1) 的使用是個新的嘗試。而使用的火焰燃燒源則有氫氣、甲烷、丙烷、乙炔等燃料，在各式的燃燒器(圖 1-1)中進行氣相燃燒合成的實驗。以下整理介紹從 1970 年一直到 2003 年關於氣相燃燒合成研究的重要文獻：

1970~1980 年，Ulich [12-16] 等人首先使用 SiCl_4 做為矽前置源，並在平板火焰中(圖 1-1 (a))以及在紊流噴射火焰[15]中合成 SiO_2 的一系列研究，做出了對於顆粒形成與成長之機制的主要反應，是取決於凝合而非成核反應的結論。由於整個過程皆在火焰區內發生，故火焰的各項特性對顆粒的形成有影響。預混或擴散火焰、燃燒器的種類、火焰溫度變化趨勢、產物濃度分佈、前驅物的化學反應性質等，皆是影響的因素[12]。

1984年，Ulich再提出凝聚產物的尺寸與留滯時間和前置源濃度有關，對主要顆粒粒徑影響最大的因素為火焰溫度、留滯時間與前驅物濃度，若留滯時間越長、前驅物濃度越高使得碰撞程度加強，使得產物粒徑上升，比表面積隨之下降[16]。

1985年，Chung等人[17]使用 $H_2/O_2/Ar$ 對衝擴散式火焰燃燒器合成 SiO_2 顆粒（圖 1-1 (b)）。觀察到單純的氫氧火焰呈淡藍色，在通入少量 SiH_4 後，火焰轉為微亮的淡黃色，隨濃度提高火焰越亮，通入 SiH_4 的流量到一定量後，氫氣入口端的火焰區會出現橘紅色的二次火焰區，由原位散射量測分析，並量測火焰區內 SiO 分壓和計算 SiO_2 分壓的變化情形，Chung等人認為在二次火焰區內出現的顆粒，應是自火焰中生成的 SiO_2 。

1989年，Koda與Fujiwara[11、18、19]做了使用 SiH_4 做為前置源的對衝擴散式火焰的實驗（圖 1-1 (b)），提出了 SiH_4 氧化生成 SiO_2 的兩條總反應式：



SiH_4 的濃度影響了反應式的進行，在低 SiH_4 濃度時反應會偏向 (1-1) 式，而在濃度超過 4% 時火焰會出現橘色亮光，推斷是 SiO_2 顆粒在火焰之高溫環境中發出的黑體輻射光。Koda與Fujiwara又外加了三類氣體，觀察外加氣體對 SiH_4 燃燒的影響。第一類是非燃料且不參與反應過程的 N_2 、 CO_2 與 CF_4 ；第二類是非燃料會影響反應過程的 CF_3Br 以及 CF_3H ，加入後會使火焰溫度降低、改變火焰顏色並大量產生氫氣，但不會影響點火及熄滅的相關性質，額外參與反應使得氧氣量不足，阻礙了 (1-2) 式的反應；最後是額外的燃料 C_2H_4 ，影響了 (1-1)

式的反應，使得火焰的點燃並產生困難，並使 SiH_4 在濃度過低時無法繼續燃燒。

1989 年，Zachariah 等人[20]使用了與 Koda 等人[11、18、19]類似的燃燒器系統（圖 1-1 (b)），並使用 SiH_4 作為前置源。他們將火焰中主要顆粒的成長區分為同質成核以及表面成長等過程。增加矽源的濃度後，會使得產物粒徑的上升比表面積下降，在顆粒密度不變的情形下，質量隨著矽源濃度提高而增加。當火焰溫度較高時，所形成的主要顆粒直徑較小、較接近圓形但聚集現象較明顯。

1991 年，Chung 等人[21]在對衝擴散式火焰燃燒器（圖 1-1 (b)）中通入少量不同的前置源 SiH_4 或 SiCl_4 。當使用 SiH_4 為矽源時，隨著濃度與火焰溫度改變合成產物特性有所差異。在低濃度或是火焰溫度較高時主要產物為 SiO_2 ，在高濃度或是火焰溫度較低時產物為 SiO_x （ x 介於 0~2 之間）。若以 SiCl_4 為矽前置物時，所有的實驗條件下產物均是 SiO_2 。使用 SiH_4 所得產物由小顆粒（20~40 nm）混雜著較大的顆粒（80~150 nm）相互聚集而成；而 SiCl_4 產物則是直徑 20~30 nm 的顆粒聚集而得，前置物的選擇對產物有所影響。

1996 年，Chagger 等人[22]以 HMDSO 為矽前置源，在甲烷對衝擴散式火焰（圖 1-1 (b)）中生成 SiO_2 ，火焰顏色會由會在加入 HMDSO 後，由純甲烷火焰的淡藍色改變為亮粉紅色，且有白色煙由擴散火焰中產生，在燃燒區下游收集到的顆粒為白色，靠近火焰的位置則摻雜著棕色粉末，推斷白色粉末為 SiO_2 ，棕色粉末則為 SiO 。而透過放射光譜的量測，證實燃燒區中存在 Si-H、Si-O 鍵，進一步提出由 190 條化學反應方程式縮減得到的 12 條 HMDSO 氧化反應的簡化機構，由數值運算的結果與實驗數據的比較，其相符的結果映證了簡化機構的可信度。

1998 年，Ehrman 等人[23]使用平板預混甲烷火焰合成單一 (SiO_2 或 TiO_2) 及混合 ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) 的奈米級產物 (圖 1-1 (a))。以 SiBr_4 、 SiCl_4 、HMDSO 為矽前置源， TiCl_4 為鈦前置源，所得到的 SiO_2 顆粒平均粒徑為 10 nm， TiO_2 平均粒徑 13 nm，認為矽前置源的選擇對於合成單一顆粒的尺寸並沒有影響，此結論與 1991 年 Chung 等人[21] 的結論有所出入。使用 Koch 與 Friedlander 的碰撞/燒結理論準確的預測 TiO_2 主要顆粒的大小變化，使預估 SiO_2 的平均粒徑卻得到理論計算值較實驗值為大。

1998 年，Briesen 等人[24]比較不同矽前置源在甲烷擴散火焰中 (圖 1-1 (c)) 的差異，所使用的前置源有 OMCTS (Octamethylcyclotetra-siloxane)、 SiCl_4 與 HMDSO，使用不同比例的氧-氮混合氣做為氧化劑。相同條件下使用 SiCl_4 可生成較大的比表面積產物，HMDSO 次之，OMCTS 比表面積最小。隨總流量上升時流速加快，初始產物顆粒濃度的降低以及高溫區域內留滯時間的縮短，會使得 SiO_2 的比表面積增大。若是提高氧化劑內氧氣的比例，則火焰長度縮短進而減少留滯時間，可得到較小粒徑產物。

1999 年，Skandan 等人[1]在 0.03 大氣壓的低壓環境中 (約 31 mbar)，通入不同前置源 HMDSA、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Titanium ethoxide) 以及 $\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3$ (Aluminum tri-sec-butoxide) 於乙炔平板火焰燃燒器合成 SiO_2 、 TiO_2 以及 Al_2O_3 顆粒 (圖 1-1 (a))，使用 XRD、FTIR、TEM 等儀器分析產物的成分與結構。由實驗結果推得矽源初始濃度、燃燒器管徑均為影響顆粒大小及產物產率的因素。

2001 年，Glumac[25]在低壓環境下通入 HMDSA 於預混式氫-氧平板火焰燃燒器中 (圖 1-1 (a))，分析火焰中 SiO 濃度的變化情形，由實驗中得知 SiO 在火焰溫度約 1100K 的上游區域終生成，而其濃度

值隨著矽源濃度改變，而當量比的增加使火焰溫度的升高，使 SiO 濃度增高。然而，在氧化矽的濃度分佈曲線出現了兩個峰值，Glumac 認為 SiO 的生成是氣相火焰法合成 SO₂ 的重要中間步驟。

2001 年，Yeh 以及 Zhao 等人[26-29]添加 HMDS (HMDSA、HMDSO) 於預混火焰中合成 SiO₂ 顆粒，使用之燃料為丙烷或氫氣。在貧油燃燒、矽源濃度則控制在 0%~1.2% 條件下，得到火焰溫度介於 1350K~1700K。添加 HMDS 前後，火焰顏色由淡藍色變成橘紅色光。當外加之矽源濃度相同時，火焰的結構也十分相似。Yeh 等人使用 EDS、XPS、XRD 等儀器分析，由分析結果得知產物由 SiO₂ 與 SiO 所組成。而使用氫氣為燃料之分析結果顯示，Yeh 等人認為水蒸氣是氫-氧燃料合成的影響變因。

2002 年 Wooldridge 等人[30]採用複式擴散燃燒器(非預混平板火焰燃燒器，圖 1-1 (a)通入矽甲烷於氫/氧/氬 (H₂/O₂/Ar) 火焰中合成 SiO₂ 顆粒，操作當量比 0.42~1.50，矽甲烷濃度 0.15~0.41。當矽源濃度高時，火焰中會出現由 SiO₂ 產物所發出的橘色放射光，由 BET 分析比表面積產物，當量比由 0.84 升高到 1.80 時比表面積下降，粒徑增大 17%。

2003 年，Ma 以及 Zhao 等人[31]引用 Chagger 提出之 HMDSO 化學反應機構[22]做數值模擬，對丙烷預混火焰在氣相燃燒合成過程的溫度場及濃度場做分析並與實驗結果做比對。在溫度方面趨勢上，當當量比小於 1 時火焰溫度隨著當量比增加而升高，在加入 HMDSO 後，火焰平均溫度下降約 16%，與實驗的結果有相同的趨勢。在濃度方面趨勢上，SiO 與 SiO₂ 的濃度分佈曲線隨著 HMDSO 通入量增加而升高，而 SiO 主要出現於燃燒器出口附近，並隨高度增加濃度值下降，反之 SiO₂ 濃度增加，Ma 等人認為此為 SiO 氧化為 SiO₂ 的現象。

第 2 章 反應機構的探討

2.1 HMDS 介紹

實驗中所使用的前置矽源為兩種化學結構式相近的有機矽化合物：HMDS (包含 HMDSA、HMDSO，結構特性參考表 2-1)，兩者在常溫底下為液體狀態，論文中將會分別探討使用兩種化合物作為矽前驅物所產生的實驗結果，並將實驗結果做討論比較。實驗中 HMDS 被放置於在有兩通管連結的錐形瓶內，其中一管連接氮氣作為發泡用的攜帶氣體 (Carrying air)，深入連接管至液面下，使其能充分攜帶反應矽前置物，另一管則將攜帶矽前置物後的氣體，傳送至甲烷燃料/氮氧氣混管裝置中。由於實驗的操作條件之一，需要改變初始的前置物濃度，也就是要改變通入的 HMDS 濃度，因此在實驗進行之前，對於不同氮氣通入流量可發泡攜帶的 HMDS 濃度，先要做過氮氣通入量與可攜帶前置物濃度的簡單數據資料，以便作為改變實驗條件之用。由相關的火焰合成論文得知，矽前驅物通入濃度莫耳數最高只到總莫耳數 1% 左右，這是為避免通入濃度值過高反而影響反應火焰特性，本實驗設的條件大致維持此上限。

2.2 化學反應機構

2.2.1 化學反應機構簡介

化學反應結構，由簡單的氫、氧合成水，複雜的生化反應，在反應結構的描述上多半以簡單的反應式子來呈現，例如水，簡單的 H_2O

的生成而言，絕非單純的 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 這樣單純的反應而已，這樣的反應來描述整個反應過程中整個化學動力，未免太單薄而且失真，一般來說 $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 的反應一般來說要包含起碼六個以上的子反應（基本步驟）才能完整的呈現出來整個反應的細部情形，這六個反應，就是氫氧反應變成水的反應機構，當然反應機構當中應當會有一些非預測的化合物會出現其中，一般來說有兩種：一種是所謂的活化錯合物，一種是中間產物。對於活化錯合物（Activated complex）而言，他主要是一種過渡狀態，因為根據化學反應為碰撞原理的事實，兩個或兩個以上的分子要反應必須要碰撞，當然碰撞的速度、角度當然是決定有效碰撞的原因，而所謂活化錯合物而言，就是當所有粒子碰在一起的一個時間相當短暫的過渡狀態，它的產生決定了有多少分子可以有效反應。而中間產物（Reaction intermediates）在反應機構來說就是在前幾個反應生成且在最後幾個反應用掉，在原本反應物和最終生成物沒有的化合物。一般來說活化錯合物和中間產物是不相同的東西，活化錯合物沒辦法分離出來供實驗量測，他的構造通常只能用一些確定的反應機構裡去推，而中間產物是可以實驗量測的到，並且對一般的暫態不完全反應而言，中間產物通常也算是一種副產物。[32~34]

2.2.2 反應機構與反應速率關係

對於一個化學反應而言，反應速率的求得在某些狀況變成相當的重要，對於一些緊密與時間相關的化學反應，一般來說，反應速率的量測與計算提供了一些對整個反應的基本預測，尤其是類似像燃燒反應這麼快的反應，通常數值研究的對象必須就要對整個反應的主要以及細部的反應速率著手，才能比較精確的模擬整個反應中各成分濃度、溫度、速度、壓力、密度場等等。一般來說，對於像 $A + B \rightarrow C + D$

的反應而言，反應的速率為：

$$\frac{d[C]}{dt} = K[A]^\alpha[B]^\beta \quad (3-1)$$

其中 $[C]$ 是產物濃度， $[A]$ 、 $[B]$ 分別表示A與B的分子濃度， α 、 β 則是代表A和B的反應階數，而 $\alpha + \beta$ 即整個反應的階數，此式為一般化學反應式的速率表示法，其中， K 、 α 、 β 可以從實驗數值估算，至於反應機構，包含了與反應個數相對應的反應速率式，在一連串的反應機構當中最重要的是其中速度最慢的步驟，稱為速率決定步驟。而從上式也不難發現對整個化學反應、數個反應速率式而言，就是一個基本的一階非線性聯立微分方程式，所以化學機構的數值方法的重點就是來解這個微分方程組來模擬任何特定時間時，每個成分化合物的濃度大小。

另外，一般來說，對於大部分的反應，都有所謂反應平衡常數的存在，換句話說，有正反應、也有逆反應，正逆反應的考量與否只要是看反應平衡常數的大小，以及反應的時間，一般來說，平衡常數的值 $K_c = K_f / K_r$ （其中 K_f 為正反應速率常數 K_r 為逆反應速率常數），而通常就化學反應動力學的基本理論，一般可以從化學反應式裡個個反應物和生成物的，從他們的熱力性質和化學鍵節性質來理論算出 K_c 的量值，一般來說，實際的反應 K_c 和用鍵節能理論算出來的 K_c 不會差太遠也廣為被一般化學研究者所取信，這樣一來，實驗的部分只要算正反應或是逆反應速率常數其中之一，另外一個反應速率常數就可以簡單的從平衡常數去乘除求得[32~34]。

不過，對於一組溫度變化極大的反應而言，例如燃燒反應，一些基本的常數 K_c 、 K_f 、 K_r 應當是溫度的函數，所以一般在化學動力

學理比較精確的反應速率式表示法為 Arrhenius 所提出：

$$K_f = AT^n e^{-T_{act}/T} \quad (3-2)$$

其中

A = 指數前常數

T = 溫度

n = 溫度指數 (Temperature exponent)

$$T_{act} = \frac{E_a}{R} = \text{活化溫度 (Activation temperature)}$$

這個反應常數的式子為一般化學模擬者愛用的式子，當然原本公式也有針對相當多不同的反應狀況和特性做修正，不過，我們把重點先放在原本的聯立微分方程式上，所以 Arrhenius form 的加入讓原本的式子多了一個溫度的變數，當然模擬的結果就不單純只是濃度的大小對時間的關係，而會更進一步的算出反應溫度對時間的關係，就下例基本反應而言，反應速率式的表達將會更改如下：



上列的化學反應速率式將更改如下

$$r = A_p T^n e^{-E/(RT)} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (3-4)$$

2.3 HMDS 反應機構和甲烷燃燒反應機構介紹

2.3.1 HMDS 燃燒反應機構

表 2-2 中為 H.K. Chagger 等人[22]所提出的 12 條 HMDSO 燃燒分解與 SiO_2 生成反應的簡化反應機構，原式原本涉及到至少 190 多

條的基本反應，可以從該表中從得知反應的方程式還有 Arrhenius 型的正反應速率常數，反應平衡常數可以從基本化學鍵節能和化學熱力學求得，進而也可以求得每個反應的逆反應速率常數，逆反應對整體的計算相當的重要，畢竟有很多反應的反應正逆反應常數根本差不太多（一個數量級之內），所以，若是忽略逆反應的影響而完全採用正反應的方程式來模擬，這對整個實際反應機構方程式會有相當程度的失真，不過一般在燃燒反應中，由於反應時間相當的快，所以不會有太多的時間逆反應，因為整體的反應速率除個跟反應速率常數相關，還跟生成物的濃度和反應物的濃度成數次方的關係，因此在一般的燃燒反應內，除了一些必要的逆反應要探討外，一般來說，大部分的反應可視為只有正方向的反應。

表 2-2 可以詳細的看到整個 HMDS 反應機構的大概輪廓，一般來說，從通入 HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$) 開始，配合 O_2 和一些少量的甲烷燃燒反應的中間產物 OH 及 HO_2 ，和一個 M (Third body)，M 的意思在化學反應機構上意即任一個在反應中的其他的分子，然後就開始了整個反應。其中不難的發現，反應的大方向是從 1、2、3 號反應式 HMDSO 開始，生成 C_3H_9SiO ，再由第 4 號反應式生成 SiO，然後，接下來的 5、6、7、8、9、10、11、12 號反應就是 SiO 反應生成 SiO 和 HSiO 產物的反應，當然在反應中間會陸續產生如 OH、O、H、 CH_3 等附帶的產物，一來可以來繼續成為其他反應式的反應物，一方面可以變成燃料反應機構的反應機構。

表 2-3[2]是在溫度 600K 下的各反應的 Arrhenius 正反應速率常數，可以從這發現一些現象，反應常數分佈從 10^{18} 到 10^{-541} 不等，明顯的看出，某些反應的速度遠比一些反應快的多，就途中的資料我們可以判斷，HMDSO 以相當快的速度先變成 C_3H_9SiO ，再也是以很快

的速度生成 SiO，之後 SiO 在八個反應裡以不同的反應速度生成 HSiO，SiO₂ 等產物，其中在五個 HSiO 的生成反應式中，它的反應速率（幾乎都是 10⁻¹⁰⁰ 以下）遠比三個 SiO₂ 的生成反應式（反應速率平均 10⁻¹⁵）來的慢，也不難想像最主要產物為 SiO₂ 而不是 HSiO 的可能性，另外，根據化學基本的元素守衡，根據化學式，SiO 在剛生時的莫耳量剛好就是全部 HMDSO 的一半，所以，在整個相當快的燃燒反應中，若 SiO 能保證完全由 HMDSO 生成，並不代表 SiO 會完全生成 HSiO、SiO₂ 等終產物，原因是 SiO₂ 生成時的反應速率（10¹²），遠比之後最快的 SiO₂ 生成反應速率（10⁻⁸）更快了約 20 個數量級，所以可以預料 SiO 無法完全反應。值得一提的是，一般在化學反應機構、反應動力學中常會提到的“速率決定步驟”在這裡雖找的到（6 號反應），不過卻比較沒實質上化學動力學探討的意義，因為此一反應並非完全相依的連鎖反應，亦即即使不生成 HSiO，經由 SiO 也會生成 SiO₂，因此並不是一定要通過第六號反應才能繼續步驟。圖 2-1 是整個 HMDSO 燃燒反應機構的流程示意圖，整理了上述的討論結果。

2.3.2 甲烷燃燒反應機構

基本燃料甲烷 (CH₄)，乙炔 (C₂H₂)，丙烷 (C₃H₈)，氫氣 (H₂) 等等的反應機構的相關研究討論已經持續了數十年，不管是數值的模擬或者是實驗的求證，到目前已有相當的發展以及一致性，一般來說，包括 H₂，CH₄，C₃H₈，C₂H₂ 的反應主要的反映機構的基礎就是屬於 1971 到 1991 這 20 年間 32 篇重要化學反應動力學論文的實驗結果所彙集整理出來的相當有系統的“Full mechanism selected for hydrogen、hydrocarbon and methanol flames”，裡有 25 條甲烷相關反應式(表 2-4)，包括有正逆反應的反應式和 Arrhenius 形式的正反應速

率相關常數，這些是本實驗模擬甲烷火焰化學動力反應式的基礎。

由於此 25 條反應機構方程把所有 C_1 以下可能的 hydrocarbon 的相關反應都收集在內，而且互相都或多或少有關係，所以，最正確的模擬就是把 25 條反應式全部考慮，解 25 條非線性聯立微分方程式，單純的解聯立微方並不是難事，只是一些基本的數值矩陣方法罷了，不過，如果要和熱傳方程，流力方程等偏微分方程結合在一起，反應機構此時的簡化就相當的重要，因為統御方程式若是以偏微分方程式主導，那求解的話，以數值方法的角度來說，其他部分的方程式能簡化就要簡化，否則電腦模擬不容易收斂便會消耗許多電腦資源與時間，一般來說，在比較簡單的氫氣、甲烷、丙烷燃料中，已經有好幾篇簡化的反應機構，對於本實驗的甲烷來說，就有 4-步驟、6-步驟、9-步驟等三種不同的簡化反應機構，在實際的實驗和數值的驗證上面，此三種反應機構都和 25 條反應式全部模擬所得出來的結果差不太多。簡化最基本也是最重要的方法就是假設分子為穩態 (Steady state)，在原始反應中，例如反應機構上面可以直接發現的中間產物，或是實驗精密量測所測出的濃度極小分子，一般來說，都可以設成穩態，這樣一來，整個為分方程會變的相當的簡單，相互的關係變成是簡單的多項式方程式關係，就 4-步驟反應機構(表 2-5)而言，根據 Nobert 與 Bernd [35]所提供的“Full mechanism selected for hydrogen、hydrocarbon and methanol flames”的 25 組反應，先取出跟 CH_4 有關的反應方程先消掉一些相關性很低的方程式，對於其中 7 個化合物作穩態的假設，分別是(CH_3 、 CH_2O 、 CH_2 、 CH 、 CHO 、 H_2O_2 、 HO_2)，剩下了 O_2 、 CO 、 H_2 、 H_2O 和 CO_2 這六個非穩態的分子，於是成為 4 個簡化方程式。

第 3 章 實驗研究方法

3.1 實驗架構和參數定義

本實驗是以甲烷燃料的本生式預混火焰以及平板式預混燃燒，並在空氣和燃料預混室另通入 HMDSA（或者 HMDSO），來達到生成矽化合物奈米顆粒的目的，其中 ϕ （當量比）的定義為甲烷（ F ）/空氣（ A ）比例，如下式所示：

$$\phi = \frac{(F/A)_{actual}}{(F/A)_{stoimetric}} \quad (3-1)$$

由於所通入的矽前驅物是利用攜帶氮氣（Carrying gas）攜帶進入至燃燒系統的預混室，因此氮氣的總流量必須為兩個流量的相加，一個是主氮氣管路（Main gas）也就直接與氣態甲烷混合的部分，另一個為攜帶氮氣，其管路是要通入裝有液態 HMDSA（或者 HMDSO）錐形瓶中，入氣管必須深入液面之下，通入的氮氣會在 HMDSA（或者 HMDSO）的液面下形成大量之氣泡，由於液態 HMDSA（或者 HMDSO）具有相當的揮發性，因此在液面上方的錐形瓶內將會有大量的 HMDSA（或者 HMDSO）蒸氣產生，並隨著氮氣由錐形瓶上端的出氣管離開容器導入至預混室。另一個是氧氣管路，用以提供適當的氧氣與甲烷混成燃氣，調整成實驗所需的當量比。而所通入 HMDSA（或者 HMDSO）的量是以其與總燃氣之莫耳比例來計算：

$$x_{HMDSA/O} = \text{HMDSA（或者 HMDSO）莫耳數} / \text{燃氣莫耳數} \quad (3-2)$$

其中，燃氣莫耳數 = 甲烷莫耳數 + 氮氣總莫耳數 + 氧氣莫耳數。

3.2 實驗設備

本實驗之設備圖(圖 3-1)，大致上可分為幾個部分：本生式燃燒器主體、平板式燃燒器主體、三軸電腦自動定位平移台、數位攝影系統、燃料輸送系統、抽風設備等。其功能詳細敘述如下：

