

膠體晶體與反蛋白石結構之製作與工程應用

研究生：黃苡睿

指導教授：吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

本論文研究是以電泳自組裝法(Electrophoresis Self-Assembly)製作膠體晶體(Colloidal Crystals)於平面的電極板上。進一步的，透過工作電極與相對電極的設計，可製作出管狀結構之膠體晶體(Cylindrical Colloidal Crystals)。接著將上述以電泳自組裝所獲得的膠體晶體為模板，探討利用電鍍方式製作可控制層數之金屬鎳(Ni)與氧化鋅(ZnO)的反蛋白石結構(Inverse Opals)。將獲得的金屬鎳之反蛋白石結構衍生於電解水(Water Electrolysis)上的應用；氧化鋅反蛋白石結構則是研究伴隨熱處理時間的改變，對於氧化鋅反蛋白石結構之材料內部氧逸散與否以及UV放射位移現象進行探討。最後則結合電泳與電鍍技術製作最密堆積排列的複合奈米透鏡結構(Composite Nano-Lens Structure)，並將此結構應用於LED元件上，進而研究光萃取效率(Extraction Efficiency)的改變；並且探討電泳與電鍍兩種濕式製程，應用於LED元件上對電性的影響。

關鍵字：電泳(Electrophoresis)、電泳披覆(Electrophoretic Deposition)、自組裝(Self Assembly)、膠體晶體(Colloidal Crystal)、光子晶體(Photonic Crystal)、反蛋白石結構(Inverse Opals)、LED (Light Emitting Diode)

Fabrication of Colloidal Crystals and Their Inverse Opals for Engineering Applications

Student: Yi Jui Huang

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

An electrophoretic self-assembly method was employed to fabricate colloidal crystals on flat electrodes. In addition, cylindrical colloidal crystals were obtained via an unique cylindrical cell design. The colloidal crystals were plated with nickel and zinc oxide to produce interstitial voids among the inverse opal structures, whose layers could be accurately controlled with adjustments in relevant processing parameters. The metallic nickel inverse opals were explored as the electrode material for water electrolysis and studied for photonic band gap. For the ZnO inverse opals, we developed a facile process to prepare structures with reduced defects. Lastly, a close-packed composite nano-lens structure constructed by electrophoretic deposition and electroplating was applied atop of a LED device. The effect of composite nano-lens structure for the light extraction efficiency was evaluated. The correlation between the LED's i - V curve and the nano-lens structure was studied.

Keyword: Electrophoresis 、 Electrophoretic Deposition 、 Self Assembly 、 Colloidal Crystal 、 Photonic Crystal 、 Inverse Opals 、 Light Emitting Diode

誌 謝

本論文之研究工作承蒙指導教授吳樸偉博士的細心指導與鼎力協助才得以順利完成；^{學生}苡叡於交大四年期間以吳樸偉老師為最主要的學習對象，不僅在專業知識上得以更加充實，亦於待人處事上更加圓融，更者強化了解決問題的邏輯思考能力，最重要的是時間管理的學習及工作上效率與效能的表現有著顯著的成長。因此對於老師於各方面的用心，^{學生}苡叡內心充滿著感恩之心與感謝之情，並獻上個人最誠摯的敬意給吾師吳樸偉教授。

在此亦要感謝碩班時期的指導老師駱榮富教授。感謝駱榮富老師於碩班兩年期間的專業訓練，使^{學生}苡叡奠定解決問題與獨立思考的能力基礎。於此^{學生}苡叡除了感謝還是感謝，謝謝駱榮富老師。

本論文研究之過程中，清大化工呂世源教授、中興材料曾文甲教授、交大材料張翼教授、交大材料吳耀銓教授及逢甲材料駱榮富教授擔任苡叡的博士論文口試委員，相當熱心地提供許多關於實驗工作上的建言並指正許多專業方面的寶貴意見，亦在此表達謝意。

接著要對父母親及弟妹的感謝與感恩之情；於博士就讀的四年期間，是國內景氣最惡化的時間點，在家裡經濟不許可的情況下，家人無限付出只為完成苡叡的博士學位，而父母親除了金援上的付出

