

**ATOMIC FORCE MICROSCOPE STUDIES OF ULTRA THIN SILICA  
FILM FORMATION FROM ADSOLUBILIZED TETRA-N-BUTOXYSILANE  
POLYMERIZATION ON MICA**



Mr. Wasan Saphanuchart

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2002

ISBN 974-03-1582-8

**Thesis Title** : Atomic Force Microscope Studies of Ultra Thin Silica  
Film Formation from Adsolubilized Tetra-N-Butoxysilane  
Polymerization on Mica  
**By** : Mr. Wasan Saphanuchart  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Assist. Prof. John H. O'Haver  
Prof. Jeffrey H. Harwell

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

*K. Bunyakit.*

.....

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

**Thesis Committee**

*Chintana Saiwan*

.....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

*Dr. Pomthong Malakul*

.....

(Dr. Pomthong Malakul)

*John H. O'Haver*

.....

(Asst. Prof. John H. O'Haver)

*Pramoch R.*

.....

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

*Jeffrey H. Harwell*

.....

(Prof. Jeffrey H. Harwell)

**ABSTRACT**

- 4371029063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM  
Mr. Wasan Saphanuchart: Atomic Force Microscope Studies of  
Ultra Thin Silica Film Formation from Adsolubilized Tetra-N-  
Butoxysilane Polymerization on Mica.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Asst. Prof.  
John H. O'Haver, and Prof. Jeffrey H. Harwell.  
35 pp. ISBN 974-03-1582-8
- Keywords : Tetra-N-Butoxysilane/ Cetyltrimethylammonium Bromide/  
Adsolubilization/ Admicellar Polymerization/ Atomic Force  
Microscopy/ Thin Film

Admicellar polymerization is a proven method of assembling ultra thin films, which play important roles in functionally specific surface coatings, catalysis, and semiconductors. However, only the formation of organic polymers through this technique has been examined to date. In this study we utilized atomic force microscopy to examine the admicellar polymerization of tetra-n-butoxysilane (TBOS) adsolubilization in the cetyltrimethylammonium bromide (C<sub>16</sub>TAB) admicelles to form ultra thin silica films on freshly cleaved mica surfaces in aqueous solution. The TBOS reaction on mica was examined both with and without the presence of C<sub>16</sub>TAB and in both aqueous conditions and in air. System variables included TBOS feed concentration and reaction time. It was found that TBOS concentration strongly affected the structure of the formed surface aggregate on mica in TBOS-C<sub>16</sub>TAB solution. Fibrous, spherical, and flat sheet-like aggregates were observed as the TBOS concentration was increased. The structure of surface aggregates directly affected the structure of the dried silica film. Reaction times of twenty-four hours or longer were needed to obtain a stable silica film.

## บทคัดย่อ

วสันต์ สภานุชาติ : การศึกษาการก่อตัวของฟิล์มซิติกาแบบบางพิเศษของสารเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลนโดยเทคนิคแอดไมเซลลาร์โพลีเมอร์ไรเซชันโดยใช้อะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโคป อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ ผศ. ดร. จอห์น เอช โอเฮเวอร์ และ ศ. ดร. เจฟฟรีย์ เอช ฮาร์เวลล์ 35 หน้า, ISBN 974-03-1582-8

เทคนิคแอดไมเซลลาร์โพลีเมอร์ไรเซชันเป็นวิธีเคลือบฟิล์มแบบบางพิเศษที่มีประสิทธิภาพสูงวิธีหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว คะตะไลซิส และฟิล์มวัสดุกึ่งตัวนำ อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ถูกจำกัดอยู่กับการเคลือบฟิล์มอินทรีย์เท่านั้น ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเคลือบฟิล์มแบบบางพิเศษบนผิวไมคาโดยแอดไมเซลลาร์โพลีเมอร์ไรเซชันของเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลนในซิติล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์โดยใช้อะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโคป ปฏิกริยาของเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลนบนผิวไมคาในสารละลายเคลือบผิวถูกศึกษาทั้งกรณีที่มีและไม่มีซิติล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์อยู่ในสารละลายดังกล่าว และในสภาวะที่ฟิล์มอยู่ในสารละลายและฟิล์มแห้ง ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลน และเวลาที่ใช้ทำการเคลือบผิว จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลนในสารละลายเคลือบผิวมีผลกระทบมากต่อโครงสร้างของกลุ่มโมเลกุลบนผิวไมคา รูปแบบพื้นผิวแบบเส้นใย กลุ่มหยดโมเลกุล และชั้นเรียบปรากฏบนผิวไมคาในสารละลายเคลือบผิวเมื่อความเข้มข้นของเตตระนอร์มอล บิวทอกซีไซเลนสูงขึ้นตามลำดับ โครงสร้างดังกล่าวจะมีอิทธิพลสูงต่อลักษณะ โครงสร้างของฟิล์มแห้งก็ต่อเมื่อระยะเวลาเคลือบผิวมากพอ ระยะเวลาเคลือบผิวเพื่อให้ได้โครงสร้างฟิล์มที่แข็งแรงควรมีระยะเวลาประมาณ 24 ชั่วโมงขึ้นไป

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks the Royal Commemoration of King Rama 7<sup>th</sup> and Queen Rampryannee Foundation and the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for partial research funding. Discussion with my thesis advisors, Associate Professor Chintana Saiwan and Assistant Professor John H. O'Haver, are gratefully acknowledged. Without their comments, suggestions, and other helps, this work has never been succeeded. Research scholarship kindly provided by the University of Mississippi is much appreciated. I gratefully thanks Dr. Prapapan Techasaowapak, Burapha University, for kindly providing FT-IR spectrometer for dried film analysis. And I am sincerely thankful for atomic force microscope training by Chun Hwa See, PhD student at the University of Mississippi. Nevertheless, I'm profoundly thankful to my family and my friends for great willpower.