3.2.1 燃燒器系統

本實驗所使用之實驗設備架構如圖 所示，此燃燒器由數個部分組成，出口區的燃燒器有本生式燃燒器(圖 3-2 (a))、平板式燃燒器(圖 3-2 (b))兩種：

- (1) 混合室：混合區形狀為鑄鐵擴散形圓柱體，內部以鋼珠填充。擴散形圓柱主要減低空氣和燃料入口之速度，增加空氣和燃料在預混區停留的時間，並以填充物（鋼珠）加強氣體混合的效果，而出口處鋪上具整流效果之細格鐵絲網。
- (2) 加速區：燃料和空氣經過混合室預混後，再經過噴嘴加速噴出。
- (3) 出口區：

(a) 平板式燃燒器

燃氣通過由銅粉燒結成的多孔銅塊，形成穩定的噴出氣體，火焰形狀呈現為整片的火焰面。

(b) 本生式燃燒器

管口底部有四個輔助氣體入口，而管口側和水套間之距離為輔助氣體吹出口，主要是用來觀察中心管口之火焰受各種輔助氣體干擾的情形。

3.2.2 燃料輸送系統

燃料輸送系統是由以下數個部分所構成：

- (1) 甲烷、氮氣、氧氣燃料瓶：主要構造為氣體儲存鋼桶、壓力錶及水氣過濾器，水氣過濾器主要功能為過濾氮氣、氧氣中因充填過程中所置入之水氣，避免讓其通過流量計而影響結果。實驗中將甲烷出口壓力設定為錶壓力 $0.1 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$ 、氮氣、氧氣出口壓力設定為錶壓力 $1 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$ 。
- (2) 流量計：共計有 $10\sim 100 \text{ mL/min.}$ 、 $50\sim 500 \text{ mL/min.}$ 兩支、 $0.1\sim 1.0 \text{ NL/min.}$ 、 $0.2\sim 2.0 \text{ NL/min.}$ 、 $0.5\sim 5.0 \text{ NL/min.}$ 、 $1.0\sim 10 \text{ NL/min.}$ 兩支和 $2\sim 20 \text{ NL/min.}$ ，共計 9 支浮球式流量計，分別依其實驗的流量控制範圍、用途搭配使用。相關之流量計校正公式參見 3.4.1 一節。
- (3) 預混器：預混器為長形圓柱體，連接空氣和燃料流量計出口。以計算 $\phi=1$ 為例：若固定氮氣 3.76 NL/min. 、氧氣 1 NL/min. 總流量和為 4.76 NL/min. ，則甲烷燃料量為 0.5 NL/min. ，所以空氣流量約為燃料的 9.5 倍，也就是如果不預先經過預混器處理，會產生燃料被氮氣以及氧氣排擠的現象而造成流量變動幅度過大，導致流量控制不易穩定，尤其在貧燃料狀況下操作，更能突顯預混器之效果。
- (4) 調壓錶：Harris 調壓錶上附有兩個壓力錶及調整閥，分別顯示鋼瓶內及出口端之壓力並將其分別連接空氣和燃料出口，並配合流量計來操作。

3.2.3 其他設備

- (1) 三軸電腦自動化定位平移台(圖 3-3)，該定位平移台用以固定熱電偶，並可利用電腦控制熱電偶作 XYZ 三軸的移動。其 XYZ 各方向的最小移動刻度為 1/1000 cm；而可旋轉之最小角度則為 $(1/1000)^\circ$ 。
- (2) 熱電偶：本實驗使用 R-型熱電偶，其裸線直徑約為 0.2mm 且最高量測溫度為 1800k，並配合由 TES 公司生產的數位溫度顯示器來讀取火焰溫度，為了防止熱電偶發生觸媒反應，所以在熱電偶外層覆上陶瓷管。熱電偶的校正是將熱電偶放入攪拌均勻的 100°C 熱水中與水銀溫度計做比較，結果顯示實驗使用之熱電偶的溫度誤差在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 之間。
- (3) 數位影像擷取系統：實驗所使用的影像擷取系統為 Koda 公司生產，型號 DC265 的變焦數碼相機利用，數位式相機來拍攝火焰在不同條件下的現象，由於數位相機具有較高解析度（具有 160 萬像素），可清楚觀察火焰結構的變化。
- (4) 抽風設備：採用多翼式抽風機，並利用變頻器來控制抽風機轉速，用於燃燒後將廢氣抽離。

3.3 實驗步驟

3.3.1 實驗前之準備

- (1) 在氮氣及氧氣流量總和固定的前提下，計算不同攜帶氮氣所能提供的 HMDSA/O 蒸發量及其在各燃燒條件中所佔的莫爾比率。
- (2) 調整數位相機、CCD 相機的狀態設定。

- (3) 檢查燃料、氮氣、氧氣及混合器的接頭是否鬆動。
- (4) 打開氮氣瓶開關，調節至操作錶壓後，調節流量計至適當攜帶前置物流量。
- (5) 在攜帶氮氣達到設定流量後，隨即打開另一補充氮氣瓶，調至操作錶壓 1 (kg/cm^2) 後，調節流量計至適當流量，使通入氮氣和在實驗中維持不變 2.631 NL/min.。
- (6) 打開氧氣瓶開關，根據實驗操作當量比，調節至操作錶壓 1 (kg/cm^2) 後，使通入氧氣在實驗中維持不變 0.748 NL/min. 調節流量計至適當流量。
- (7) 打開甲烷燃氣瓶開關，根據實驗操作當量比，調節至操作錶壓後 0.1 (kg/cm^2)，調節流量計至適當流量。
- (8) 利用電子點火槍或瓦斯噴燈點火，等到火焰穩定之後，再進行實驗上的量測。
- (9) 若火焰結構會出現搖晃等不穩定之情形，可於火焰周圍架設細鐵絲網改善之。

3.3.2 實驗操作條件

本實驗之操作條件整理於表 3-1 與表 3-2：

表 3-1 與表 3-2，其中， ϕ 是 (3-1) 式所定義之當量比，矽源莫耳分率即為 (3-2) 式中之 $x_{HMDSAIO}$ ，而氮氣分為甲烷預混氮氣 (N_2) 與矽源攜帶氮氣 (即 N_{2c})。在當量比小於 1 時：氮氣總流量固定在 2.631 NL/min.，氧氣為 0.748 NL/min.，而隨著當量比的變化甲烷流量分別設定為 0.286、0.322 與 0.357 NL/min.；另外，由於矽源濃度與種

類的不同，攜帶氮氣流量自 0.00 到 1.915 NL/min.不等，其中可見在相同之矽源莫耳分率下，攜帶 HMDSA 所使用的氮氣流量較高，這是因為 HMDSA 的揮發性 (volatility) 較 HMDSO 為低。

必須注意的是：

- (1) 平板式燃燒器與本生式燃燒器雖然所採用之實驗操作條件都相同，但是在火焰外觀以及溫度趨勢上的表現並不同。雷諾數 (Reynold number; Re) 分別約為 與 。其中雷諾數的定義為：
$$Re = \frac{\rho \bar{u} d}{\mu}$$
，其中 μ 為混合流體黏滯係數、 ρ 為混合流體密度、 \bar{u} 表燃燒器出口處之平均速度、 d 則是燃燒器內直徑。
- (2) 表 3-1 與表 3-2 所列出的數值皆為經過校正後的流量 (Q_a)，並非實驗操作時流量計上的讀值 (Q_g)，有關流量校正的部分參見 3.4.1 一節。

3.3.4 火焰之定量量測及定性觀察

- (1) 三軸電腦自動定位平移台將熱電偶定位於出口中心。
- (2) 燃燒器管口直徑為 1.2cm，固定氮氣和氧氣燃料流量和為 3.39 NL/min.並調整不同當量比、通入濃度，待火焰達到穩定時，移動熱電偶量測火焰溫度。
- (3) 使用數位相機拍攝不同燃燒條件下的火焰結構。

3.3.5 燃燒產物的收集與分析

將 4x4 公分面積的不鏽鋼板或鋁板固定於三軸平台，伸入玻璃箱中燃燒器管口上方各不同高度處收集產物，收集後將其密封處理以備

儀器分析之用。本實驗所使用的產物分析儀器計有下列數種：

- (1) 能量散布光譜儀 (Energy dispersive spectrometer ; EDS)，使用於測定產物之組成成份 (意即 SiO_x 中的 x 值)。
- (2) X 光粉末繞射儀 (X-ray diffraction ; XRD)，與純 SiO_2 粉末之圖譜比對可用以判定產物的成分。
- (3) 吸附式粒徑量測儀 (BET) 則可測定產物之平均比表面積。
- (4) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope ; TEM)，使用於觀察生成顆粒之大小與型態 (Morphology)。

其中各儀器之相關特性與分析原理參見附錄 A。

3.4 儀器校正

3.4.1 流量計校正

自實驗中所使用之浮球式流量計讀得之流量 (Q_g)，其實並非實際的流量 (Q_a)，而兩者之關係會受氣體種類 (比重 G)、實驗操作溫度 (T_a) 與流量計入口壓力 (P_a) 的影響：流量計校正則使用下列之公式：

$$Q_a = Q_g \times \sqrt{G \times \frac{T_a}{T_s} \times \frac{P_s}{P_a}} \quad (3-3)$$

其中

Q_a ：標準狀況下的氣體流量 [NL/min.]

Q_g ：被量測氣體的流量 [NL/min.]

G ：被量測氣體相對於空氣的比重

T_a : 流動狀態之絕對溫度 [K]

T_s : 標準狀態 (Standard conditions) 之絕對溫度 [K]

P_a : 流動狀態之壓力 [psi]

P_s : 標準狀態之壓力 (Pressure at standard conditions) [psi]

3.4.2 熱電偶校正

實驗中所量得的火焰溫度是由熱電偶之端點與其所在位置之火焰間達成熱平衡時的溫度，由於熱電偶於量測溫度之端點面積並非無限小，故其在高溫下與環境之輻射熱交換會造成量測之誤差，意即實際之火焰溫度 (T_f) 會略高於由熱電偶的讀值 (T_{TC})，且 T_f 與 T_{TC} 會和環境溫度 (T_∞) 達到下列之熱平衡：

熱電偶經對流得自火焰之能量等於熱電偶經輻射散至環境之能量

$$h(T_f - T_{TC}) = \sigma \varepsilon (T_{TC}^4 - T_\infty^4) \quad (3-4)$$

h : 熱對流係數 [$W/m^2 K$]

T_f : 實際火焰溫度 [K]

T_{TC} : 由熱電偶量得之溫度讀值 [K]

σ : 史蒂芬-波茲曼常數 5.67×10^{-8} [$W/m^2 K^4$]

ε : 披覆 SiO_2 之 R-型熱電偶的放射率 (Emissivity)

T_∞ : 環境溫度 [K] (約為 300 K)

披覆 SiO_2 之 R-型熱電偶的放射率 (ε) 會隨著溫度輕微變動，而在本實驗之溫度範圍內約等於 0.24 對流係數 h 可由下式求出：

$$Nu = \frac{hd_{TC}}{k} = 2 + 0.236Re^{0.606} Pr^{0.333} \approx 2 \quad (3-5)$$

其中特徵長度 (d_{TC}) 為熱電偶的末端球形粒之粒徑 (約為 315 μm)， k 代表流體之熱導係數，此處假設介質流體為空氣，而空氣於 1400 K 時之熱導係數約為 0.084 W/m K，即可求出熱對流係數 (h) 即為 533.33 W/m² K，代回 (3-4) 式即可求出實際上火焰之溫度值。

而 R-型熱電偶的量測範圍為 0~1450°C (相當於 273~1723 K)，誤差範圍則是 0.25%，意即最大誤差為 ± 3.6 °C (在 1450°C 時)。

第 4 章 結果與討論

4.1 通入 HMDS 之甲烷火焰特性

設定好特定操作燃料當量比的甲烷火焰，在通入不同濃度 HMDS (HMDSA、HMDSO) 和不同實驗燃燒器中，所表現出來的火焰特性有所差異，藉著變化不同實驗操作條件可直接觀察到火焰的特性，包含火焰顏色、火焰長度、火焰形狀與火焰的溫度趨勢等。藉由這些直觀的火焰特性以及實驗產物分析的結果，建立火焰特性與產物之間相關的資料。

4.1.1 火焰結構

4.1.1.1 前置物種類及濃度的影響

圖 4-1 是當量比變化 0.8~1.0，HMDSA 濃度變化 0%~1.13% 的本生式甲烷火焰結構圖。在未通入矽前置源時，甲烷火焰的內外焰分界並不明顯，內焰顏色為半透明的亮藍色，外焰為透明色，火焰長度約為 1.5 cm。調整當量比為 0.8，通入濃度 0.28% 的 HMDSA 時，甲烷內外焰交界呈現粉紅色光，火焰長度稍稍增加為 1.6cm，內焰顏色變深。當濃度升高到 0.56%，火焰顏色明顯可看出內外焰的交界，內焰顏色轉為亮藍色，外焰則呈現明顯的粉紅色，根據 1996 年 Chagger 等人[22]在在甲烷對稱擴散式火焰中觀察到現象，此為 SiO_2 開始生成的現象，濃度持續提高到 0.84% 及 1.13%，矽前置源參與反應造成氧氣不足，使得火焰結構拉長，火焰整體結構明顯可看到內外焰。

圖 4-2 是當量比變化 0.8~1.0，HMDSO 濃度變化 0%~1.13%的本生式甲烷火焰結構圖。未通入矽前置源時，內焰顏色為半透明的亮藍色，外焰為透明色。調整當量比為 0.8，通入濃度 0.28%的 HMDSO 後，甲烷內外焰交界呈現粉紅色光，此現象與加入 HMDSA 後之火焰現象相同，持續增高通入濃度至 0.56%、0.84%、1.13%後，觀察火焰結構現象亦與通入 HMDSA 現象相同，整體火焰結構隨濃度的提高，使得因燃燒缺氧造成的火焰拉伸情形更為明顯，但相較使用 HMDSA 後火焰情形，HMDSO 在相同當量比及濃度條件下，火焰的拉伸情形較輕微，推論與化學結構反應式有關(分子式中有 O 原子)。

圖 4-3、圖 4-4，為當量比 1.0 時，通入 HMDSA 前後之甲烷火焰結構圖。觀察火焰結構在未通入矽前置源時，火焰的顏色為甲烷燃燒的淡藍色光，火焰外觀為一平面火焰，火焰尖長度近似相等，通入濃度 HMDSA 後，火焰顏色由原本的淡藍色光變成略呈粉紅色光，焰尖形成中央拉高的現象，提高通入濃度由 0.28%、0.56%、0.84%、1.13%後，火焰顏色亮度提高仍呈現粉紅色光，而火焰尖由平順的平面漸成中間較高的曲面，整體火焰面被拉伸。

通入 HMDSO 為前置物，觀察其外觀現象與使用 HMDSA 現象相似，在逐漸提高通入物濃度 0.28%~1.13%，火焰顏色由淡藍轉為粉紅再轉為亮度較高的粉紅色光，火焰結構也由平順的火焰面轉為中間較高的曲面。

4.1.1.2 燃料當量比的影響

比較圖 4-1、圖 4-2 在相同通入濃度下，提高當量比時對火焰結構的差異。在同一濃度情形下，比較縱向火焰圖可以發現，當提高當

量比時，火焰高度會因氧化劑的不足稍微呈現伸長，未通入前置物時，在各當量比下，火焰顏色皆為淡藍色，在提高濃度到 0.56% 後，各當量比火焰皆會因 SiO_2 (或中間產物 SiO) 的生成，由淡藍色光轉為粉紅色光，明顯可觀察到外焰有白色粉粒生成，在濃度提高到 0.84% 之後，氧化劑不足之現象更為明顯，使火焰長度迅速增長。

比較圖 4-3、圖 4-4，未通入前置物時，火焰顏色皆為淡藍色，火焰尖形成約為等高的火焰面，在提高濃度之後，火焰會因 SiO_2 (或中間產物 SiO) 的生成，由淡藍色光轉為粉紅色光，明顯可觀察到有白色粉粒從火焰中生成，隨通入濃度提高，氧化劑不足現象更明顯，中央火焰區缺氧使火焰拉長，整個火焰面由平面轉為曲面。

由以上的現象觀察可知：

- (1) 未通入任何矽前置源之預混本生式甲烷火焰，層流內焰顏色為淡藍色，外焰擴散層部分為近似透明，呈現一梭狀的火焰結構。
- (2) 未通入任何矽前置源之預混平板式甲烷火焰，無明顯的內外焰分界，整體火焰顏色呈現透明淡藍色光，結構上火焰尖長度近似，構成一平順的火焰面。
- (3) 通入前置物後的預混本生式甲烷火焰，內部層流火焰錐與外緣擴散火焰交界轉為明顯，外焰顏色由原先近似透明轉為些許粉紅色，出現一粉紅色的次火焰區，且有白色煙由火焰中冒出。
- (4) 通入前置物後的預混平板式甲烷火焰，整體火焰顏色在前置物通入後由原先淡藍色轉為粉紅色光，火焰結構由平整的火焰面轉為弧度曲面，亦可見白色煙自火焰中生成。
- (5) 使用 HMDSA 或 HMDSO 通入本生式或平板式燃燒器，火焰結構因通入濃度的提高，氧化劑不足的情況下，氧氣擴散補充現

象更明顯，使火焰整體長度增長，平板式的火焰面則會由平面轉為曲面，結構上的差異使 HMDSO 拉伸情形較 HMDSA 輕微。

- (6) 使用 HMDS 生成 SiO_2 時，會使內外焰間的二次火焰區放出粉紅色光，且有白色焰自火焰中生成，且由觀察得知隨通入物濃度提高，光之亮度會提高，隨後因缺氧使火焰顏色轉為缺氧燃燒下的綠色光，與文獻所載相同。
- (7) 對火焰結構的影響主要取決於氧化劑量，提高當量比、通入濃度，皆會使火焰結構伸長。

4.1.2 火焰溫度分佈及趨勢

4.1.2.1 本生式燃燒器的軸向火焰溫度分佈

圖 4-5、圖 4-6、圖 4-7 分別為當量比 0.8、0.9、1.0，在通入濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 後，本生式甲烷火焰在中心軸方向，高度變化 0~2.5cm 的溫度分佈圖。圖 4-5 中，當量比 0.8 的本生式火焰，未通入 HMDSA 時，火焰溫度由出口處 625 K，到 2cm 高處達到最高溫 1289 K，通入濃度 0.28% 會使出口處溫度升高到 662K，而在 1.5 cm 高處達到最高溫 1238 K，整體火焰平均溫度因加入前置物而提高，繼續通入達濃度 0.56%、0.84%，濃度的提高繼續使平均溫度升高，通入濃度 1.13% 則使火焰平均溫度迅速下降，前置物的加入先使溫度趨勢升高而後下降。圖 4-6 中，當量比 0.9 的本生式火焰，未通入 HMDSA 時，火焰溫度由出口處 711 K，到 2cm 高處達到最高溫 1313 K，通入濃度 0.28% 會使出口處溫度升高到 723K，而在 1.5 cm 高處達到高溫 1257 K，繼續通入達濃度 0.56%，濃度的提高繼續使平均溫度升高，而通入濃度 0.84%、1.13% 則使火焰平均溫度迅速下降，

相較圖 4-5，前置物濃度提高使溫度升高現象在 0.56% 停止，繼續提高濃度至 0.84%、1.13% 則會使溫度下降。圖 4-7 中，當量比 1.0 的本生式火焰，未通入 HMDSA 時，火焰溫度由出口處 773 K，到 1.5cm 高處達到最高溫 1364 K，通入前置物後，隨濃度提高平均溫度逐漸下降，至濃度 1.13% 出口溫度降至 578 K，最高溫降到 1012 K。

圖 4-8、圖 4-9、圖 4-10 則是當量比為 0.8、0.9、1.0，在通入濃度 0%~1.13% 之 HMDSO 後，本生式甲烷火焰在中心軸方向，高度變化 0~2.5cm 的溫度分佈圖。圖 4-8 中，當量比 0.8 的本生式火焰，使用 HMDSO 為前置物，與圖 4-5 有相同趨勢，加入前置物後，隨通入濃度提高溫度先上升，在濃度達 1.13% 後，溫度則開始下降。圖 4-9 中，當量比 0.9 的本生式火焰，使用 HMDSO 為前置物，與圖 4-6 趨勢相同，提高濃度到 0.56% 會使溫度上升，再提高至 0.84%、1.13% 則使溫度下降。圖 4-10 中，當量比 1.0 的本生式火焰，使用 HMDSO 為前置物，與圖 4-7 相異，並非加入前置物溫度趨勢就下降，通入濃度 0.28% 溫度先上升，而通入濃度至 0.56% 後，溫度趨勢才隨濃度增加開始下降。

由以上的現象觀察可知：

- (1) 使用本生式燃燒器，在出口處為最低溫，而隨軸向高度遞增而至某高度後達到最高溫，而由火焰結構圖與火焰特性得知，最高溫處發生在火焰交界面，發生高度則為層流火焰椎的長度。
- (2) 達到最高溫後，隨高度增加會有溫度變化趨勢較小的高溫區，此為擴散火焰區，離開火焰後，溫度迅速下降。
- (3) 高溫區會因當量比提高而後移。
- (4) 使用 HMDS (HMDSA、HMDSO) 作為前置源，在當量比小於 1

時，濃度增加由低至高會使溫度趨勢先上升再下降。

- (5) 在當量比等於 1 時，使用 HMDSA、HMDSO 有不同的溫度趨勢圖，低濃度 HMDSA 會使溫度下降而 HMDSO 則使溫度上升，繼續提高濃度 HMDSA 與 HMDSO 則都使溫度下降，推斷此現象為分子結構式中，HMDSO 具有一個氧分子能做為額外的氧化劑。

4.1.2.2 平板式燃燒器的軸向火焰溫度分佈

圖 4-11、圖 4-12、圖 4-13 分別為當量比 0.8、0.9、1.0，通入濃度 0%~1.13%之 HMDSA 後，平板式甲烷火焰在中心軸方向，高度變化 0~2.5cm 的溫度分佈圖。圖 4-14、圖 4-15、圖 4-16 則為當量比 0.8、0.9、1.0，通入濃度 0%~1.13%之 HMDSO 後，平板式甲烷火焰在中心軸方向，高度變化 0~2.5cm 的溫度分佈圖。比較圖 4-11~圖 4-16，溫度變化趨勢相同，在出口處溫度最低，軸向高度增加，火焰溫度隨之上升，約在離出口處 0.3~0.5cm 處達到最高溫，之後會有一較平緩的高溫火焰區，隨後遠離火焰溫度迅速下降。

比較圖 4-11~圖 4-13，使用 HMDSA 為前置物，在同一濃度下，隨著當量比提高溫度也提高。比較圖 4-14~圖 4-16，使用 HMDSO 為前置物，在同一濃度下，隨著當量比提高使溫度亦提高。而比較圖 4-11、圖 4-14，同當量比下和濃度下，使用 HMDSO 會有較高的合成溫度。

通入前置源後火焰溫度開始下降，隨通入濃度提高，溫度呈現下降趨勢，而隨通入濃度提高，火焰變化趨勢較小的高溫區後移，由外觀可觀察到火焰拉伸現象。

由以上的現象觀察可知：

- (1) 軸向火焰溫度會隨軸向距離增加而上升，達到最高溫之後會有溫度變化幅度較低的高原區段，往後則開始下降。
- (2) HMDSA、HMDSO 的選擇，在平板燃燒器中具有相同的火焰溫度分佈趨勢，通入前置物使溫度下降，通入濃度提高，下降幅度也提高。
- (3) 隨當量比提高，火焰最高溫處離出口區更遠，火焰結構被拉伸。
- (4) 平板式火焰最高溫度約 1100 K，相較本生式火焰可達 1400 K，而比較其平均溫度卻較本生式火焰高。
- (5) 同當量值、通入前置物濃度條件下，使用 HMDSA、HMDSO 有相同溫度趨勢，而 HMDSO 有較高的合成溫度。

4.1.2.3 平板式燃燒器的徑向火焰溫度分佈

(一) 離出口 0.1 公分處

由圖 4-17~圖 4-22，在離出口 0.1cm 處的溫度分布趨勢，使用 HMDSA 或 HMDSO 在各當量比下，有相似的溫度分佈趨勢。未通入前置物的溫度趨勢為中間低兩側高的曲線，而最外側與中間溫差約 20 K 內，可視為一水平直線，此為平板燃燒器的特徵。