外，於三十多年的栽培與精神上全力地鼓勵，對此苡叡滿懷著感恩之情深深的感謝家人。

同時要感謝實驗室的各位學長學弟學妹們。感謝林勝結與謝育淇及蔡和成於電化學領域上的各方面協助；感謝張立忠英文小老師在英文上的幫忙；感謝賴俊翰、陳儷尹、丘于凡、廖晨宏、陳婉瑩、黃柏翰、陸意德等人於電泳自組裝光子晶體實驗上的幫忙。感謝張翼教授及其博士學生 Hong-Quan Nguyen 於模擬計算上的協助與幫忙。感謝張玉塵、謝逸凡、張雲閔、陳境好、王儷曄、陳致源、張詠策、黃冠傑、陳琪、周亮余、黃筱琳等持續地為我分擔在生活上所遭遇的困難。還有感謝女友怡婕總能在我心情沮喪時，以她獨特的思路模式與能言善道技巧使我心情開朗。苡叡誠心誌謝，有你們的協助與鼓勵，才得以讓我能順利的完成研究論文。

最後，以此論文獻給你們，謝謝！

目 錄

摘要.....	i
ABSTRACT.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xiv
第一章 緒論	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機與方向.....	5
第二章 文獻回顧與基礎理論	7
2-1 自組裝技術介紹.....	7
2-1.1 重力沉降法 (Gravitational Sedimentation).....	7
2-1.2 溶液蒸發法 (Solvent Evaporation).....	8
2-1.3 電泳法 (Electrophoresis).....	10
2-1.4 微小間距之電泳自組裝介紹.....	10
2-1.5 介電泳自組裝介紹.....	11
2-2 電雙層理論與電泳.....	15
2-2.1 膠體粒子表面電荷來源.....	15
2-2.2 電雙層理論.....	17
2-2.3 外加電場環境下的電雙層模型.....	18
2-2.4 電泳原理.....	20
2-3 光子晶體介紹.....	23
2-4 低電流雷射.....	24

第三章 實驗步驟與方法	26
3-1 製作電泳懸浮液.....	29
3-2 電泳製程參數的控制	29
3-3 反蛋白石結構製作及其電化學應用	29
3-4 性質量測與分析.....	31
3-5 實驗使用之藥品.....	33
第四章 電泳自組裝膠體晶體	37
4-1 前言	37
4-2 實驗方法	39
4-3 結果與討論.....	40
4-4 電泳懸浮液的調配.....	44
4-5 電泳自組裝膠體晶體結構.....	47
4-6 膠體晶體之光學性質探討	59
4-7 小結.....	65
第五章 金屬反蛋白石結構之製備及其應用	66
5-1 前言	66
5-2 實驗方法	66
5-3 結果與討論	68
5-4 小結.....	93
第六章 氧化鋅反蛋白石結構製備	94
6-1 前言	94
6-2 實驗方法	96
6-2.1 膠體晶體之製備.....	96
6-2.2 氧化鋅反蛋白石結構製作	98
6-2.3 氧化鋅反蛋白石結構材料性質量測.....	98



6-3 結果討論	98
6-3.1 電泳自組裝膠體晶體	98
6-3.3 氧化鋅反蛋白石的 XRD 晶相結構檢測	106
6-3.4 氧化鋅反蛋白石結構的 Raman 特性觀察	106
6-3.5 氧化鋅反蛋白石的光激發光特性	109
6-3.6 氧化鋅反蛋白石結構之 XPS 分析與探討	111
6-4 小結	115
第七章 膠體晶體於 LED 光萃取效率之應用	116
7-1 前言	116
7-2 研究動機	118
7-3 實驗方法	119
7-4 結果與討論	121
7-4.1 電泳自組裝 PS 光子晶體	121
7-4.2 電鍍 ZnO 材料入 PS 膠體晶體之空隙	121
7-4.3 LED 元件之 PL 光強度測試	123
7-5 小結	133
第八章 總結	134
參考文獻	136
作者簡介	152