## TABLE OF CONTENTS

		<b>PAGE</b>
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Table	viii
	List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b>	<b>2</b>
	2.1 Cationic Surfactant on Mica	2
	2.2 Ultra Thin Film Formation through Admicellar Polymerization	4
	2.3 Sol-Gel Reaction of Metal Alkoxide	6
	2.4 Hydrolysable Alkoxysilane Emulsion and Possibility of Adsorbilization of Tetra-N-Butoxysilane	6

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
	3.1 Materials	9
	3.2 Experimental Methods	9
	3.2.1 Tapping Mode AFM	9
	3.2.2 Contact Mode AFM	10
	3.3 Ultra Thin Silica Film Growth Studies	10
	3.3.1 Dried Film Studies	10
	3.3.2 In-Situ Film Studies	10
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>12</b>
	4.1 C <sub>16</sub> TAB Adsorption on Mica	12
	4.2 Effect of TBOS Concentration to Adsorbed C <sub>16</sub> TAB Aggregates on Mica in TBOS-C <sub>16</sub> TAB Aqueous Solution	14
	4.3 Effect of Reaction Time to Film Persistence	18
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>25</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>26</b>
	<b>APPENDIX Controversial Phenomena</b>	<b>29</b>
	1 Effect of Naphthalene or N-Hexane on TBOS Adsolubilization	29
	2 Non-Uniform Droplet Distribution	32
	3 Effect of Excess Reaction Time	33
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>35</b>

**LIST OF TABLE**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Concentrations of solutes in modifying aqueous solutions	11



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	The topographic image of adsorbed C <sub>16</sub> TAB on mica surface in 700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution	12
4.2	Force versus separation curve of C <sub>16</sub> TAB <i>bilayer</i> (darker area) on mica in 700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution in Figure 4.1	13
4.3	Force versus separation curve of C <sub>16</sub> TAB <i>monolayer</i> (lighter area) on mica in 700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution in Figure 4.1	13
4.4	The topographic image of silica film growth on mica in 295 μM TBOS aqueous solution at reaction time of (a) 18 minutes (b) 60 minutes and (c) 90 minutes	16
4.5	The deflection images of surface aggregates on mica surface imaged in TBOS-700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution at TBOS concentration of (a) 30 μM (b) 295 μM and (c) 1476 μM at reaction time of 1 hour	17
4.6	The deflection image of residual droplets after swept with AFM tip on mica in 295 μM TBOS-700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution at reaction time of 2 hours	18
4.7	Phase image of dried residual C <sub>16</sub> TAB on mica surface after washing and drying	20
4.8	Phase images of dried silica film deposited on mica surface in 295 μM TBOS aqueous solution at reaction time of (a) 15 minutes (b) 2 hours and (c) 24 hours	21
4.9	Phase images of dried silica film deposited on mica surface in 30 μM TBOS-700 μM C <sub>16</sub> TAB aqueous solution at reaction time of (a) 15 minutes (b) 2 hours and (c) 24 hours	22

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.10	Phase images of dried silica film deposited on mica surface in 295 $\mu\text{M}$ TBOS-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution at reaction time of (a) 15 minutes (b) 2 hours and (c) 24 hours	23
4.11	Phase images of dried silica film deposited on mica surface in 1476 $\mu\text{M}$ TBOS-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution at reaction time of (a) 15 minutes (b) 2 hours and (c) 24 hours	24
1	True (upper) and inverted-contrast (lower) images of surface aggregates on mica in naphthalene-295 $\mu\text{M}$ TBOS-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution at adsorption time of 1 hour (scan rate = 3 Hz, tracking force = 0.9 nN)	30
2	Inverted contrast images of surface aggregates on mica in (a) 700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ (b) 192 $\mu\text{M}$ naphthalene-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ (c) 180 $\mu\text{M}$ n-hexane-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ (d) naphthalene-295 $\mu\text{M}$ TBOS-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ and (e) n-hexane-295 $\mu\text{M}$ TBOS-700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution and their sention analysis (scan rate = 3 Hz, tracking force = 0.9 nN)	31
3	Deflection images of droplet distribution on mica in 295 $\mu\text{M}$ TBOS- 700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution	32
4	Phase images of dried silica films on mica modified within 295 $\mu\text{M}$ TBOS aqueous solution with reaction time of (a) 15 minutes and (b) 2 hours and excess reaction time of 24 hours for both cases	33
5	Phase images of dried silica films on mica modified within 295 $\mu\text{M}$ TBOS- 700 $\mu\text{M}$ $\text{C}_{16}\text{TAB}$ aqueous solution with reaction time of (a) 15 minutes and (b) 2 hours and excess reaction time of 24 hours for both cases	34