在通入前置物後，隨通入濃度增加，溫度呈現下降趨勢，通入濃度值再提高，溫度下降越多，而仍維持一近似水平曲線。隨當量值提高，同一濃度下，當量值越高火焰溫度越高。

(二) 離出口 0.7 公分處

由圖 4-11~圖 4-16 可知，最高溫發生在離出口 0.3~0.5cm 處，

在未加入前置源情況下，0.7cm 處已離開火焰面。觀察圖 4-23~圖 4-28，未加入前置源時，溫度分佈曲線呈現中間高左右低的倒 V 曲線，在通入濃度至 0.28 % 仍維持同樣曲線形狀，繼續提高通入濃度到 0.56 %、0.84 %、1.13%，氧化劑不足的情況下，使火焰拉伸，原本 0.7 cm 處在外火焰區，現轉成在內焰區，火焰形狀變成左右高中間低的 V 型曲線。

由以上的現象觀察可知：

- (1) 未通入前置物時，離出口 0.1cm 處的徑向火焰溫度皆呈凹口朝上的曲線，邊緣溫度較中央溫度高，但溫差不超過 20 K，可視為水平直線，印證平板火焰的結構特徵。
- (2) 通入前置源濃度的升高，使出口 0.1cm 處徑向火焰溫度下降。
- (3) 未通入前置源時，離出口 0.7cm 處以在外焰區外，其徑向火焰溫度分布呈現一倒 V 曲線。
- (4) 隨通入濃度增加，平板火焰被拉伸，使 0.7 cm 處由外焰區進入內焰區，火焰分布曲線由倒 V 曲線轉成 V 型曲線。
- (5) HMDSA 或 HMDSO，在通入莫爾濃度相同時，火焰溫度的分佈結構都十分類似，而 HMDSO 有較高的合成溫度。

4.2 產物分析

藉由多項儀器測量在當量比條件 0.8~1 燃燒產物的成份與特性，操作條件變化、不同前置物、不同燃燒器對產物的特性影響，分析影響主因以及建立操作條件與產物關連。

4.2.1 EDS (能量散布光譜儀)

圖 4-29 是當量比 0.8, 通入濃度 0.28 % HMDSA 的燃燒產物 EDS 分析圖譜, 其中出現於 0.5 與 1.75 keV (千電子伏特) 的峰值分別代表樣品中含有氧 (O) 與矽 (Si) 兩種元素。圖 4-30 則是當量比 0.8, 通入濃度 0.28 % HMDSO 的燃燒產物 EDS 分析圖譜。比較圖 4-29、圖 4-30, 使用 HMDSA 或 HMDSO 作為矽前置物, 在產物的 EDS 分析圖上有相似結構。收集到的產物顏色為白色, 有些許棕色粉末, 其中白色粉末是 SiO_2 顆粒, 棕色則是合成的中間產物 SiO 與 Si 的顏色。

4.2.2 XRD (X 光繞射儀)

使用 X 光繞射儀對產物做化學分子組成及結晶情形的判定。藉由圖譜對照確認產物成份及組成。圖 4-31 是純 SiO_2 粉末的 XRD 分析圖譜, 而圖 4-32 則是當量比為 0.8, 通入 0.28 % HMDSA 的原始產物的 XRD 分析圖, 圖中顯示為非結晶物質的 XRD 分析圖譜, 只出現單一且涵蓋角度甚廣 (約為 2θ 從 20° 到 35°) 之高峰帶, 這可能是因為產物為非結晶狀態 (Amorphous) 或顆粒細微以致訊號過於微弱的緣故。圖 4-33 則是在氮氣環境下, 經 1200 度 C 熱處理 3 小時後的 XRD 分析圖, 比較圖 4-31、圖 4-33 主峰值約處在 27 度處, 此為主產物為 SiO_2 特徵。改變通入濃度、燃料當量比、使用 HMDSO 產物在經分析後亦有相同的結構分析。

4.2.3 TEM (穿透式電子顯微鏡)

圖 4-34 (a)~(c) 分別為本生式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0, 通入 0.56 % HMDSA 之產物 TEM 照片, 比較由 (a)~(c) 粒徑分佈約

為 10nm~40nm，由外觀上觀察，顆粒之間撞擊現象明顯，使顆粒與顆粒撞成長串，甚至撞成尺寸遠大於 50 nm 塊狀結構，而隨當量比提高(0.8、0.9、1.0)，所觀察之產物結構較為鬆散，單一結構物較多，平均粒徑有較小的趨勢。

圖 4-35 (a)~(c) 分別為平板式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56 % HMDSA 之產物 TEM 照片，平均粒徑分布在 15~30 nm 之間，與圖 4-35 比較，同樣有成串結構，但粒徑分佈似乎有較小趨勢，隨當量比增高，單一顆粒增多，粒徑下降。

4.2.4 BET (吸附式路徑量測儀)

表 4-1、表 4-2 是用 BET 設備分析，在通入不同濃度 HMDSA、HMDSO 以及當量比條件下，本生式燃燒器離出口 4 cm 處所收集之產物粒徑與比表面積關係。表 4-3、表 4-4 是用 BET 設備分析，在通入不同濃度 HMDSA、HMDSO 以及當量比條件下，平板式燃燒器離出口 2 cm 處所收集之產物粒徑與比表面積關係。

由分析結果可知，通入 HMDSA、HMDSO 在操作條件下，收集產物最大比表面積為 $345.85 \text{ cm}^2/\text{g}$ (當量比 1.0，通入 0.28 %HMDSO)，最小比表面積為 $80.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。(當量比 0.8，通入 1.13 %HMDSO)，粒徑分布在 10~25 nm 間，當量比、濃度與前置物選擇對產物的影響，於 4.2.2 節中討論。

自儀器分析之結果可得以下結論：

- (1) 所收集到產物顏色主要為白色，混雜少量的棕色粉末，其中白色粉末是 SiO_2 顆粒而棕色的則是中間產物 SiO 與 Si 顆粒的顏色。
- (2) 由 EDS 的分析圖可知使用 HMDSA 與 HMDSO 作為前置源，反

應生成的產物皆含有氧與矽，推斷產物為矽化合物的可能性相當高。

- (3) 由 XRD 儀器再分析，熱處理前產物在 20~30 度間有一主峰帶，經熱處理後再與純 SiO₂ 圖譜比較，主峰值在 27 度處，由此推斷產物含 SiO₂ 成份。
- (4) 透過 TEM 照片可知生成之顆粒粒徑隨著與當量比增加而有所改變，分佈在 10~40 nm 間，產物的形狀經碰撞形成長串結構，而非分散的單一結構物。

4.3 燃燒產物粒徑分析

由表 4-1~表 4-4，繪出圖 4-36~圖 4-43，以下將分別探討前置物種類、通入濃度、當量比以及燃燒器對生成物粒徑的影響。

SiO₂ 顆粒比表面積與顆粒直徑之間的換算則是使用 (4-1) 式：

$$\text{Specific Surface Area} = SSA = \frac{3}{(\rho D)} = \frac{3}{(\rho 2R)} \quad (4-1)$$

二氧化矽顆粒密度為 $2.20 \times 10^6 \text{ g/cm}^3$ 。

值得注意的是，BET 分析得到的是巨觀產物的平均比表面積，而在圖 4-34、圖 4-35 的穿透式電子顯微鏡照片中可觀，有部分直徑明顯比較小的二氧化矽顆粒，而結構上也非假設的單一且分散的球體，而是撞擊成串的結構物，產物中也可能含有碳顆或 SiO、SiC 等產物，有可能影響了實驗分析的結果。

4.3.1 前置物種類及濃度對產物粒徑的影響

圖 4-36 為本生式燃燒器在出口 4 公分處，使用 HMDSA 在各濃度及當量比下比表面積變化趨勢圖。由圖中可知當量比 0.8，在通入濃度 0.28 %~1.13%條件下，隨通入濃度增高，產物比表面積會由 81.3 cm^2/g 先上升至 91.05 cm^2/g 、128 cm^2/g ，後下降至 80.5 cm^2/g ，比表面積變化有先上升再下降的趨勢，對照同圖當量比 0.9 時，濃度增加而比表面積變化與當量比 0.8 時有相同的趨勢，濃度增加會使比表面積先上升再下降，但下降點提前，再對照同圖當量比 1.0，濃度增加時比表面積則下降。

圖 4-37 為本生式燃燒器在出口 4 公分處，使用 HMDSO 在各濃度及當量比之比表面積變化趨勢圖，與圖 4-36 比較，相同操作條件下，比表面積變化分佈有相同趨勢，在當量 0.8 下，比表面積由 140.7 cm^2/g 先上升至 157.9 cm^2/g 、164.3 cm^2/g ，後下降至 102.4 cm^2/g ，通入濃度增加會使比表面積先上升再下降。而由圖 4-38 可知，在當量比 0.8 下，使用 HMDSO 在各濃度下相較使用 HMDSA 有較大的產物比表面積。同樣的情形在當量比 0.9、1.0 時亦相同，在同濃度下 HMDSO 能生成較大比較面積的產物。

圖 4-39、圖 4-40 為平板式燃燒器在出口 2 公分處，分別使用 HMDSA、HMDSO 在各濃度及當量比下的產物比表面積趨勢圖。隨通入濃度提高，使用 HMDSA 或 HMDSO 的產物比表面積皆會隨著濃度增加而下降，在當量比 0.8 下，使用 HMDSA 產物比表面積隨濃度增加由 203.5 cm^2/g 下降至 109.6 cm^2/g ，使用 HMDSO 則由 266.5 下降至 156.7 cm^2/g 。由圖 4-41 可明顯看出當量比 0.8 下，各濃度 HMDSO 產物比表面積皆較 HMDSA 產物比表面積大。

4.3.2 當量比對產物粒徑的影響

再由圖 4-36 可知當量比由 0.8 上升至 1.0，通入 HMDSA 濃度為 0.28 % 條件下，比表面積尺寸由 $81.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ 上升至 $166.6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，同一濃度產物隨當量比增加，比表面積皆有上升趨勢，而在通入濃度為 0.84 % 時，趨勢則有不規則變化，隨當量比提高，比表面積先下降再上升。

相較圖 4-36，圖 4-37 使用 HMDSO 為前置物，固定濃度下，隨當量比增加，比表面積隨之上升，變化趨勢與使用 HMDSA 相同，而在濃度為 0.84 % 時，比表面積隨當量比增加而先上升再下降亦與使用 HMDSA 時相同。而由圖 4-39、圖 4-40 可知，在平板式燃燒器中，使用 HMDSA 或 HMDSO 做為矽前置源，反應物比表面積皆隨當量比提高而上升。

4.3.3 燃燒器種類對產物粒徑的影響

圖 4-42、圖 4-43 分別為使用 HMDSA、HMDSO，在各濃度、當量比操作條件下，本生式與平板式燃燒器產物的比表面積趨勢比較圖。由圖中可知，不論使用何種前置源，在相同當量比、相同通入濃度條件下，在平板燃燒器中的產物比表面積皆較本生式燃燒器大。

由以上之討論可得結果如下：

- (1) 在本生式燃燒器中，在低當量比條件下通入 HMDSA 或 HMDSO，產物比表面積皆會隨著通入濃度的增加先上升再下降，推斷與反應氧化劑含量有關，且比表面積變化圖與溫度分佈圖有相關的趨勢。
- (2) 在當量比為 1 的條件下，通入 HMDSA 或 HMDSO 產物比表面

積皆隨濃度提高而下降，在此條件下通入濃度的影響比反應溫度大。

- (3) 同一通入濃度下，提高當量比有助產物提高比表面積。
- (4) 同一操作條件下，使用 HMDSO 較使用 HMDSA 有較大的產物比表面積，推斷與前置源結構有關(HMDSO 中含有氧分子)。
- (5) 在平板式燃燒器中，通入 HMDSA 或 HMDSO，產物比表面積皆隨通入濃度增加而下降。
- (6) 在平板燃燒器中使用 HMDSO 較使用 HMDSA 有較大的產物比表面積。
- (7) 使用平板燃燒器在各操作條件下均較使用本生式燃燒器有較大的產物比表面積，推斷與平板式火焰有較高的平均溫度，以及火焰長度較短，降低反應碰撞的停滯時間有關。

第 5 章 結論和建議

5.1 結論

在本生式與平板式燃燒器中，當量比為 0.8~1 的甲烷火焰中，通入濃度 0.28 %~1.13 %的矽前置物 (HMDSA、HMDSO)。燃燒反應發生時，甲烷火焰會由原本的淡藍色變成粉紅色，內外焰交界變明顯，因氧化劑不足而使整體火焰結構被拉伸，且有白色煙粒自火焰中冒出。而使用 HMDSO 較使用 HMDSA 火焰拉伸情形較輕微，推斷與 HMDSO 結構中含有氧分子有關。

未通入前置物時，本生式燃燒器的軸向火焰溫度會隨著軸向距離的增加而上升，在上升到最高後出現變化幅度較低的高原區段，而後溫度開始下降，高溫區會因當量比提高而後移。在低當量比條件下，通入前置物，火焰溫度會隨通入濃度的增加，呈現溫度先上升後下降的分佈趨勢，在當量比等於 1 時，使用 HMDSA、HMDSO 有不同的溫度趨勢圖，通入低濃度的 HMDSA 會使溫度下降，而 HMDSO 則使溫度上升，提高濃度 HMDSA 與 HMDSO 則都使溫度下降。

未通入前置物時，平板式燃燒器離出口 0.1cm 處的徑向火焰溫度呈現凹口朝上的曲線，邊緣溫度較中央溫度高，但溫差不超過 20 K，可視為均溫直線，離出口 0.7cm 處的徑向火焰溫度分布則呈現凹口向下的倒 V 曲線。軸向火焰溫度會隨著軸向距離的增加而上升，在上升到最高後出現變化幅度較低的高原區段，而後溫度開始下降。平板

式火焰最高溫度約 1100 K，相較本生式火焰可達 1400 K，而其平均溫度卻較平板火焰較高。使用 HMDSA 或 HMDSO 具有相同的火焰溫度分佈趨勢，通入前置物溫度會下降，通入濃度越高，下降幅度也越高，而使用 HMDSO 有較高成溫度分佈。

使用 HMDSA 或 HMDSO 作為矽前置物，在產物的 EDS 分析圖上有相似結構，由圖譜可知產物中含有氧與矽的成份。所收集到的產物顏色為白色，有些許棕色粉末，其中白色粉末應是 SiO_2 顆粒，棕色則是合成的中間產物 SiO 與 Si 的顏色。使用 XRD 分析在氮氣環境下，經 1200 度 C 熱處理 3 小時的產物，由圖知主峰值約處在 27 度處，此為主產物為 SiO_2 特徵。透過 TEM 照片可知粒徑分佈約為 10nm~40nm，由外觀上觀察，顆粒之間撞擊現象明顯，使顆粒與顆粒撞成長串，甚至撞成尺寸遠大於 50 nm 塊狀結構，而隨當量比提高(0.8、0.9、1.0)，所觀察之產物結構較為鬆散，單一結構物較多，平均粒徑有變小的趨勢。

低當量比的本生式燃燒器中，通入 HMDSA 或 HMDSO，產物比表面積皆會隨著通入濃度的增加先上升再下降，溫度分佈圖有相關的趨勢。而在當量比為 1 時，通入 HMDSA 或 HMDSO 產物比表面積皆隨濃度提高而下降，由此知在氧化劑不足下，通入濃度對產物比表面積的影響比反應溫度影響大。而同一濃度下提高當量比有助產物提高比表面積。使用 HMDSO 較使用 HMDSA 有較大的產物比表面積。

在平板式燃燒器中，通入 HMDSA 或 HMDSO，產物比表面積皆隨通入濃度增加而下降。而使用 HMDSO 較使用 HMDSA 有較大的產物比表面積。在各操作條件下均較使用本生式燃燒器有較大的產物比表面積，推斷與平板式火焰有較高的平均溫度，以及火焰長度較短，降低反應碰撞情形，縮短反應停滯時間有關。

5.2 建議

藉由本篇論文利用在不同燃燒器（本生式、平板式燃燒器）的甲烷火焰中，在不同當量比通入濃度的操作條件下，通入 HMDSA、HMDSO 以氣相燃燒合成奈米級 SiO_2 顆粒所得的結果，以下提供可進一步改善並探討的方向：

- (1) 由實驗結果可知，提高燃燒溫度對產物細化有所幫助，可選擇使用其他能提供更高合成溫度的燃料。
- (2) 藉由數值模擬印證實驗結果，探討實驗操作變因是否適當。
- (3) 由實驗可知通入矽源種類對產物粒徑有所影響，使用其他矽前置源如 TMS、OMCTS、TEOS，探討產物影響因素為何。
- (4) 重新定義實驗參數，探討氧化劑對實驗結果的影響。
- (5) 使用抽氣收集方式，用以分析實驗整理顆粒組成和粒徑分佈。
- (6) 將平板燃燒器出口改為朝下或側向，減低出口表面堆積影響。
- (7) 使用其他前置物用以合成別種奈米級顆粒，如 TiO_2 、 Al_2O_3 等。

參考文獻

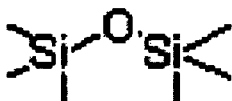
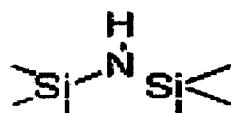
1. Skandan, G., Chen, Y. J., Glumac, N., and Kear, B. H., "Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames," *NanoStructured Materials*, 11(2): 149-158 (1999).
2. Wooldridge, M.S., "Gas-phase combustion synthesis of particles," *Progress Energy Combustion Science*, 24: 63-87 (1998)
3. 陳家俊、藍榮煌，"奈米科技的發展與應用"，<http://www.ssttpro.com.tw/pj30pg127.asp?Tag=4711>
4. Roco, M. C., "Reviews of national research programs in nanoparticle and nanotechnology research in the U.S.A.," *Journal of Aerosol Science*, 29(5/6): 749-760 (1998).
5. Kruis, F. E., Fissan, H., and Peled, A., "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a Review;" *Journal of Aerosol Science*, 29: 511-535 (1998).
6. 黃文魁，"奈米材料科技發展與在傳統產業之機會"，工研院經資中心化材組，<http://www.chemnet.com.tw/magazine/200210/index4.htm>。
7. Pratsinis, S. E., "Flame aerosol synthesis of ceramic powders," *Progress Energy Combustion Science*, 24: 197-219 (1998).
8. Stark, W. J., and Pratsinis, S. E., "Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles," *Powder Technology*, 126: 103-108 (2002).
9. Singhal, A., Skandan, G., Glumac, N., and Kear, B. H., "Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles," *Scripta mater*, 44: 2203-2207 (2001).
10. Britton, L. G., "Combustion hazards of silane and its chlorides," *Plant and Operations Progress*, 9: 16-38 (1990).
11. Koda, S., "Kinetic aspects of oxidation and combustion of silane and

- related compounds," *Progress Energy Combustion Science*, 18: 513-528 (1992).
12. Ulrich, G. D., "Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames," *Combustion Science and Technology*, 4: 47-57 (1971).
 13. Ulrich, G. D., Milnes, B. A., and Subramanian, N. S., "Particle growth in flames. II: Experimental results for silica particles," *Combustion Science and Technology*, 14: 243-249 (1976).
 14. Ulrich, G. D., and Subramanian, N. S., "Particle growth in flames III: Coalescence as a rate-controlling process," *Combustion Science and Technology*, 17: 119-126 (1977).
 15. Ulrich, G. D., and Riehl, J. W., "Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames," *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(1): 257-265 (1982).
 16. Ulrich, G. D., "Flame synthesis of fine particles," *Chemical and Engineering News*, 62(32): 22-29 (1984).
 17. Chung, S. L., and Katz, J. L., "The counterflow diffusion flame burner: a new tool for the study of the nucleation of refractory compounds," *Combustion and Flame*, 61: 271-284 (1985).
 18. Koda, S., and Fujiwara, O., "Silane combustion in an opposed jet diffusion flame," *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.1861-1867 (1986).
 19. Koda, S., and Fujiwara, O., "A study of inhibition effects for silane combustion by additive gases," *Combustion and Flame*, 73: 187-194 (1988).
 20. Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G., and Katz, J. L., "Silica particle synthesis in a counterflow diffusion flame reactor," *Combustion and Flame*, 78: 287-298 (1989).
 21. Chung, S. L., Tsai, M. S., and Lin, H. D., "Formation of particles in a H₂-O₂ counterflow diffusion flame doped with SiH₄ or SiCl₄," *Combustion and Flame*, 85: 134-142 (1991).
 22. Chagger, H. K., Hainsworth, D., Patterson, P. M., Pourkashanian, M.,

- and Williams, A., "The formation of SiO₂ from hexamethyldisiloxane combustion in counterflow methane-air flames," *Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1859-1865 (1996).
23. Ehrman, S. H., Friedlander, S. K., and Zachariah, M. R., "Characteristics of SiO₂/TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame," *Journal of Aerosol Science*, 29: 687-706 (1998).
 24. Briesen, H., Fuhrmann, A., and Pratsinis, S. E., "The effect of precursor in flame synthesis of SiO₂," *Chemical Engineering Science*, 53(24): 4105-4112 (1998).
 25. Glumac, N. G., "Formation and consumption of SiO in powder synthesis flames," *Combustion and Flame*, 125: 702-711 (2001).
 26. Zhao, E., Ma, H. K. and Fang, L. W., "Combustion synthesis of SiO₂ particles from hexamethyldisilazane (HMDS) and hexamethyldisiloxane (HMDSO)," *Twenty-eighth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Poster (2000).
 27. Yeh, C. L., Zhao, E., and Ma, H. K., "Combustion synthesis of SiO₂ on the aluminum plate," *Journal of Thermal Science*, 10(2): 92-96 (2001).
 28. Yeh, C. L., Zhao, E., and Ma, H. K., "An experimental investigation of combustion synthesis of silicon dioxide particles (SiO₂) in premixed flames," *Combustion Science and Technology*, 173: 25-46 (2001).
 29. Yeh, C. L., Zhao, E., Ma, H. K., and Fang, L. W., "Further studies on combustion synthesis of SiO₂ particles from hexamethyldisilazane (HMDSA) and hexamethyldisiloxane (HMDSO) with hydrogen fuels," *The Third Asia-Pacific Conference on Combustion*, pp.393-396 (2001).
 30. Wooldridge, M. S., Torek, P. V., Donovan, M. T., Hall, D. L., Miller, T. A., Palmer, T. R., and Schrock, C. R., "An experimental investigation of gas-phase combustion synthesis of SiO₂

- nanoparticles using a multi-element diffusion flame burner,” *Combustion and Flame*, 131: 98-109 (2002).
31. Ma, H. K., Zhao, E., Yeh, C. L., and Chung, K. M., “The formation of nano-size thin film on an aluminum plate with hexamethyldisilazane (HMDSA) and hexamethyldisiloxane (HMDSO)”, *Journal of Thermal Science*, 12(1): 89-96 (2003).
 32. 張榮興，“基本化學反應工程學”，科技圖書股份有限公司，民國 72 年。
 33. 徐念文，“反應工程”，三民書局，民國 69 年。
 34. 林俊一，“反應工程學”，文京圖書有限公司，民國 81 年。
 35. Nobert, P., and Bernd, R., “Reduced Kinetic Mechanisms for Application in Combustion Systems,” Springer-Verlag, ISBN: 3-540-56372-5 (1992).
 36. Hodgman, C. D., and Weast, R. C., “Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data,” Chemical Rubber Pub. Co. (1964).
 37. Axelbaum, R. L., Lottes, C. R., Huertas, J. I., and Rosen, L. J., “Gas-phase combustion synthesis of aluminum nitride powder,” *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.1891-1897 (1996).
 38. 方立文，“利用 HMDS 在丙烷火焰中合成 SiO₂ 的研究”，國立台灣大學碩士論文，民國 90 年。
 39. Touloukian, Y. S., DeWitt, D. P., and HERNICZ, R. S., “Thermal radiative properties – Coatings,” *Thermophysical Properties of Matter*, 9 (1972).
 40. 林敬二、林宗義，“儀器分析”，美雅書版股份有限公司民國 83 年。
 41. 汪建民，“材料分析”，中國材料科學學會，民國 89 年。

表 2-1 HMDSA 以及 HMDSO 的基本介紹

縮寫	HMDSO	HMDSA (HMDS)
全名	Hexamethyldisiloxane	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane
化學式	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$
分子量	162.37	161.39
化學結構		
熔點 (Melting point)	-59 °C	-78 °C
沸點 (Boiling point)	101 °C	125 °C
密度 (Density)	0.764 g/cm ³	0.765 g/cm ³
純度 (Purity)	98 %	98 %
供應廠商	Acros Organics	Acros Organics

(資料來源：<http://www.acros.com>)