圖目錄

圖 1-1 膠體晶體之 SEM 顯微結構形貌(a)上視圖與(b)側視剖面圖【6】。	3
圖 1-2 (a)矽材料之週期性排列結構的 SEM 顯微形貌圖以及(b)其光子能隙結構圖【13】。	4
圖 2-1 (a)重力沉降自組裝膠體晶體裝置示意圖，(b)及利用重力沉降自組裝所獲得的膠體晶體 SEM 顯微形貌【51】。	8
圖 2-2 利用液體蒸發自組裝法製作膠體晶體流程示意圖【55】。	9
圖 2-3 以液體蒸發自組裝技術製作的膠體晶體 SEM 顯微結構圖【55】。	9
圖 2-4 (a)極小間距之電泳裝置圖。在電極上藉由圖形設計【64】，以進行區域電泳自組裝，及(b)極小間距電泳裝置在電極上照射紫外光，以達到區域性的自組裝效果【61】。	12
圖 2-5 利用水平式之極小間距電泳裝置所獲得不同圖樣的自組裝層。(a)紫外光照射與(b)於電極上製作模板形狀【61,68】。	14
圖 2-6 垂直式之極小間距電泳裝置藉由電極模板的設計，可以製作出具有 BCC 晶體結構之膠體晶體【69】。	14
圖 2-7 (a)無外加電場下的膠體粒子因布朗運動而呈現散亂的排列，(b)施加非均勻電場 2 sec 時膠體粒子的組裝狀態，以及(c)施加非均勻電場 15 sec 時膠體粒子呈現出膠體晶體結構【78】。	15
圖 2-8 電雙層各部位之構造與電位分佈示意圖。(a)具有最緊密堆積的電荷層，(b)電雙層結構中的擴散層，(c)液體的擴散層，(d)Stern layer 與擴散層之剪應力平面，(e) Stern 平面，(f)粒子表面【80】。	19
圖 2-9 (a)表面帶電荷之膠體粒子於無外加電場環境下，粒子的電雙層呈現對稱分佈(此時 $\mu_{ind}=0$)。(b)當一外加工作電場的引入時，粒子周圍的電雙層會產生電荷極化的現象($\mu_{ind}=\alpha E$)【81】。	21
圖 2-10 電泳遷移率(μ)與電場強度(E)之相互關聯性示意圖【82】。	22
圖 2-11 第一個具有絕對光子能帶結構圖與其晶體結構示意圖【83,84】。	24
圖 2-12 光子能隙抑制半導體中的電子電洞自發性輻射之概要圖【88】。	25
圖 3-1 合成單一粒徑與分散特性之 PS 膠體球的裝置示意圖。	27

圖 3-2 單一粒徑與分散特性之 PS 膠體球合成實驗流程圖。	28
圖 3-3 以電泳自組裝製作膠體晶體之實驗流程。	30
圖 3-4 利用膠體晶體為模板製作反蛋白石結構及其應用之實驗流程圖。	35
圖 3-5 本研究由電泳自組裝膠體晶體至獲得反蛋白石結構之示意圖。	36
圖 4-1 藉由調控乙烯基苯磺酸鈉共單體的量，進而改變合成的 PS 膠體球之 SEM 形貌。	43
圖 4-2 SiO ₂ 膠體球之懸浮液(1 g/100 mL)於不同 pH 值下之 Zeta 電位。	45
圖 4-3 不同 pH 值之 PS 膠體球電泳懸浮液(1 g / 100 mL)的 Zeta 電位。	47
圖 4-4 在均勻高電場(100 V/cm)環境，藉由電泳方式進行 30 sec 的 SiO ₂ 膠體球組裝之顯微形貌圖，其結果為亂序的堆疊情況。	49
圖 4-5 在均勻低電場(5 V/cm)環境，藉由電泳方式進行 30 sec 的 SiO ₂ 膠體球組裝之顯微形貌圖，其結果為小區域的自組裝情況。	49
圖 4-6 利用電泳法自組裝 SiO ₂ 膠體球之 SEM 形貌圖，(a)高倍率的上視圖形貌、(b)低倍率的上視圖表面形貌與(c)剖面圖形貌結構。其電泳條件非均勻電場強度 20 V/cm，電泳時間 2 hr【95】。	50
圖 4-7 均勻電場之電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。	52
圖 4-8 非均勻電場之方盒形環式電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。	53
圖 4-9 非均勻電場之圓筒型環式電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。	54
圖 4-10 應用大面積的相對電極與小面積的工作電極時，亦可獲得一電場分佈不均勻的現象及電場對膠體粒子所產生的側向作用力，其電場分佈示意圖如(a)俯視圖、(b)側視圖所示。	55
圖 4-11 在 DC 電場環境下可觀察膠體粒子的自組裝行為，(a)圖案極板、(b)無施加電場以及(c)通入 0.4 V 所獲得的局部自組裝效果【96】。	56
圖 4-12 (a)膠體粒子沉積於基板表面、(b) 0.4 V 的 DC 環境，膠體粒子局部自組裝行為，以及(c) 0.4 V 的 DC 環境中且存在著 AC 3V 1 MHz 會得到大範圍的面積的自組裝結構【96】。	56
圖 4-13 PS 膠體粒子於電場強度 10 V/cm 與濃度 1 g/100 mL，所獲得的膠體晶體顯微結構形貌，(a)為其自組裝結構上視圖以及(b)、(c)不同時間所獲得不同層數之膠體晶體結構。	60