表 2-2 HMDSO 燃燒分解與 SiO₂ 生成反應的簡化反應機構

#	Reaction	Reaction Constant		
		A	n	Ea/R
1	$C_6H_{18}Si_2O + OH \rightarrow 2C_3H_9SiO + H$	9.6e+6	2	50.35
2	$C_6H_{18}Si_2O + O_2 \rightarrow 2C_3H_9SiO + O$	6e+9	0	131.42
3	$C_6H_{18}Si_2O + HO_2 \rightarrow 2C_3H_9SiO + OH$	1.3e+7	0	51.86
4	$SiO + OH \rightarrow SiO_2 + H$	4e+6	0	2870.1
5	$SiO + O_2 \rightarrow SiO_2 + O$	1e+7	0	3273
6f	$SiO + H_2O \rightarrow HSiO + OH$	2.84e+9	0	52870
6b	$HSiO + OH \rightarrow SiO + H_2O$	1e+8	0	0
7f	$SiO + HO_2 \rightarrow HSiO + O_2$	5.27e+6	0	17270.9
7b	$HSiO + O_2 \rightarrow SiO + HO_2$	3e+6	0	0
8f	$SiO + OH \rightarrow HSiO + O$	2.88e+8	0	44259.8
8b	$HSiO + O \rightarrow SiO + OH$	1e+8	0	0
9f	$SiO + H_2 \rightarrow HSiO + H$	1.31e+9	0	45317.2
9b	$HSiO + H \rightarrow SiO + H_2$	2e+8	0	0
10	$C_3H_9SiO \rightarrow 3CH_3 + SiO$	8.7e+6	0	0
11	$SiO + O \rightarrow SiO_2$	2.5e+9	0	2200.4
12f	$SiO + H \rightarrow HSiO$	1.74e+5	1	5841
12b	$HSiO \rightarrow SiO + H$	5e+8	0	1460.2

表 2-3 在 600K 下，HMDSO 簡化反應機構的正反應速率常數

	Reaction	K_f	
1	$C_6H_{18}Si_2O + OH \rightarrow 2C_3H_9SiO + H$	2.835e+18	最快*
2	$C_6H_{18}Si_2O + O_2 \rightarrow 2C_3H_9SiO + O$	2.488e+12	快
3	$C_6H_{18}Si_2O + HO_2 \rightarrow 2C_3H_9SiO + OH$	3.702e+12	快
4	$SiO + OH \rightarrow SiO_2 + H$	8.7e+12	快
5	$SiO + O_2 \rightarrow SiO_2 + O$	1.147e-169	慢
6	$SiO + H_2O \rightarrow HSiO + OH$	2.211e-541	最慢†
7	$SiO + HO_2 \rightarrow HSiO + O_2$	8.258e-452	極慢
8	$SiO + OH \rightarrow HSiO + O$	2.835e-462	極慢
9	$SiO + H_2 \rightarrow HSiO + H$	6.365e-51	慢
10	$C_3H_9SiO \rightarrow 3CH_3 + SiO$	2.590e-18	慢
11	$SiO + O \rightarrow SiO_2$	3.752e-22	慢
12	$SiO + H \rightarrow HSiO$	1.792e-8	慢

(註： $K_f = AT^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, T=600K ; 單位: cm³, mole, s, cal)

表 2-4 甲烷 25 條主要燃燒反應式

	REACTION	A	β	Ea
1f	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	2.000E+14	0.000	16800
1b	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	1.575E+13	0.000	690
2f	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1.800E+10	1.000	8826
2b	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	8.000E+09	1.000	6760
3f	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.170E+09	1.300	3626
3b	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	5.090E+09	1.300	18588
4f	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.000E+08	1.300	0
4b	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	5.900E+09	1.300	17029
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}^a$	2.300E+18	-0.800	0
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.500E+14	0.000	1004
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	2.500E+13	0.000	700
8	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.000E+13	0.000	1000
9f	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	1.510E+07	1.300	-758
9b	$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	1.570E+09	1.300	22337
10f	$\text{CH}_4 + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + (\text{M})^b$	6.300E+14	0.000	104000
10b	$\text{CH}_3 + \text{H} + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{M})^b$	5.200E+12	0.000	-1310
11f	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.200E+04	3.000	8750
11b	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	9.570E+02	3.000	8750
12f	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.600E+06	2.100	2460
12b	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}$	3.020E+05	2.100	17422

13	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	6.800E+13	0.000	0
14	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	2.500E+13	0.000	3991
15	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.000E+13	0.000	1195
16	$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	4.000E+13	0.000	0
17	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	1.600E+14	0.000	14700
18	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	7.000E+12	0.000	25652
19	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.000E+13	0.000	0
20	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	2.400E+13	0.000	28812
21	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.000E+12	0.000	0
22f	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.300E+17	0.000	45500
22b	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	9.860E+14	0.000	-5070
23f	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.000E+13	0.000	1800
23b	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	2.860E+13	0.000	32790
24	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}^a$	2.200E+22	-2.000	0
25	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}^a$	1.800E+18	-1.000	0

表 2-5 甲烷燃燒反應簡化之 4 條反應式

(I)	$\text{CH}_4 + 2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}_2$
(II)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
(III)	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
(IV)	$3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}$

表 3-1 以 HMDSA 為矽源之實驗操作條件

Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
0.808	CH ₄	0.286	0.286	0.286	0.286	0.286
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.230	0.778	1.309	1.873
	N ₂	2.631	2.401	1.853	1.322	0.758
	FA actual	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047
Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
0.910	CH ₄	0.322	0.322	0.322	0.322	0.322
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.235	0.788	1.325	1.894
	N ₂	2.631	2.396	1.843	1.306	0.737
	FA actual	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
1.010	CH ₄	0.357	0.357	0.357	0.357	0.357
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.241	0.799	1.357	1.915
	N ₂	2.631	2.390	1.832	1.274	0.716
	FA actual	0.059	0.059	0.059	0.059	0.059

表 3-2 以 HMDSO 為矽源時之實驗操作條件

Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
0.808	CH ₄	0.286	0.286	0.286	0.286	0.286
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.102	0.263	0.424	0.585
	N ₂	2.631	2.529	2.368	2.207	2.046
	FA actual	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047
Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
0.910	CH ₄	0.322	0.322	0.322	0.322	0.322
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.103	0.266	0.429	0.591
	N ₂	2.631	2.528	2.365	2.202	2.040
	FA actual	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
Φ	矽源莫耳分率	0%	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
	氣體	氣體流量(NL/min)				
1.010	CH ₄	0.357	0.357	0.357	0.357	0.357
	O ₂	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748
	N _{2c}	0.000	0.105	0.269	0.433	0.598
	N ₂	2.631	2.526	2.362	2.198	2.033
	FA actual	0.059	0.059	0.059	0.059	0.059

表 4-1 BET 分析本生式燃燒器使用 HMDSA 在收集高度 4 公分處，各當量比及反應濃度之 SiO₂ 粒徑與比表面積

Φ	莫耳分率	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
0.808	比表面積(SSA;m ² /g)	81.3	91.05	128	80.5
	顆粒直徑(D;nm)	33.55	29.95	21.31	33.88
0.910	比表面積(SSA;m ² /g)	108.3	118.7	110.9	105.3
	顆粒直徑(D;nm)	25.18	22.98	24.59	25.90
1.010	比表面積(SSA;m ² /g)	166.6	129.6	113.5	107.6
	顆粒直徑(D;nm)	16.37	21.04	24.03	25.35

表 4-2 BET 分析本生式燃燒器使用 HMDSO 在收集高度 4 公分處，各當量比及反應濃度之 SiO₂ 粒徑與比表面積

Φ	莫耳分率	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
0.808	比表面積(SSA;m ² /g)	140.7	157.9	164.3	102.4
	顆粒直徑(D;nm)	19.38	17.27	16.60	26.63
0.910	比表面積(SSA;m ² /g)	152.1	172.3	122.3	113.2
	顆粒直徑(D;nm)	17.93	15.83	22.30	24.09
1.010	比表面積(SSA;m ² /g)	193.8	175.6	153.8	138.5
	顆粒直徑(D;nm)	14.07	15.53	17.73	19.69

表 4-3 BET 分析平板式燃燒器使用 HMDSA 在收集高度 2 公分處，各當量比及反應濃度之 SiO₂ 粒徑與比表面積

Φ	莫耳分率	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
0.808	比表面積(SSA;m ² /g)	203.5	157.8	129.4	109.6
	顆粒直徑(D;nm)	13.40	17.28	21.08	24.88
0.910	比表面積(SSA;m ² /g)	218.9	183.8	147.1	126.1
	顆粒直徑(D;nm)	12.46	14.84	18.54	21.63
1.010	比表面積(SSA;m ² /g)	236.5	196	158.1	135.5
	顆粒直徑(D;nm)	11.53	13.91	17.25	20.13

表 4-4 BET 分析平板式燃燒器使用 HMDSO 在收集高度 2 公分處，各當量比及反應濃度之 SiO₂ 粒徑與比表面積

Φ	莫耳分率	0.28%	0.56%	0.84%	1.13%
0.808	比表面積(SSA;m ² /g)	266.5	218.9	198.5	156.7
	顆粒直徑(D;nm)	10.23	12.46	13.74	17.40
0.910	比表面積(SSA;m ² /g)	315.9	280.3	239.7	198.4
	顆粒直徑(D;nm)	8.63	9.73	11.38	13.75
1.010	比表面積(SSA;m ² /g)	345.85	300.3	269.5	240.1
	顆粒直徑(D;nm)	7.89	9.08	10.12	11.36

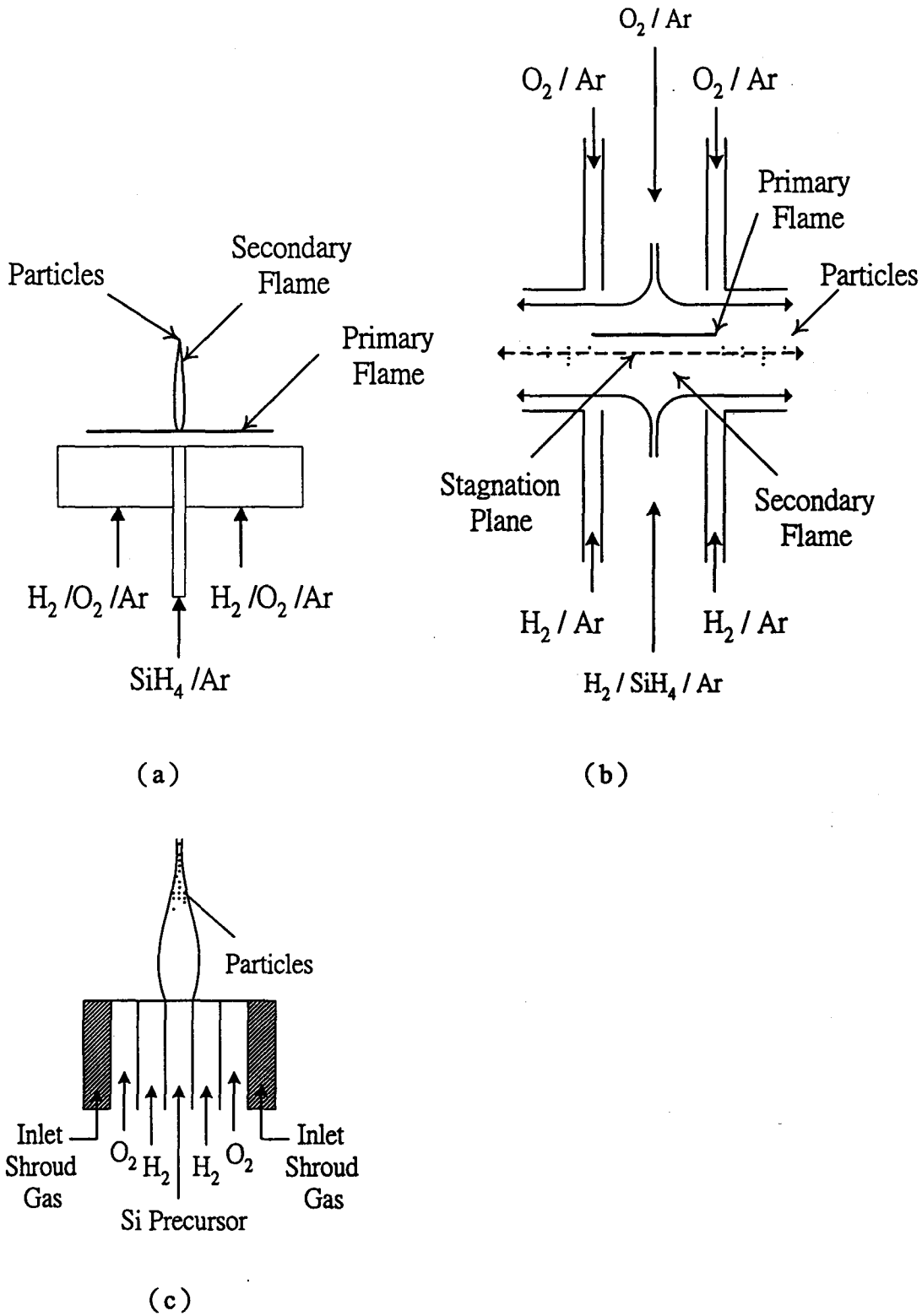


圖 1-1 氣相燃燒合成法生成微細顆粒的設備示意圖[2]

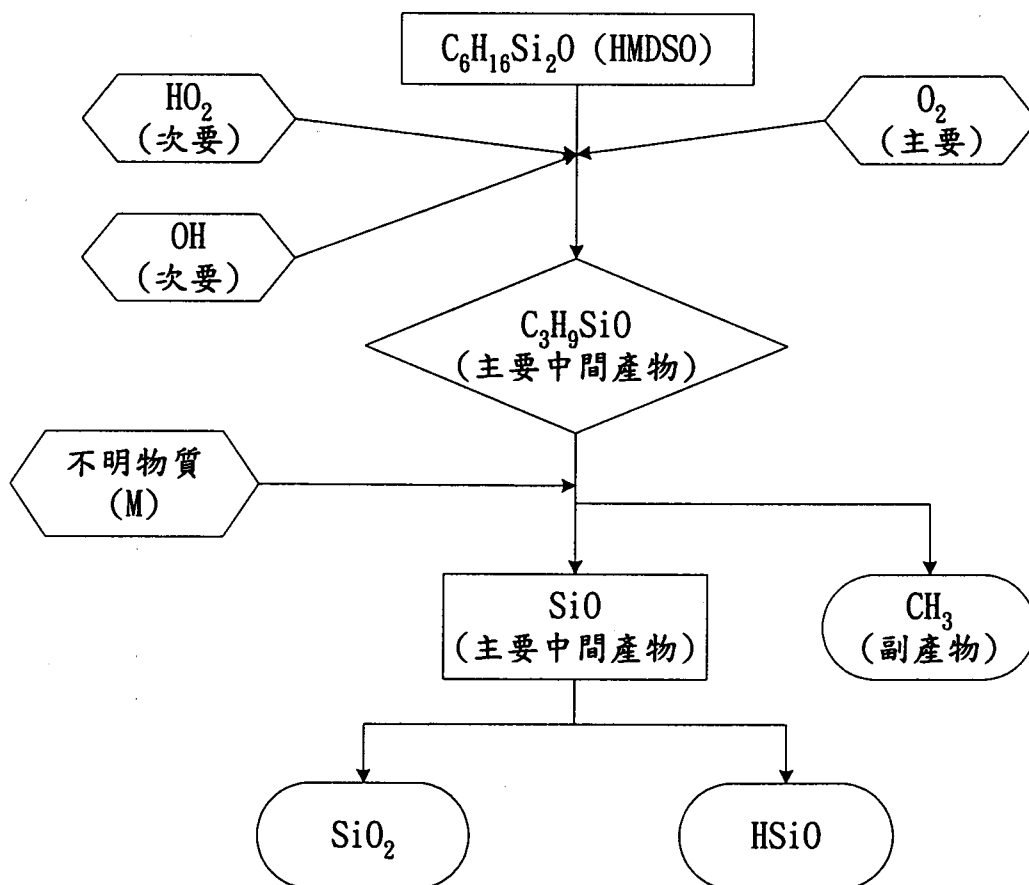


圖 2-1 HMDSO 燃燒化學反應機構流程示意圖

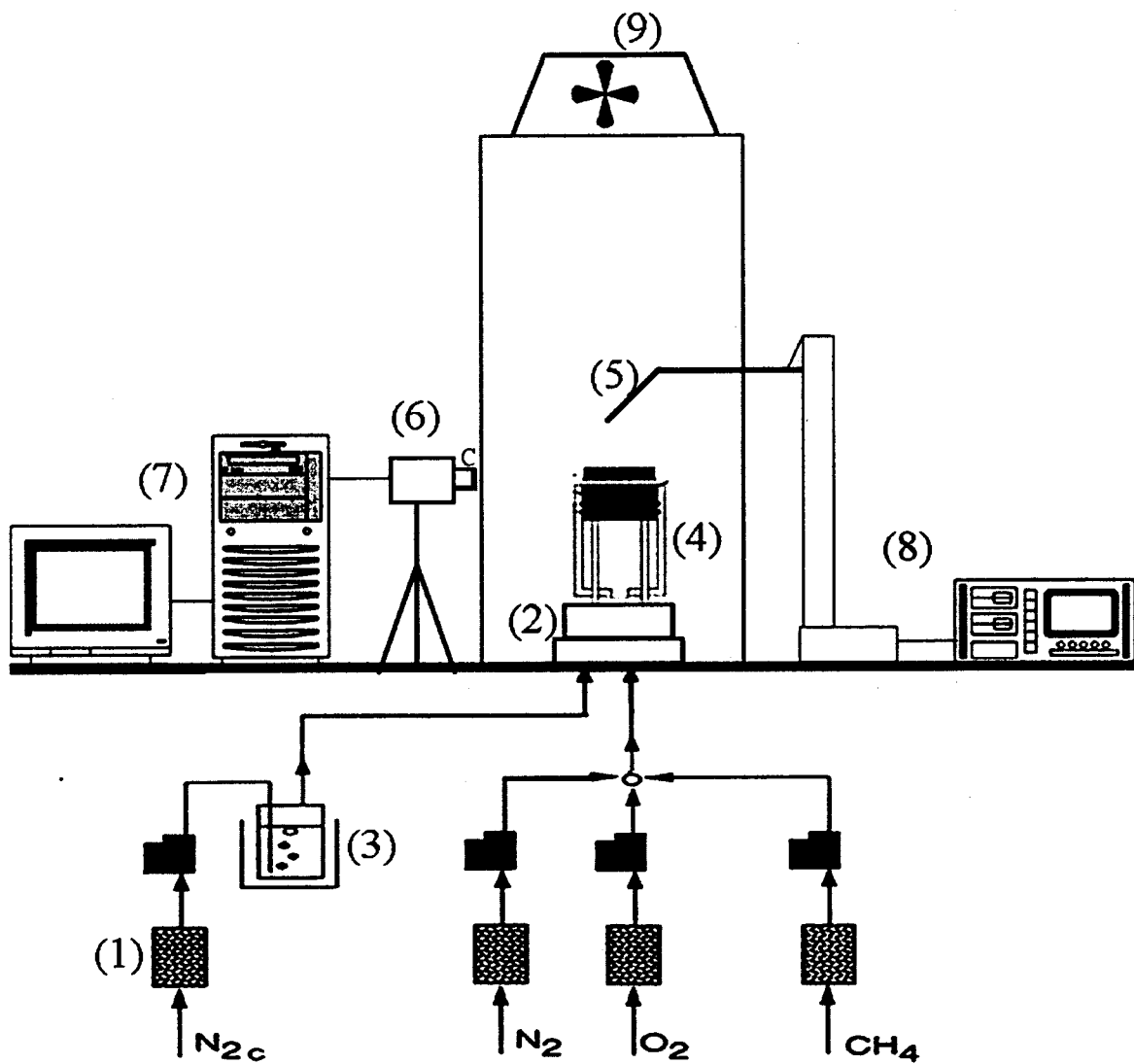


圖 3-1 實驗裝置示意圖

(其中① flow meter ; ② mixer ; ③ HMDSA/O bottle ; ④ Flat flame burner ; ⑤ thermal couple or particle collector ; ⑥ digital camera ; ⑦ PC ; ⑧ XYZ-translation axis ; ⑨ exhaust Channel)

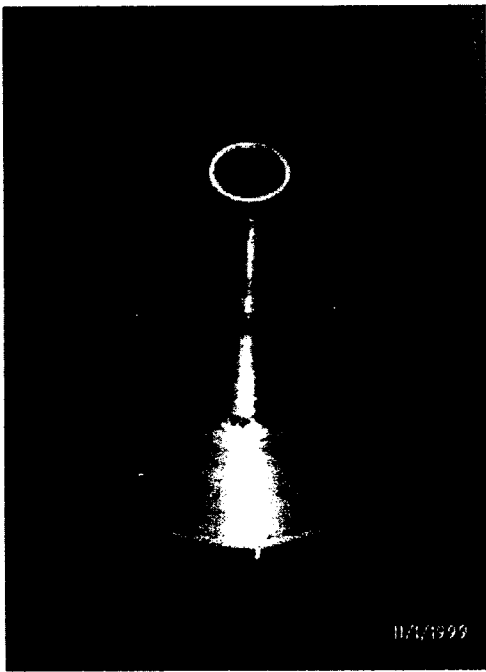
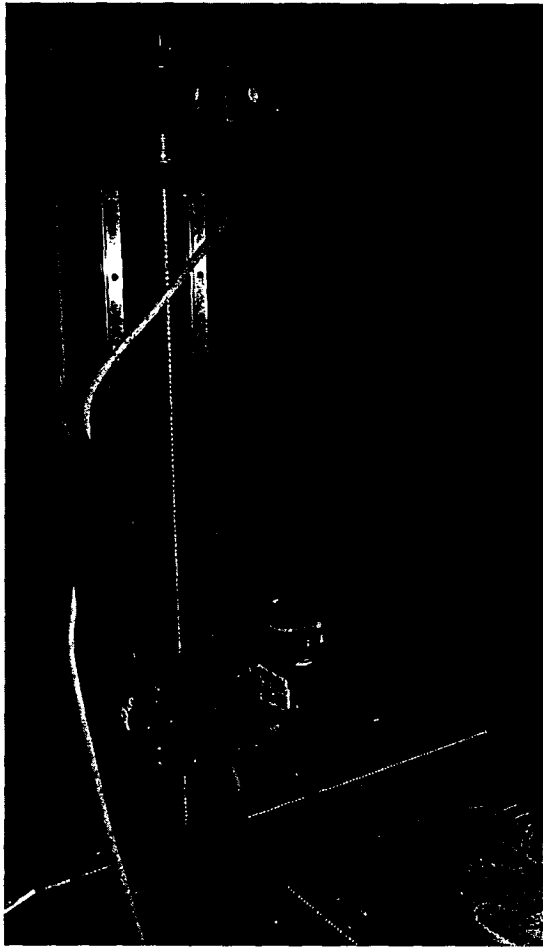
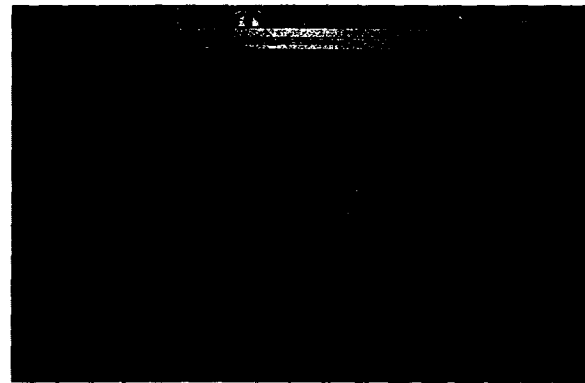


圖 3-2 (a) 本生式燃燒器

(b) 平板式燃燒器



(a) 定位平台



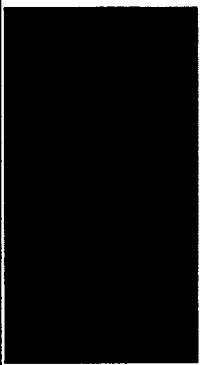
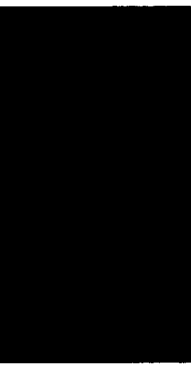
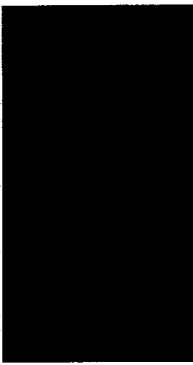
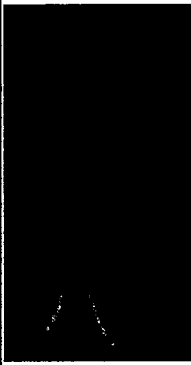

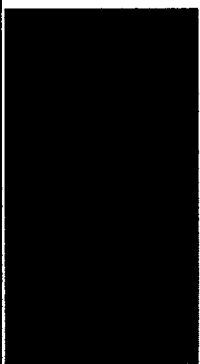
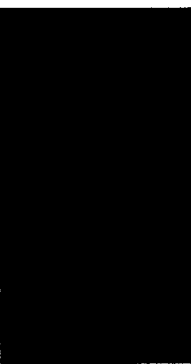


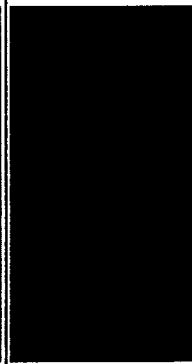



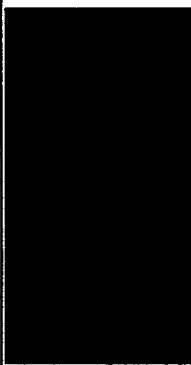

(b) 控制箱

圖 3-3 三軸定位平台與控制箱

圖 4-1 當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰結構

編號	1	2	3	4	5
HMDSA 莫爾分率 (%)	0.00	0.28	0.56	0.84	1.13
0.8					
0.9					
1.0					

圖 4-2 當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰結構

編號	1	2	3	4	5
HMDSO 莫爾分率 (%)	0.00	0.28	0.56	0.84	1.13
0.8					
0.9					
1.0					

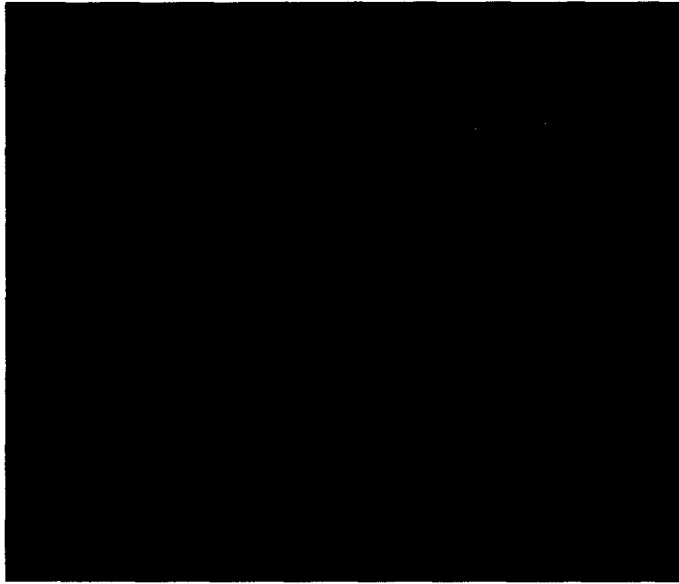


圖 4-3 當量比 1.0 之平板式火焰結構



圖 4-4 當量比 1.0 通入 HMDSA 之平板式火焰結構

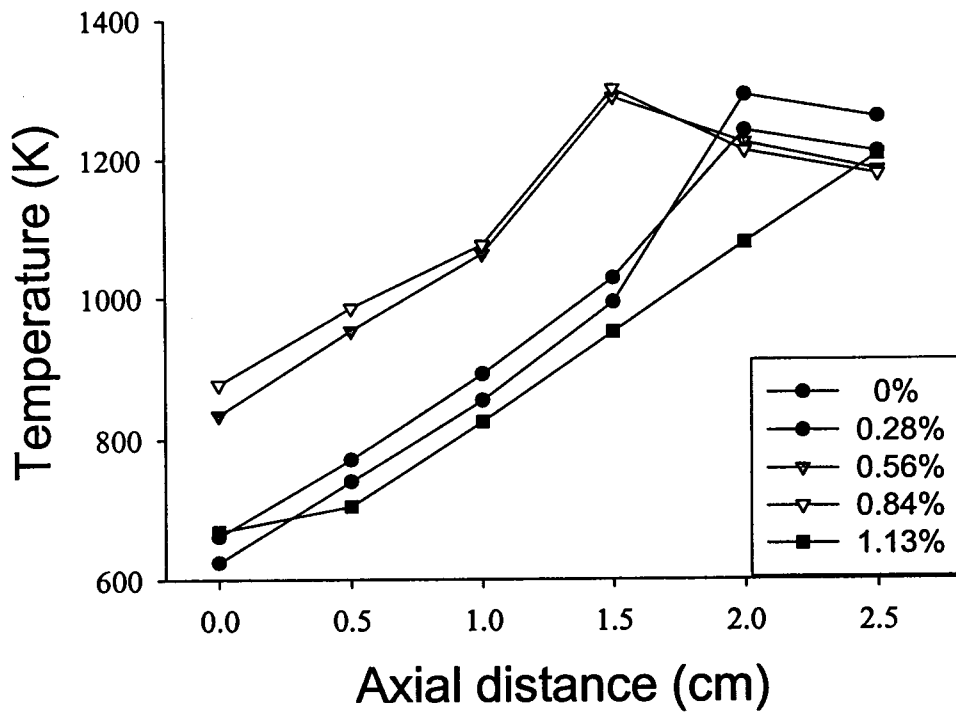


圖 4-5 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈

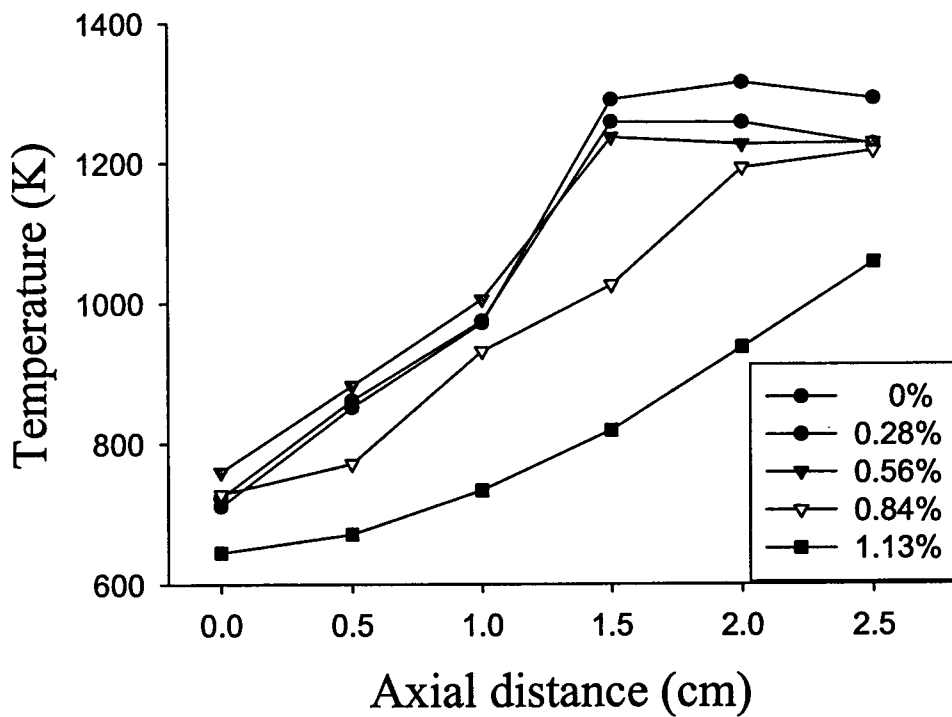


圖 4-6 當量比 0.9，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈

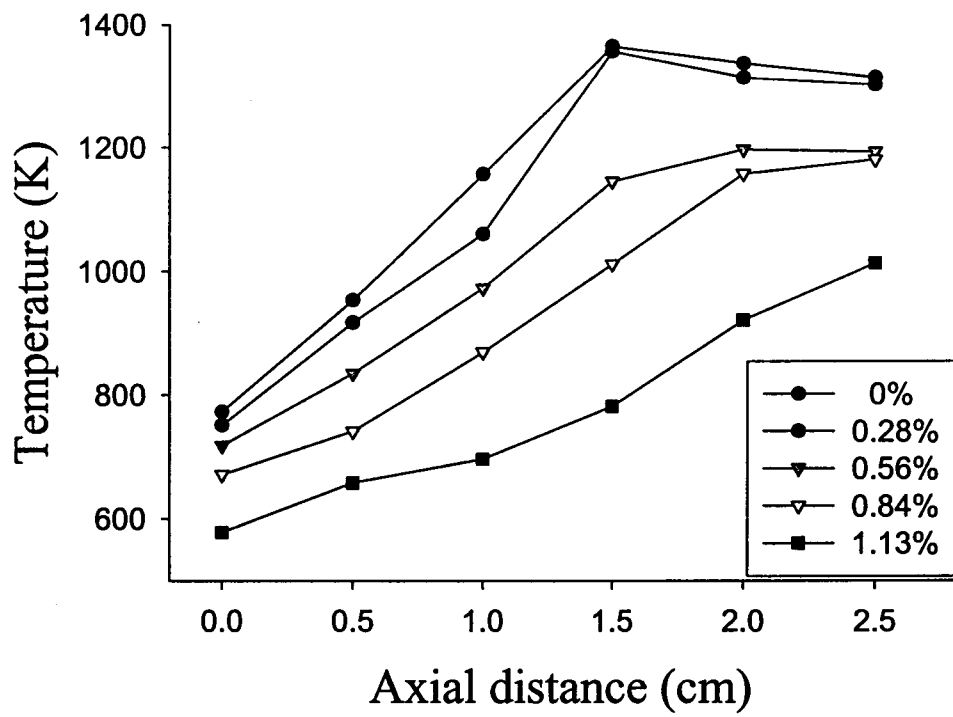


圖 4-7 當量比 1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 本生式火焰軸向溫度分佈

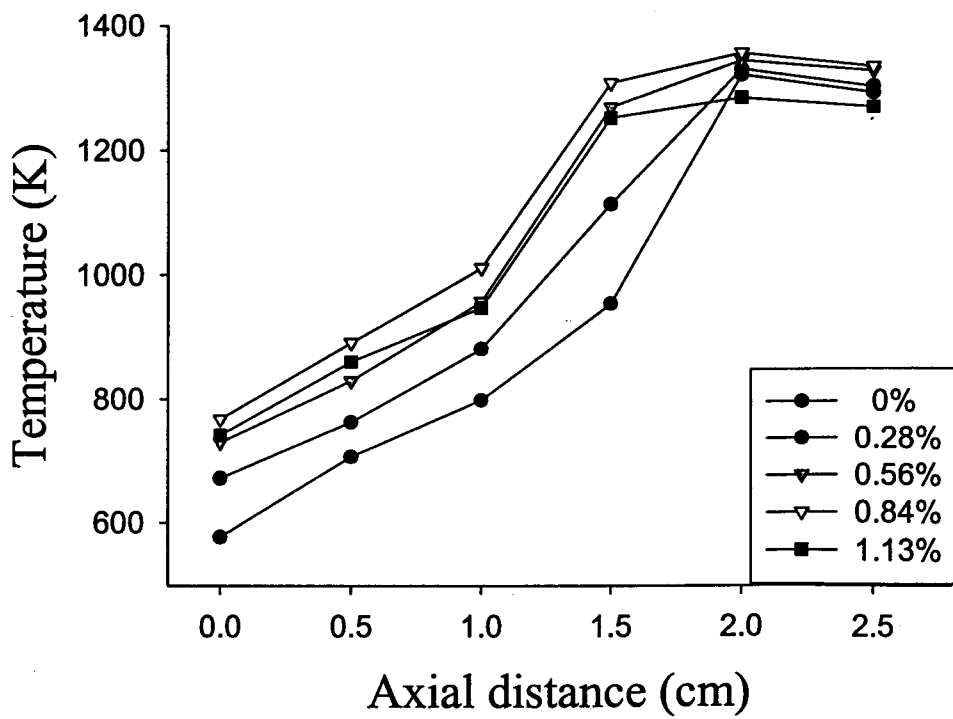


圖 4-8 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈

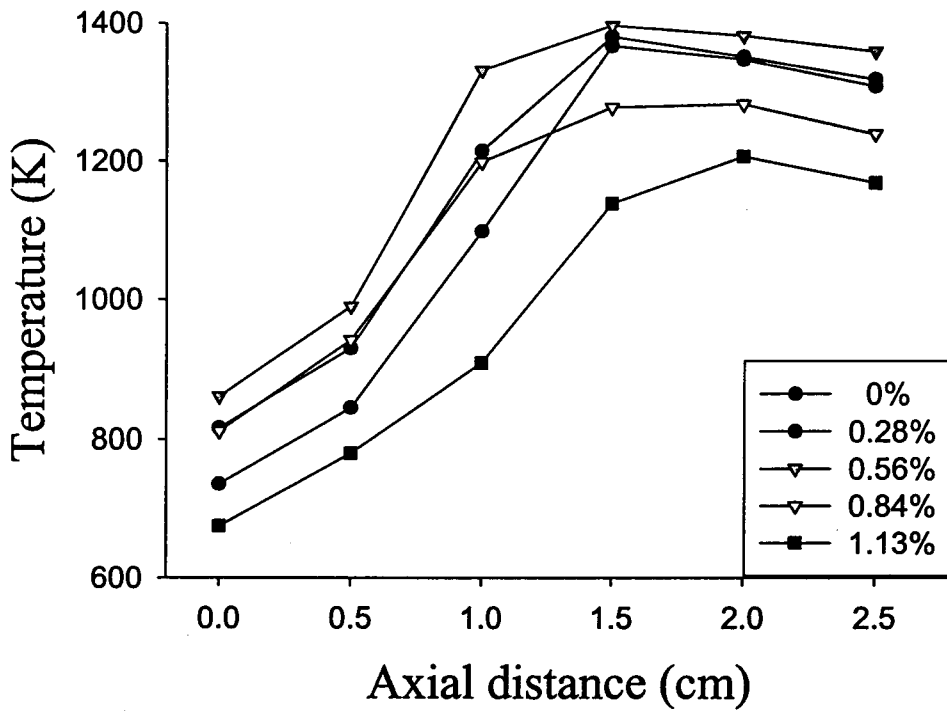


圖 4-9 當量比 0.9，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈

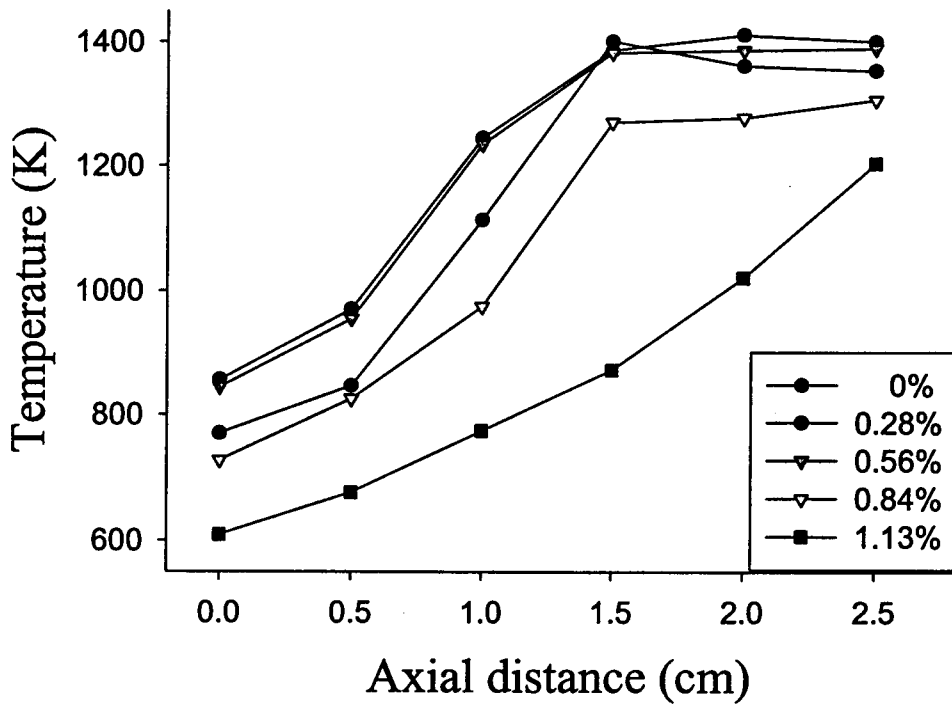


圖 4-10 當量比 1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 本生式火焰軸向溫度分佈

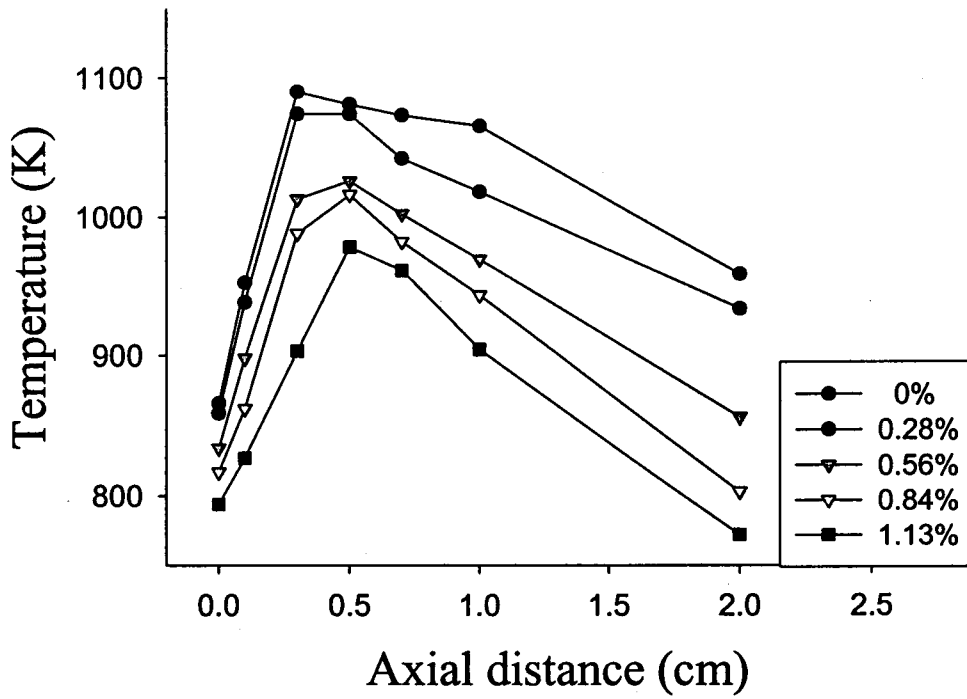


圖 4-11 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫度分佈

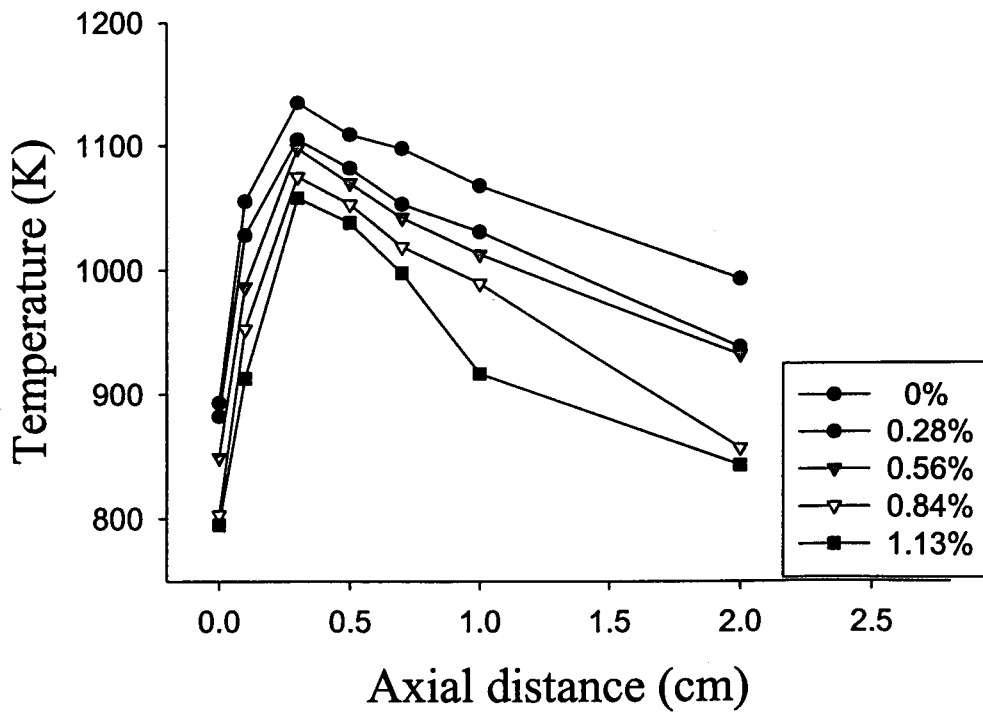


圖 4-12 當量比 0.9，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫度分佈

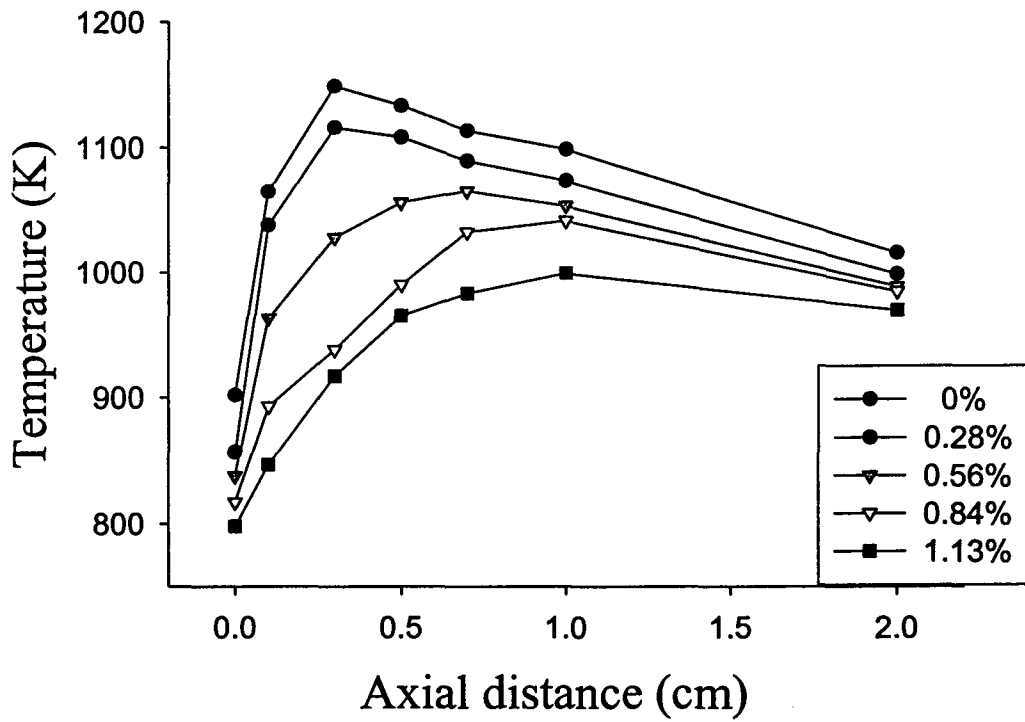


圖 4-13 當量比 1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰軸向溫度分佈

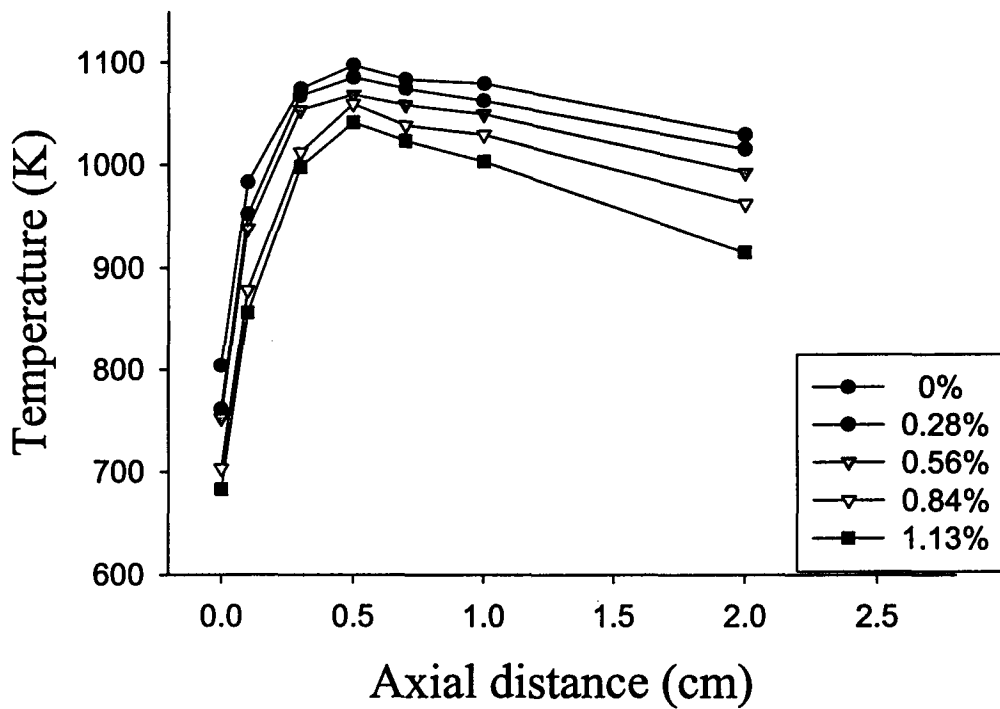


圖 4-14 當量比 0.8，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈

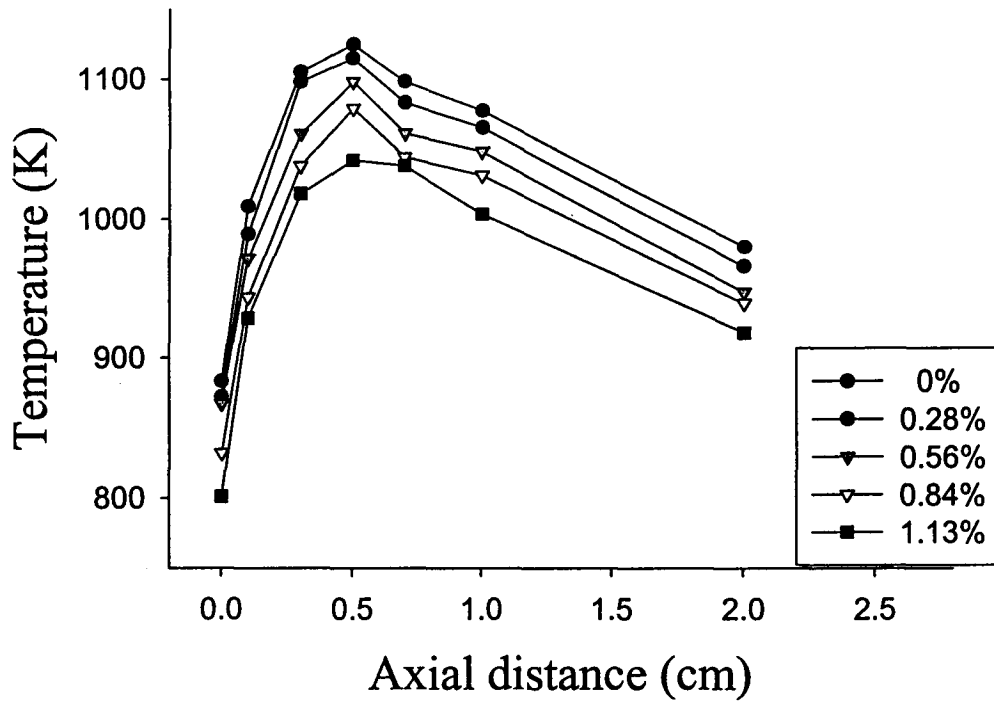


圖 4-15 當量比 0.9，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈

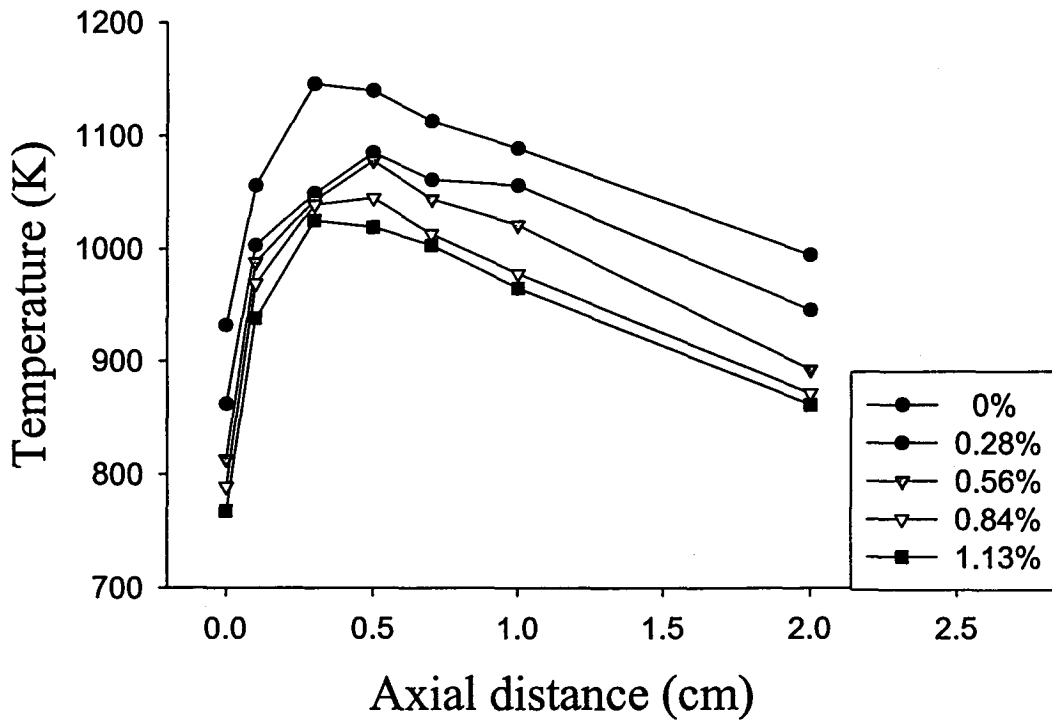


圖 4-16 當量比 1.0，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰軸向溫度分佈

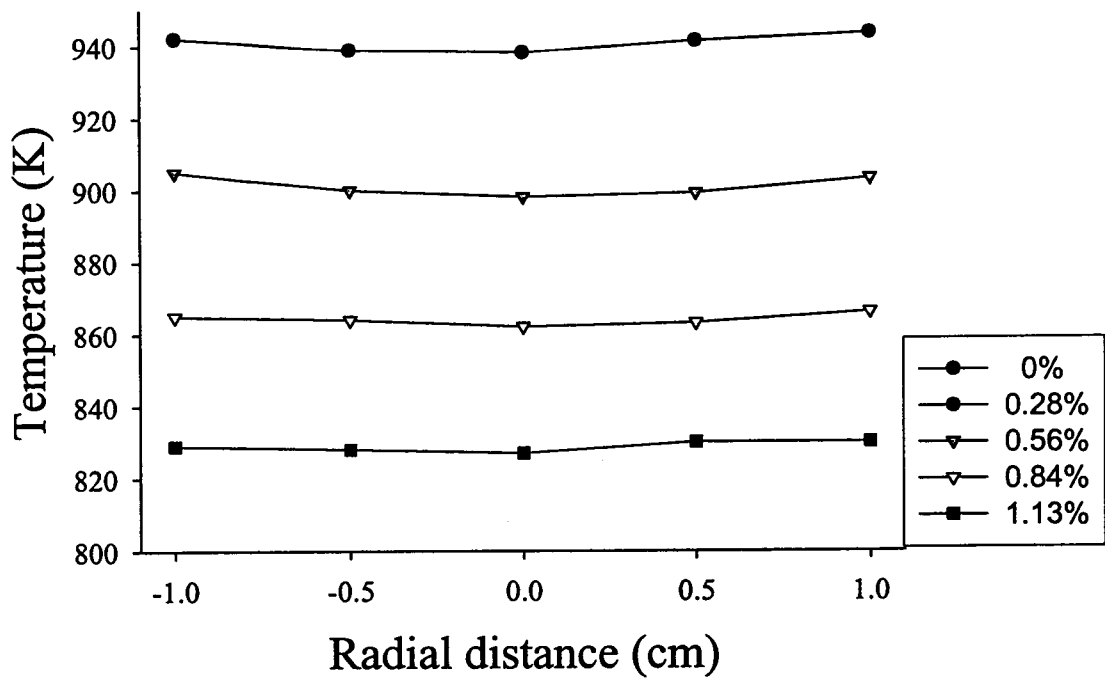


圖 4-17 當量比 0.8，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

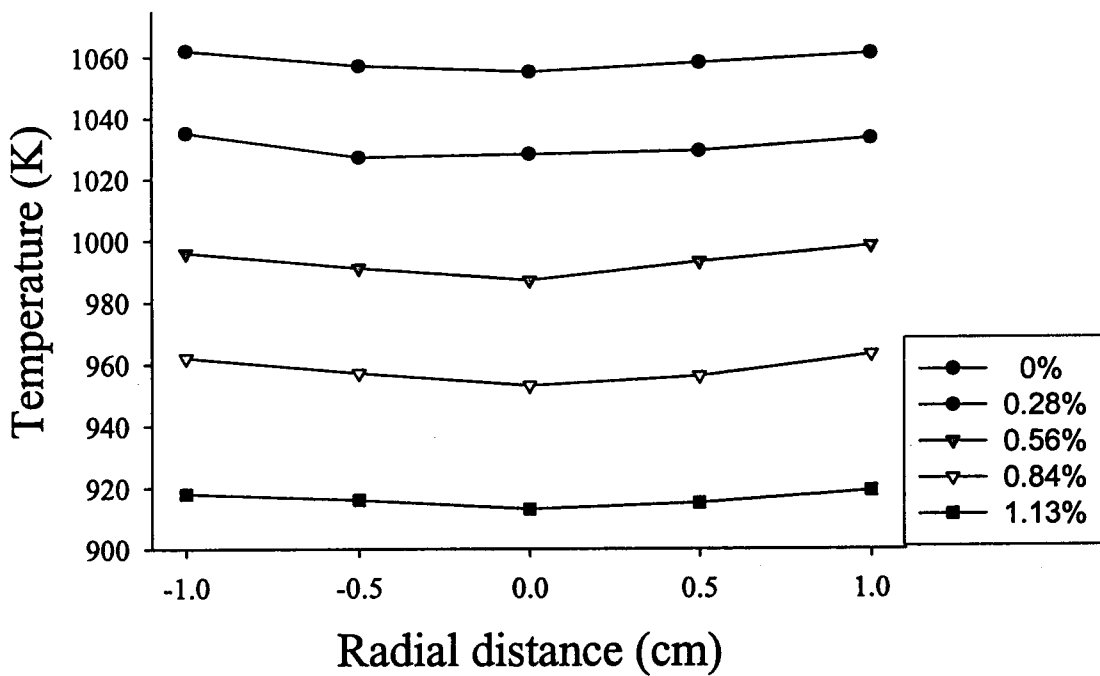


圖 4-18 當量比 0.9，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

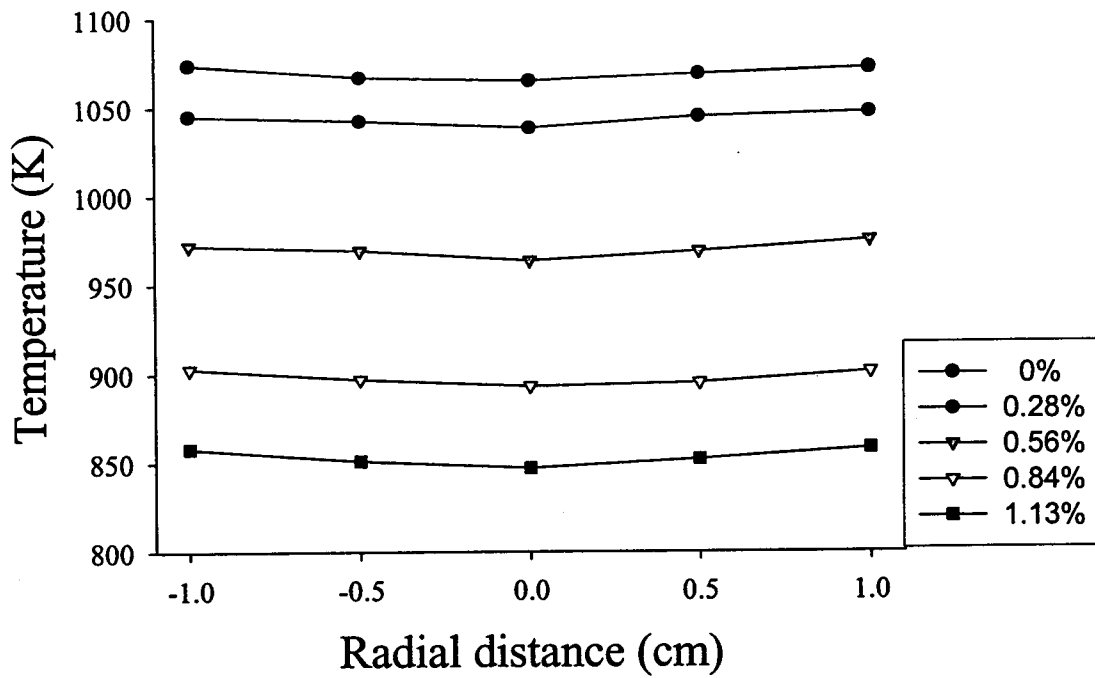


圖 4-19 當量比 1.0，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

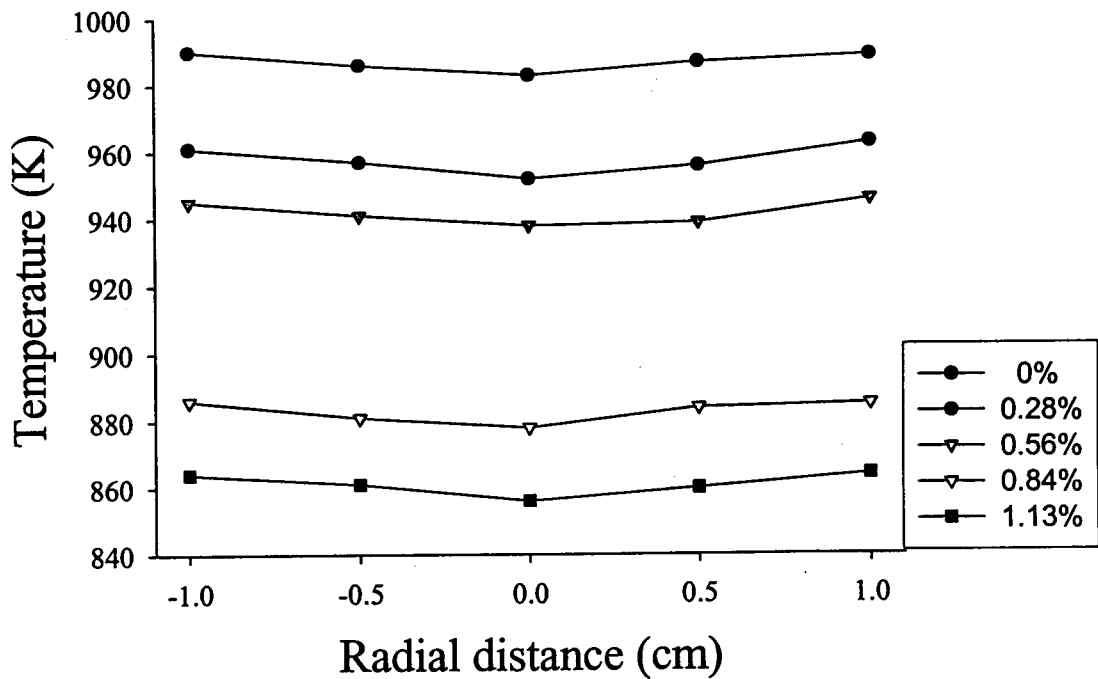


圖 4-20 當量比 0.8，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

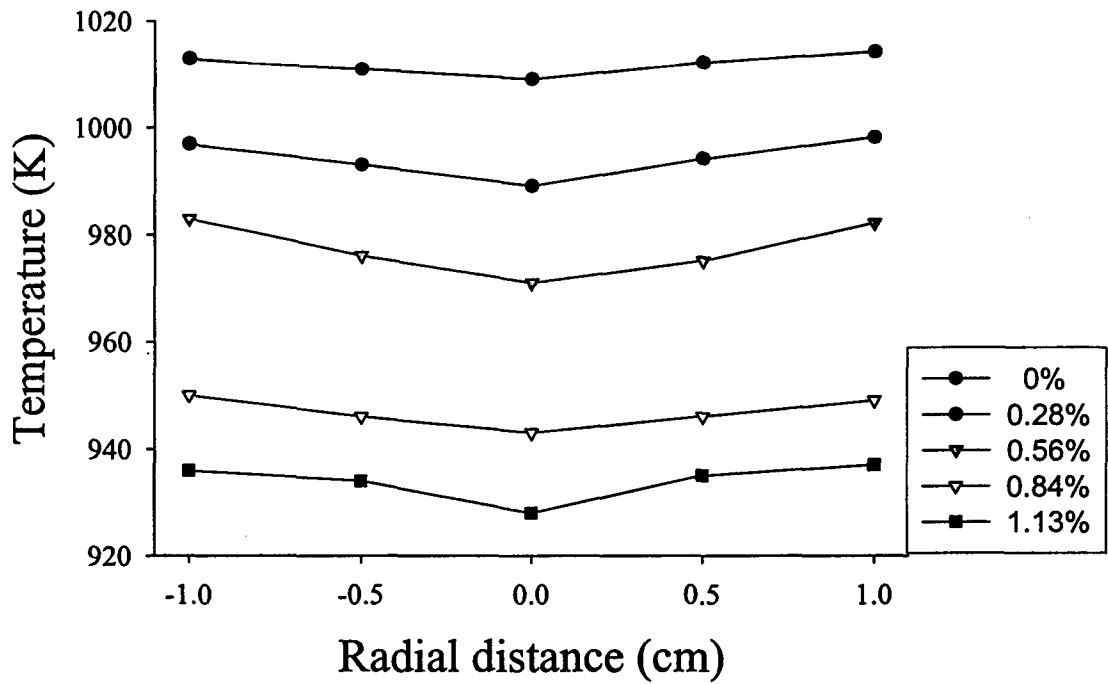


圖 4-21 當量比 0.9，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

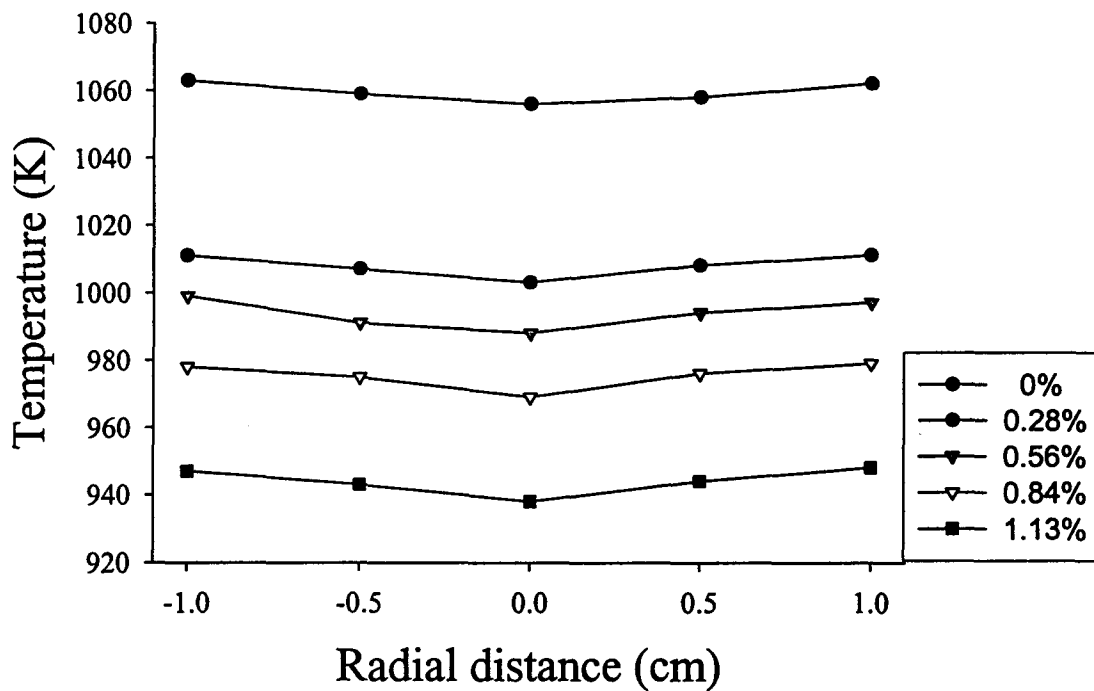


圖 4-22 當量比 1.0，出口高度 0.1cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

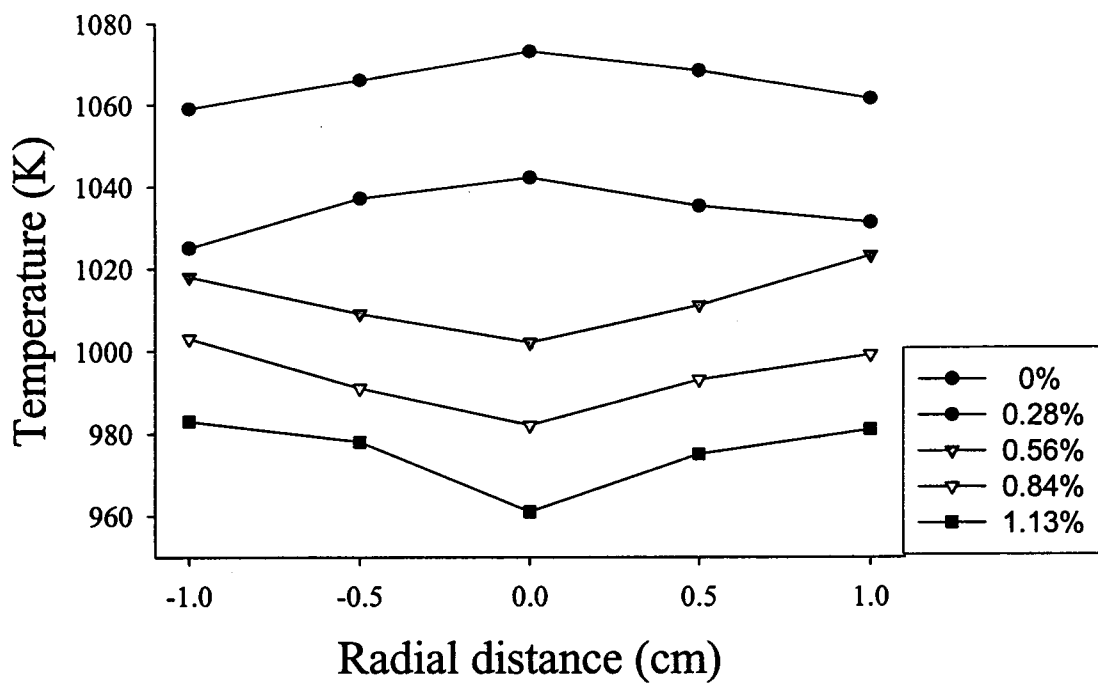


圖 4-23 當量比 0.8，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

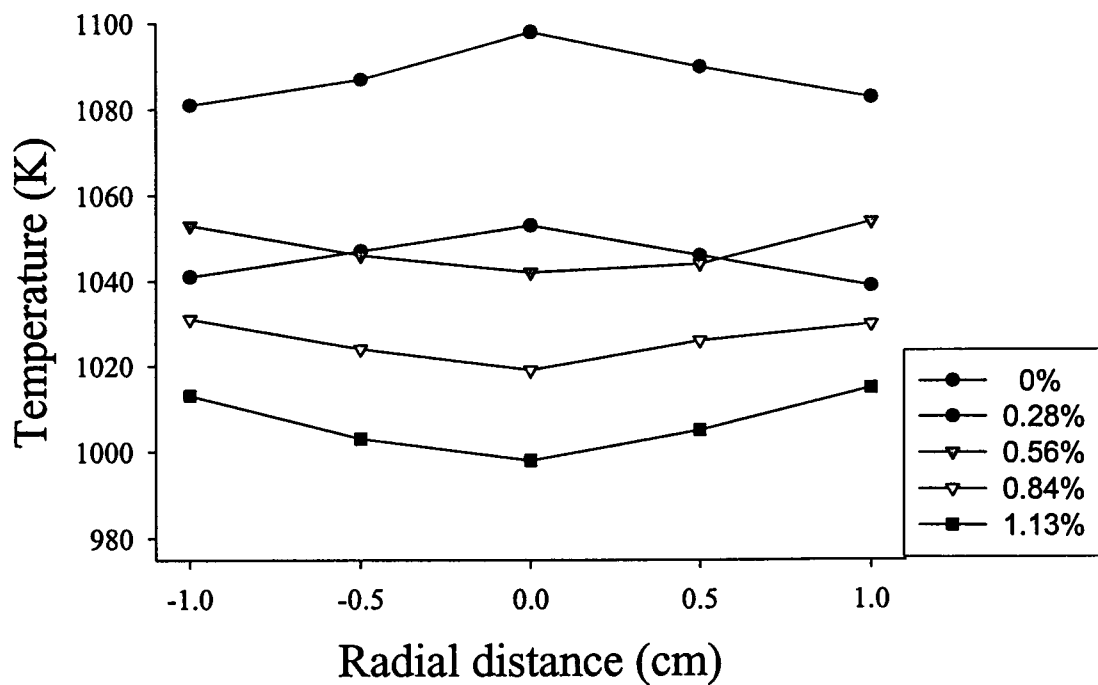


圖 4-24 當量比 0.9，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

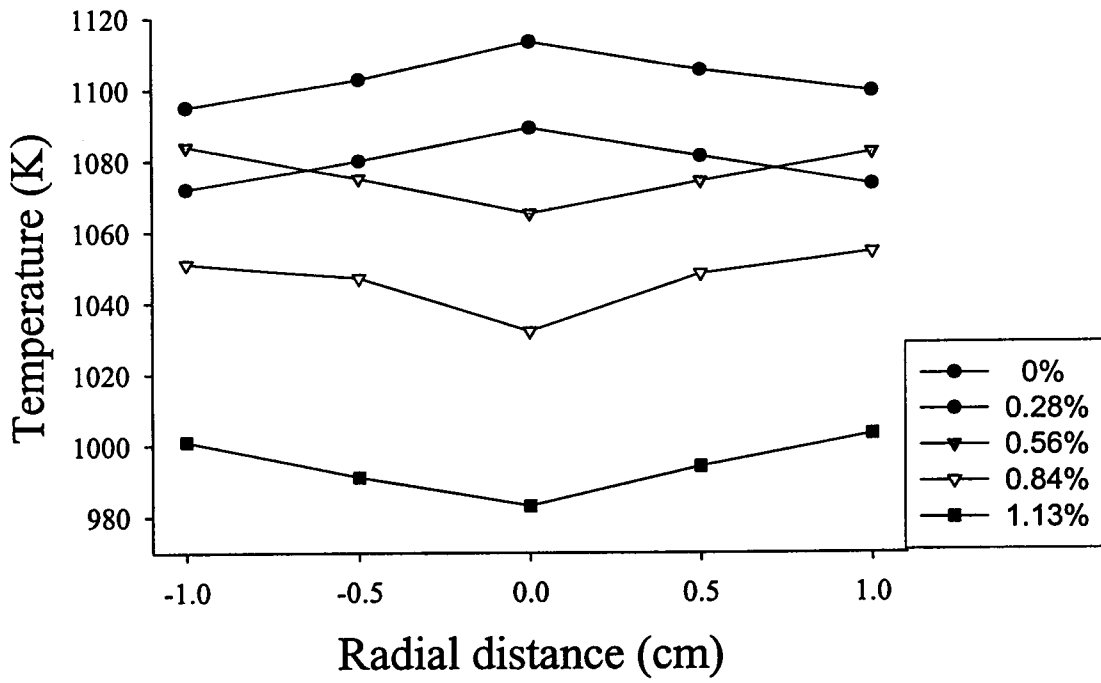


圖 4-25 當量比 1.0，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSA 平板式火焰徑向溫度分佈

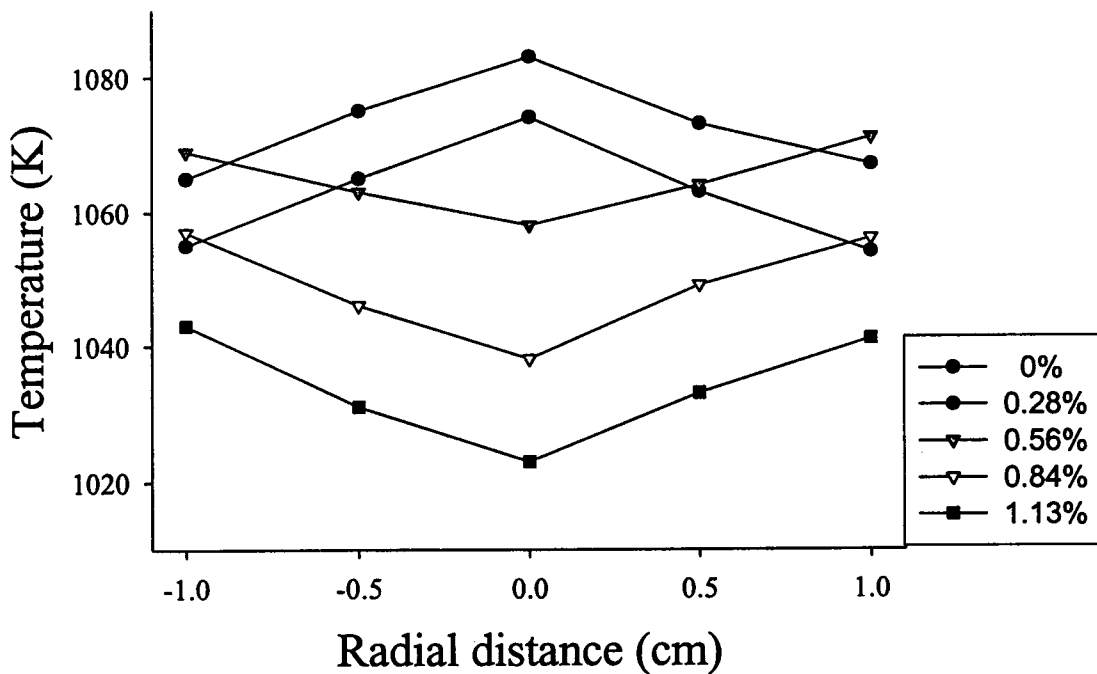


圖 4-26 當量比 0.8，出口高度 0.7cm，濃度 0%~1.13%之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

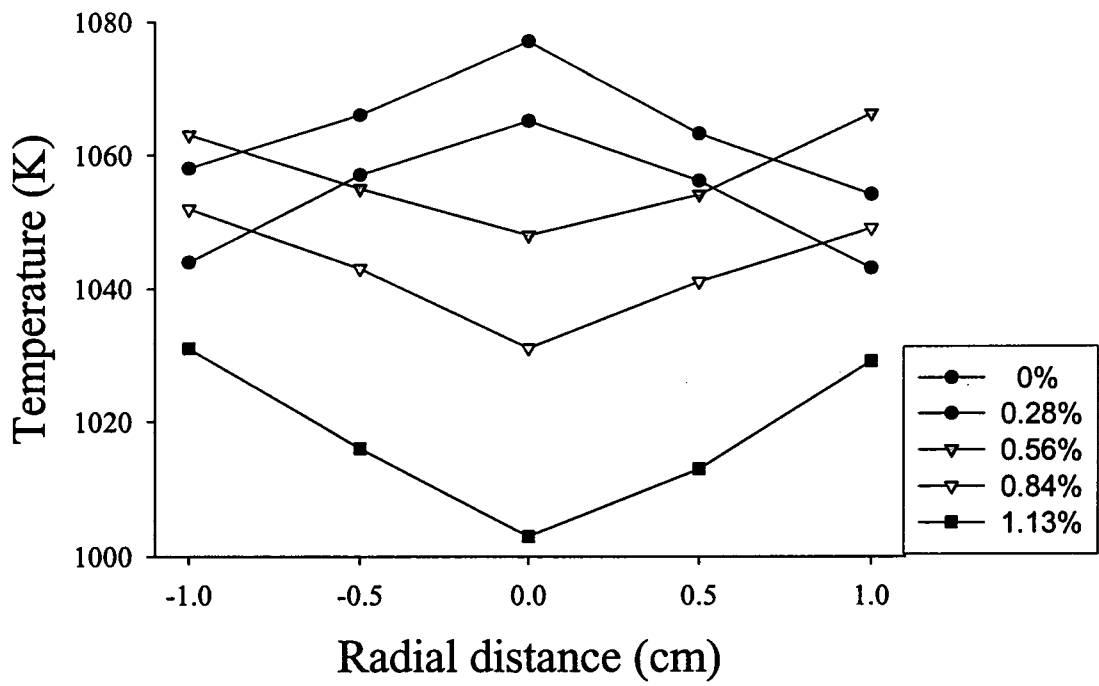


圖 4-27 當量比 0.9，出口高度 0.7cm，濃度 0% ~ 1.13% 之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

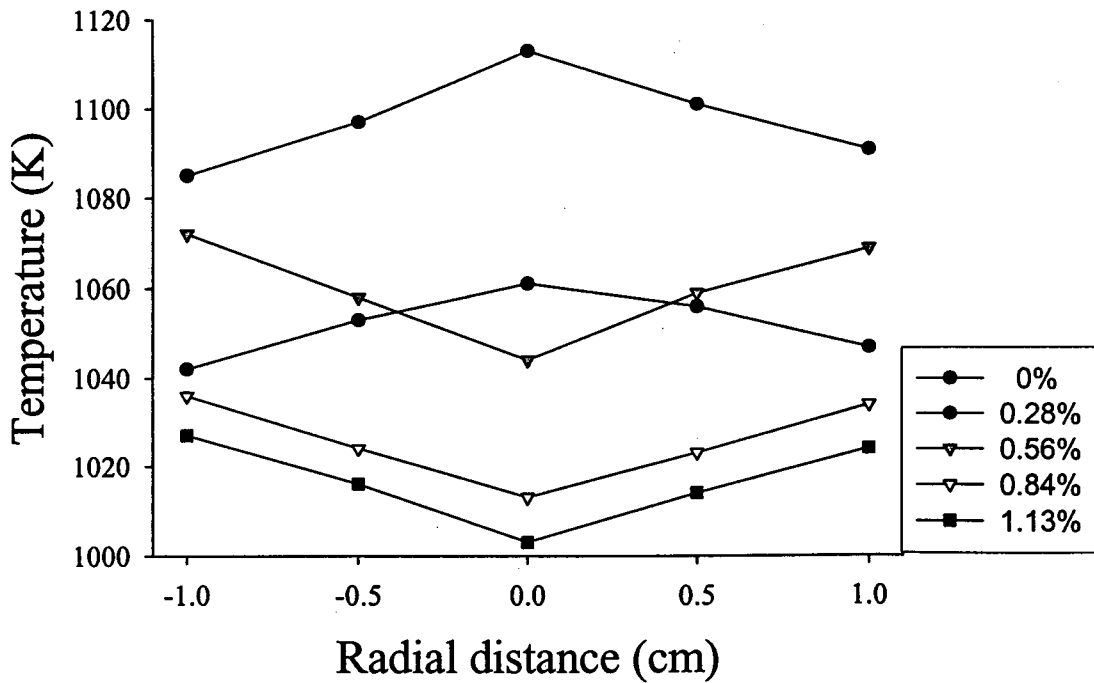


圖 4-28 當量比 1.0，出口高度 0.7cm，濃度 0% ~ 1.13% 之 HMDSO 平板式火焰徑向溫度分佈

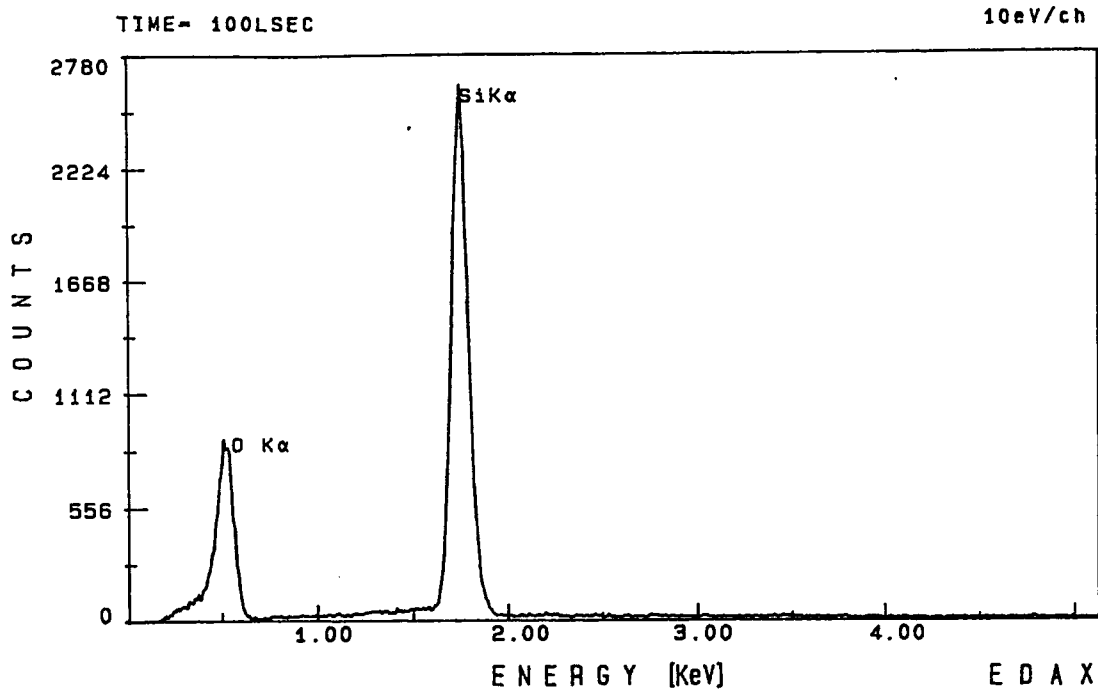


圖 4-29 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 EDS 產物分析圖

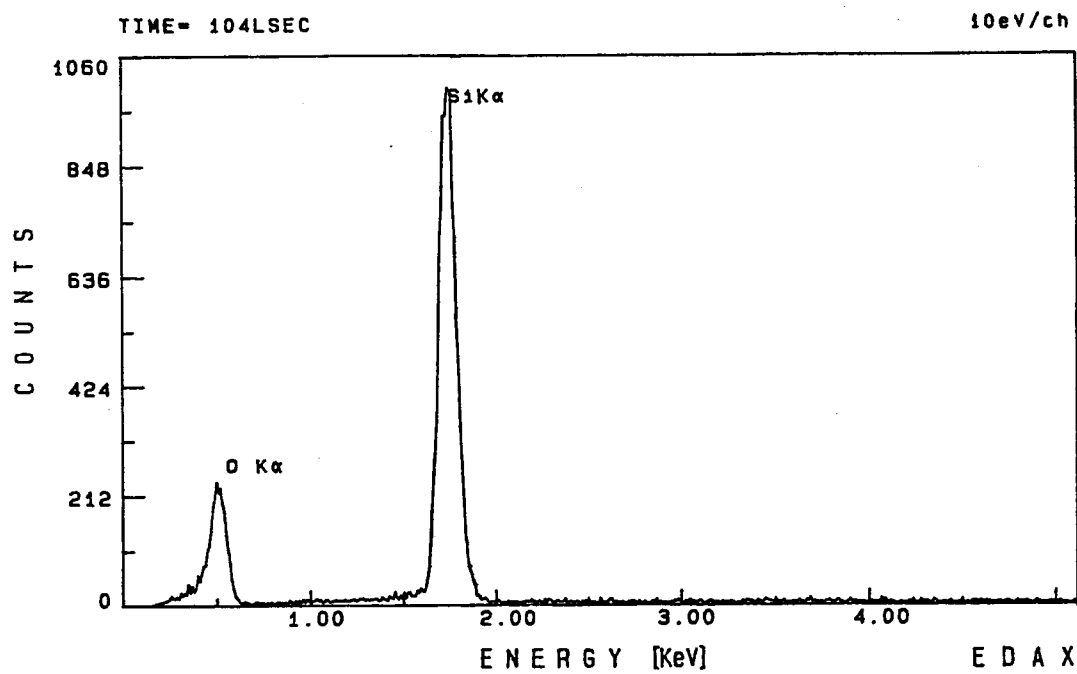


圖 4-30 當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSO 的 EDS 產物分析圖

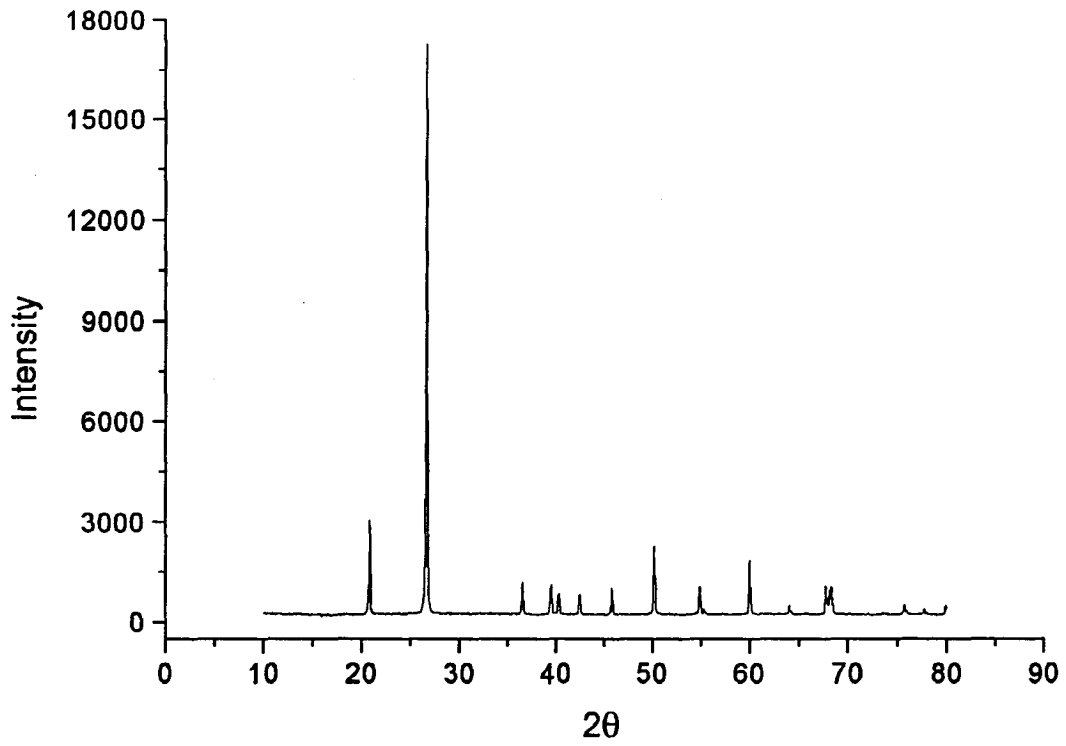


圖 4-31 純 SiO₂ 之 XRD 圖譜

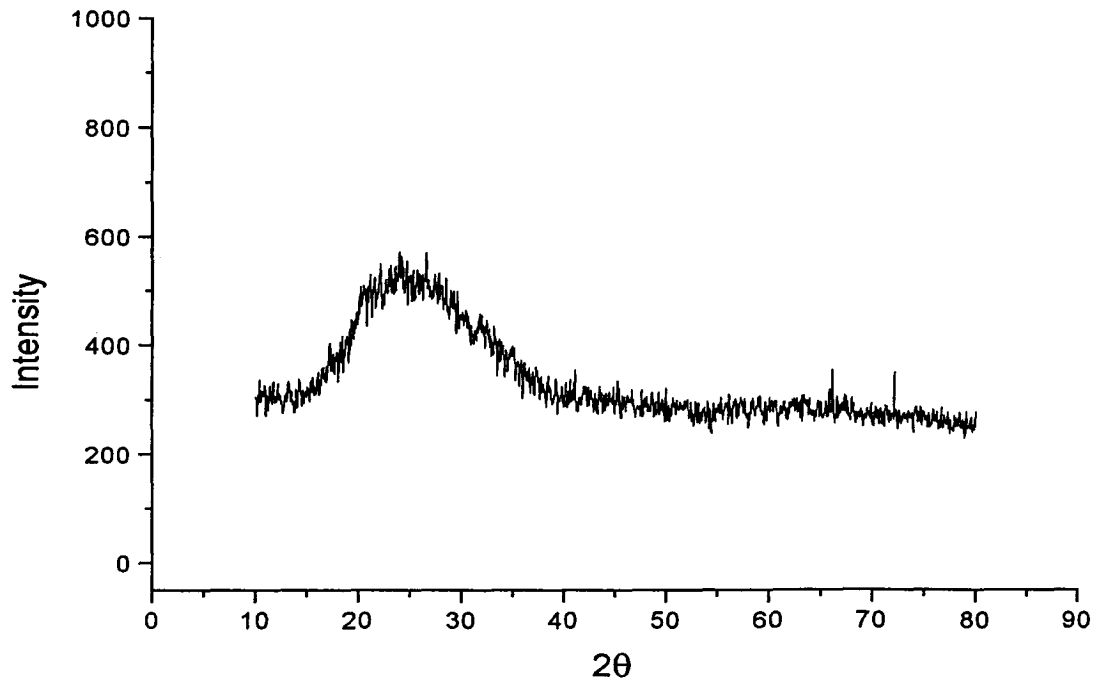


圖 4-32 未經熱處理，當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 XRD 分析圖譜

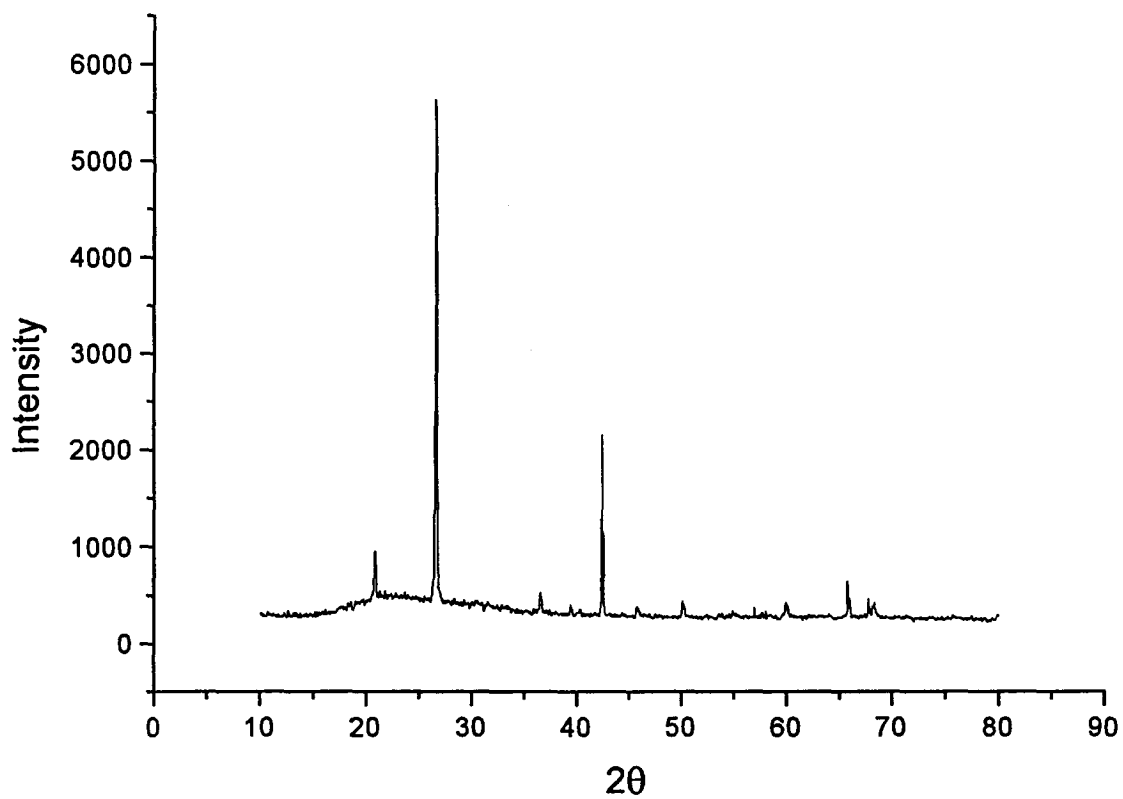
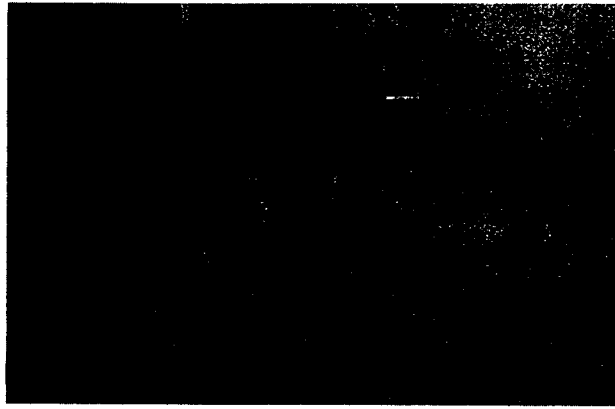
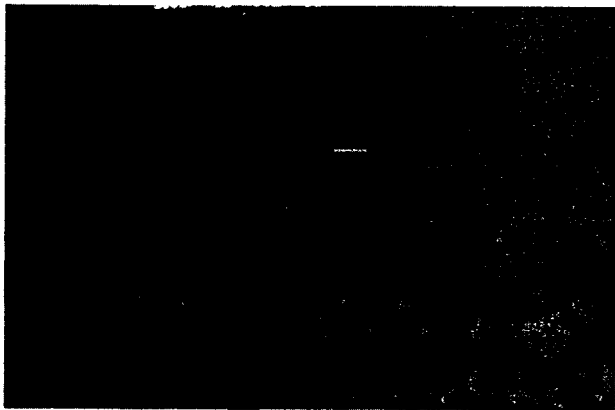


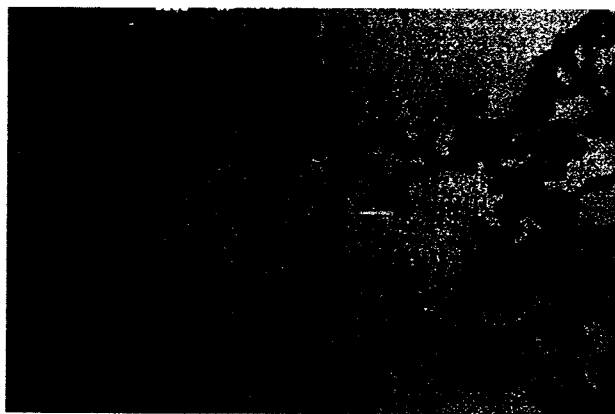
圖 4-33 經 1200 度 C 熱處理，當量比 0.8，通入濃度 0.28% HMDSA 的 XRD 分析圖譜



(a)

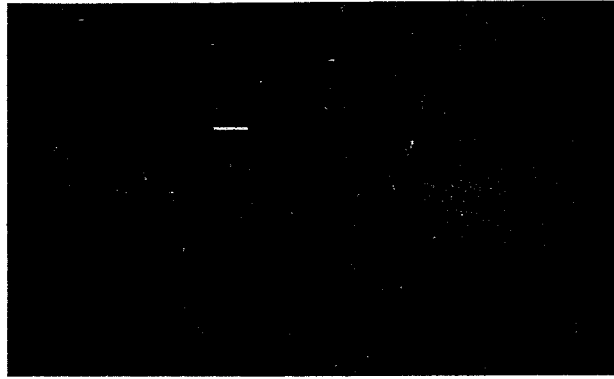


(b)



(c)

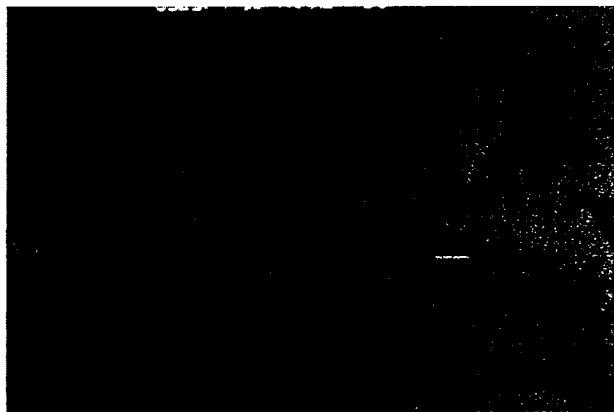
圖 4-34 (a)~(c) 分別為本生式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片



(a)



(b)



(c)

圖 4-35 (a)~(c) 分別為平板式燃燒器在當量比 0.8、0.9、1.0，通入 0.56% HMDSA 之產物 TEM 照片

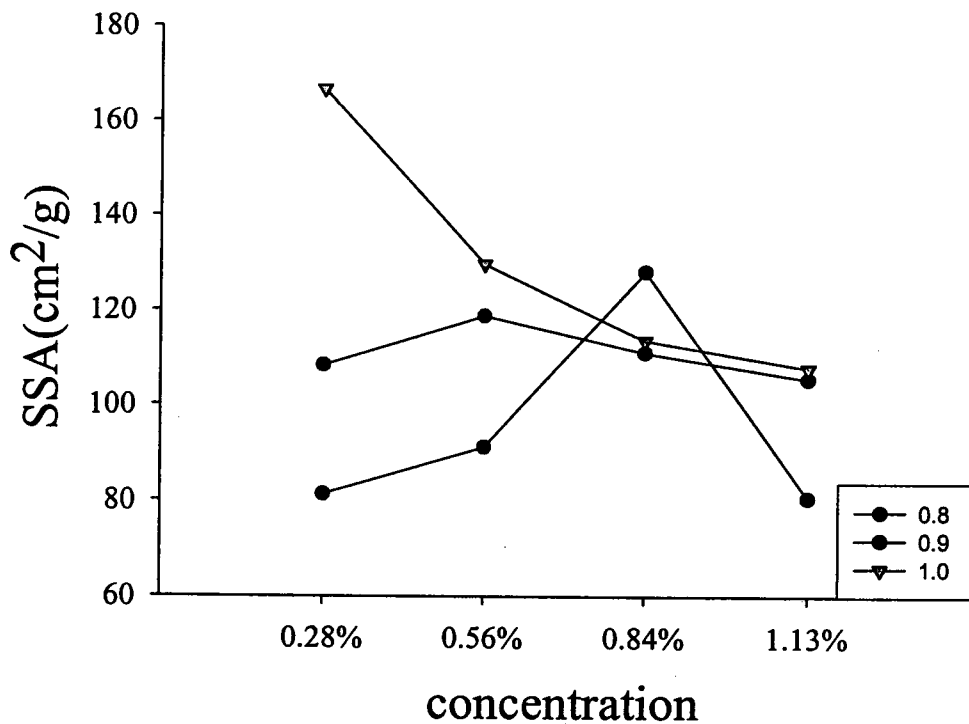


圖 4-36 本生式燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物比表面積趨勢

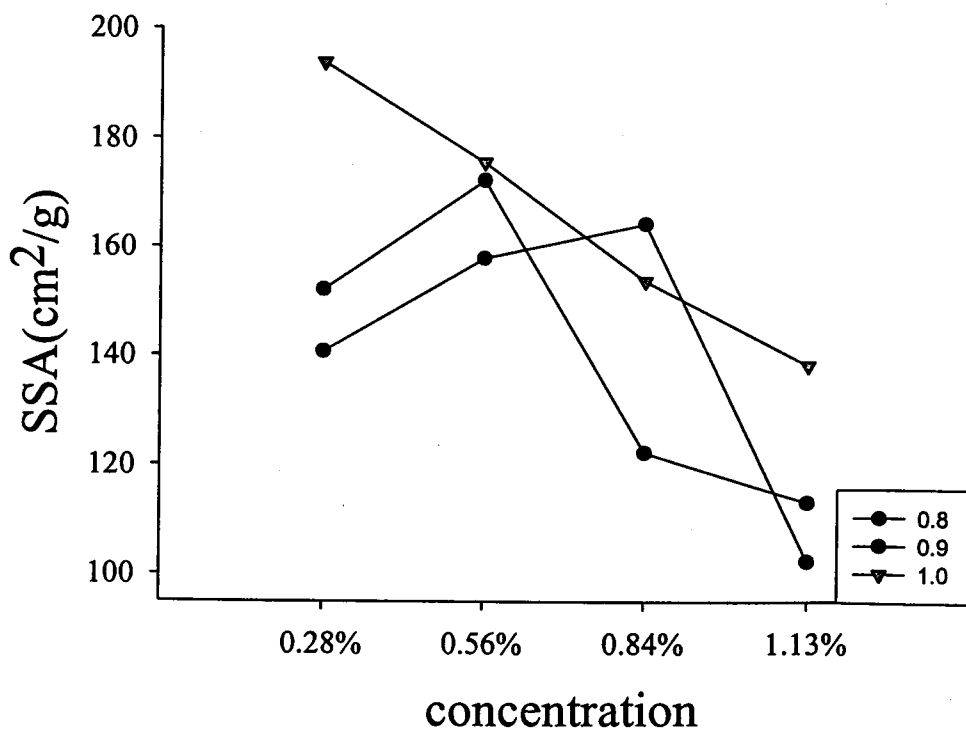


圖 4-37 本生式燃燒器出口 4 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSO 產物比表面積趨勢

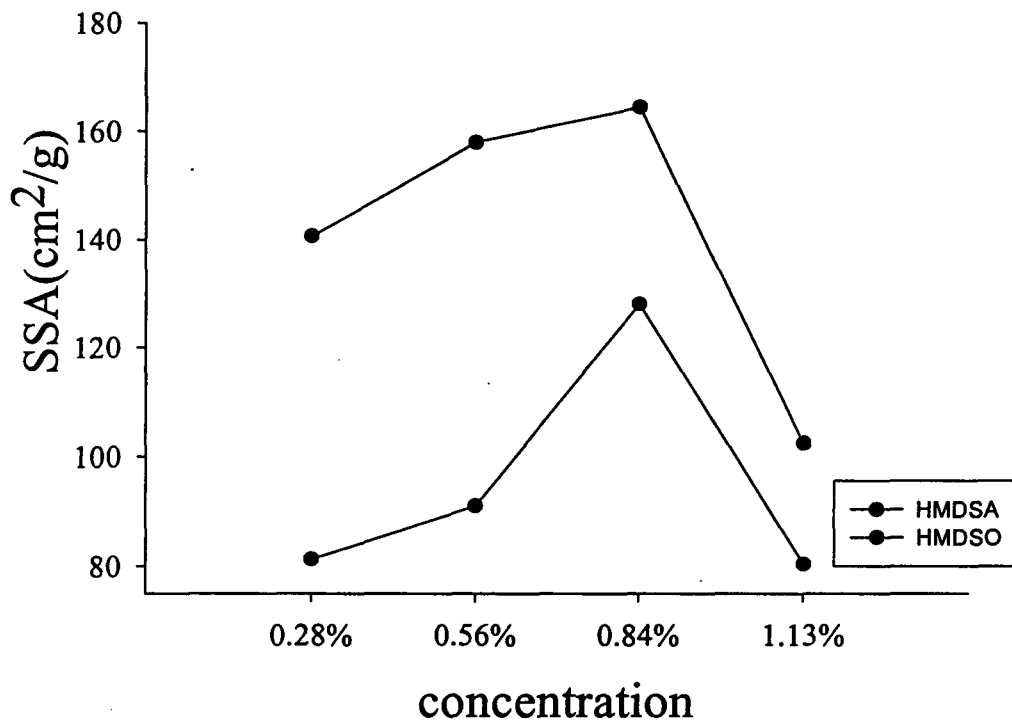


圖 4-38 本生式燃燒器中，HMDSA 與 HMDSO 在當量比 0.8 下，各濃度產物比表面積趨勢

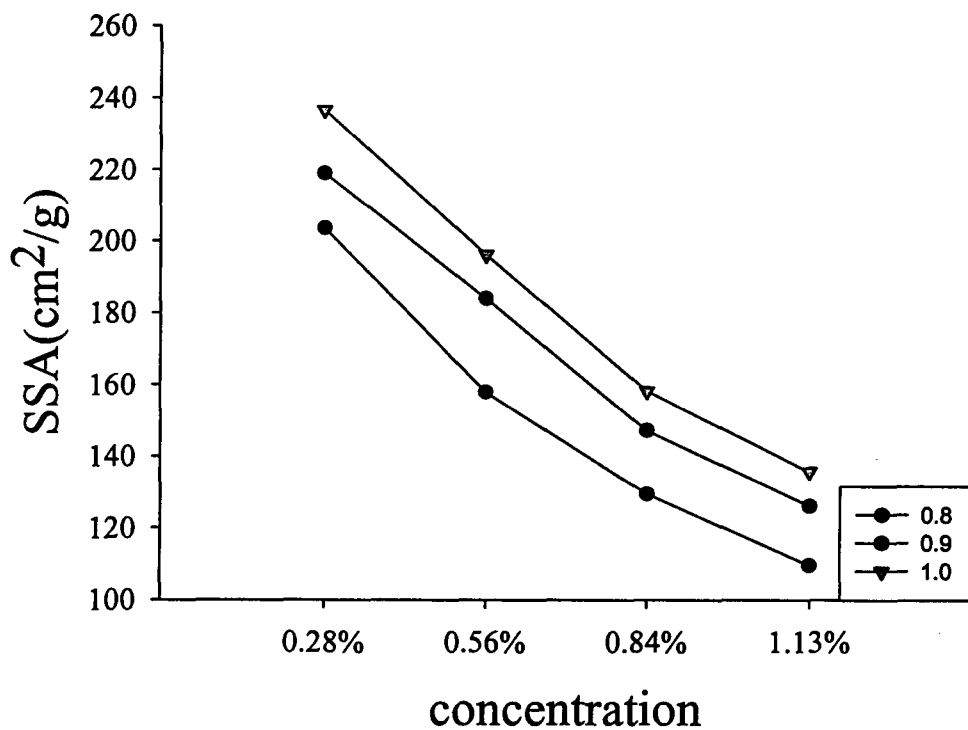


圖 4-39 平板式燃燒器出口 2 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSA 產物比表面積趨勢

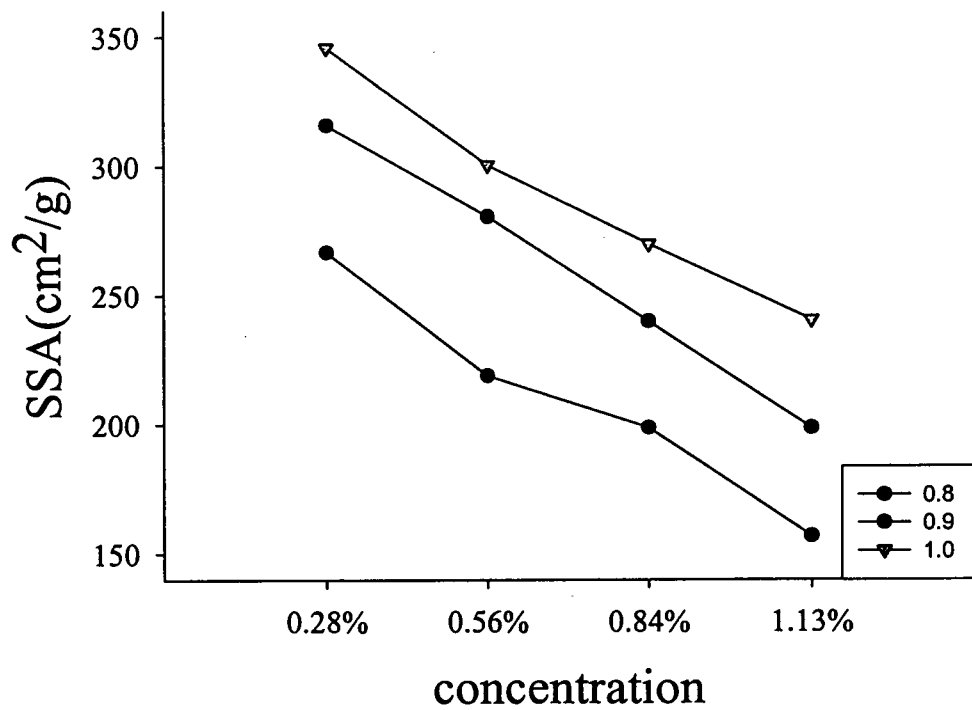


圖 4-40 平板式燃燒器出口 2 公分處，當量比 0.8~1.0，濃度 0%~1.13% 之 HMDSO 產物比表面積趨勢

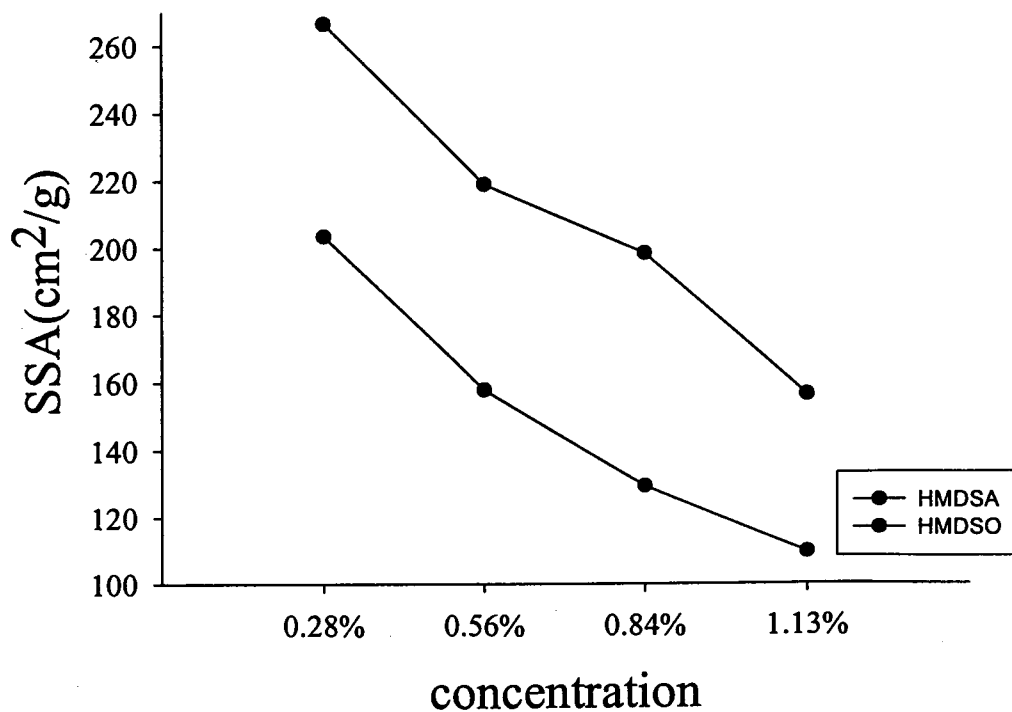


圖 4-41 平板式燃燒器中，HMDSA 與 HMDSO 在當量比 0.8 下，各濃度產物比表面積趨勢

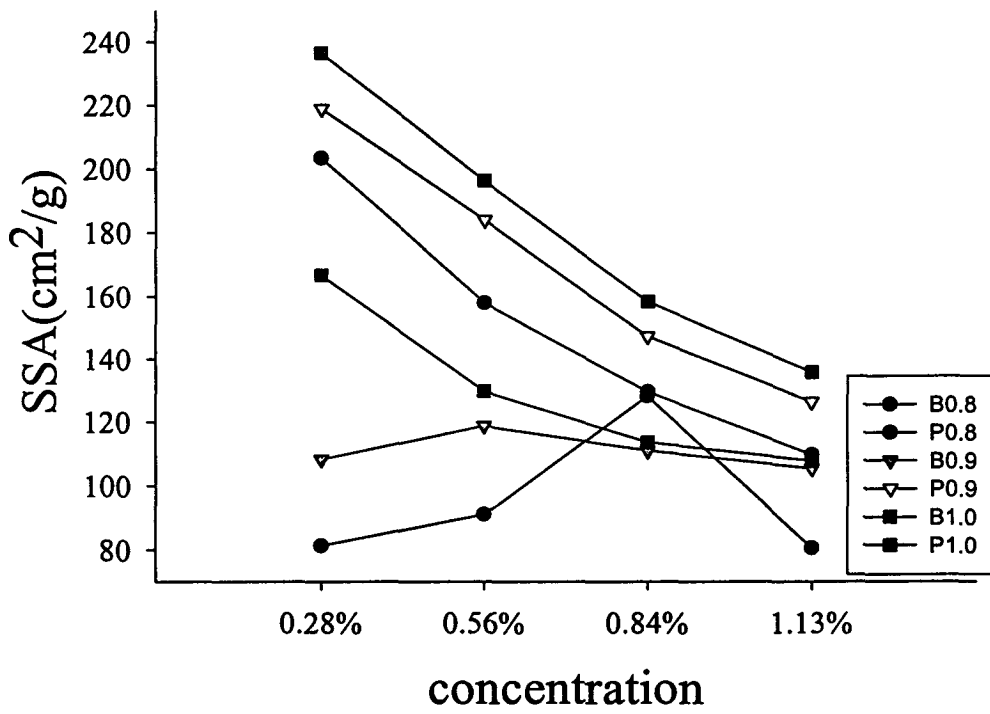


圖 4-42 使用 HMDSA，各濃度、當量比的本生式與平板式燃燒器比表面積趨勢

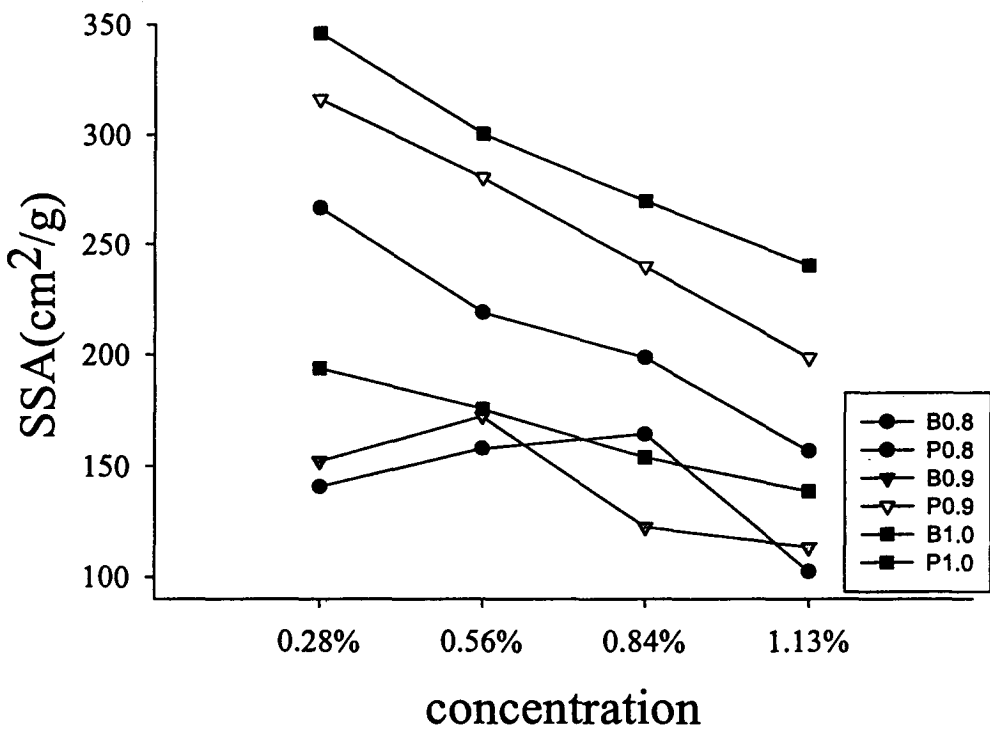


圖 4-43 使用 HMDSO，各濃度、當量比的本生式與平板式燃燒器比表面積趨勢

附 錄

A 相關精密儀器的介紹

以下分項簡介所使用的儀器設備之作用原理[40、41]，所附之照片為實際機台所拍攝。

A.1 EDS (能量散布光譜儀)

EDS 是用來分析產物顆粒的成分組成，並且可以用來作元素的定量分析。其本身主要是一種 X 光微區分析，意思為利用試片中的某一點，即一個微小區域所激發出來的 X 光，收集後來加以分析，來求得試片中某一部分的組成。能量散布光譜儀的 X 光能量激發半導體晶體中的電子-電洞對，所得的訊號轉換成能譜圖，其中所使用的半導體偵測器係 1960 中期由 Lawrence Berkeley 實驗室所發展出來。1968 年 Fitzgerald、Keli 和 Heirich 利用電子束探針半導體偵測器量測 X 光能量的方法。剛開始時系統的雜訊高達 500ev，但經由數年的研究改善，雜訊已可降低為 150ev，而發展至今日，幾乎所有的電子顯微鏡的 X 光分析都使用能量散布儀 (EDS) 的技術。而其最重要的單元就是固態的半導體偵測器。

固態 X 光偵測器是一個可視為絕緣體的 p-n 接面二極體。加一逆向偏壓於半導體晶體的兩端加以分離電子電洞，防止電子流動，利用 X 光進入偵測器時激發的電子-電洞所產生的電流來偵測 X 光的能量大小。由於所能找到的半導體晶體都不盡完美，乃植入鋰原子於矽晶中。選用鋰原子是基於其半徑小，可以輕易地植入矽晶格中。經鋰原子植入後固態光偵測器中接面的空乏區就會產生電子-電洞對。因鋰原子小容易擴散，故在常溫或溫度高時容易再自矽晶體中向外擴散，