圖 4-13 PS 膠體粒子於電場強度 10 V/cm 與濃度 1 g/100 mL，所獲得的膠體晶體顯微結構形貌，(a)為其自組裝結構上視圖以及(b)、(c)不同時間所獲得不同層數之膠體晶體結構。(續)	61
圖 4-14 在相對電極(直徑為 7 μm 的碳纖維，長度 2.5 cm)與工作電極 (內徑 4.25 cm，長度 3.4 cm 之圓筒)面積巨大差異下，可獲得一品質良好的管狀 PS 膠體晶體結構。(a)光學照片(scale bar = 200 μm)，(b)正結構 SEM 顯微結構圖(scale bar = 5 μm)與(c)反蛋白石結構剖面圖(scale bar = 2 μm)【99】。...	62
圖 4-15 利用電泳自組裝粒徑為 460 與 660 nm 的 PS 膠體晶體且厚度分別為 94 與 58 μm ，其能隙波長範圍在 1089 nm 與 1627 nm 處產生有明顯的反射信號。	63
圖 4-16 PS 膠體球粒徑分別為(a) 460 與(b) 660 nm 之管狀光子晶體反射光譜圖，其中電泳時間分別為 (1) 2、(2) 6、(3) 8 及(4) 10 min，(直徑由 84 到 373 μm)。插圖為平板的反射波段對照圖【100】。	64
圖 5-1 PS 膠體球 660 nm(■)及 460 nm(☆)於固定外加電場強度條件下，所自組裝獲得的膠體晶體厚度隨時間變化之關係圖。	69
圖 5-2 以電泳自組裝技術製作膠體晶體其 PS 粒徑大小為(a) 660 及(b) 460 nm 之顯微影像，插圖為其剖面結構照片。	70
圖 5-3 電鍍製備反蛋白石結構電流密度隨時間之變化圖。插圖為厚度半層之反結構在不同角度下的肉眼觀測照片圖。	71
圖 5-4 以電鍍法製作鎳的反蛋白石結構(a) 660 及(b) 460 nm。	72
圖 5-5 金屬鎳之反蛋白石結構的 XRD 分析圖。	74
圖 5-6 電鍍時間與鎳的反蛋白石結構之層數關係圖 660 nm(■)及 460 nm (☆)。	74
圖 5-7 (a) 660 nm 及(b) 460 nm 之金屬鎳的反蛋白石結構在不同層數下之 FTIR 光譜分析圖。	75
圖 5-8 以管狀膠體晶體為模板並使用電鍍方式進行金屬鎳的反蛋白石結構製作之電流密度與時間關係圖。PS 膠體粒子球粒徑分別為 460 nm (☆) 與 660 nm (●)。插圖為初始電鍍時間與電流密度變化關係圖。	77
圖 5-9 SEM 照片顯示出以碳纖維為工作電極，其電極表面為非平整光滑基板表面。	78
圖 5-10 由管狀鎳的反蛋白石結構之截面結果發現，即使在不平滑面的電極表面，透過非均勻電場的方式進行 PS 膠體粒子的自組裝時，依舊可以獲得極	

佳的自組裝膠體晶體品質。.....	79
圖 5-11 管狀鎳的反蛋白石結構 OM 照片圖，PS 膠體球粒徑分別為(a) 460 與(b) 660 nm。插圖為管狀膠體晶體模板 OM 照片(scale bars = 100 μm)。 ...	80
圖 5-12 管狀鎳的反蛋白石結構電鍍時間與其直徑關係圖。460 nm (☆) 和 660 nm (●)。	81
圖 5-13 完美最密堆積排列之反蛋白石結構，有效活性面積之結構圖，(a)剖面圖、(b)上視圖。	82
圖 5-14 以非均勻電場之電泳方式進行 PS 膠體粒子自組裝，(a) SEM 上視圖與 (b) SEM 側視剖面形貌圖。	84
圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e) 60 以及 (f) 150 min。	85
圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e) 60 以及 (f) 150 min。(續)	86
圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e) 60 以及 (f) 150 min。(續)	87
圖 5-16 不同鎳的反蛋白石結構層數與 <i>i</i> - <i>V</i> 極化曲線之關係圖，(a) OER 與 (b) HER (掃描速率為 5 mV/s 的 1 M KOH 水溶液)。	88
圖 5-17 以 AAO 為模板所製作的鎳奈米線陣列之 SEM 顯微形貌照片 (a) 20 與 (b) 45 μm 【118】。	90
圖 5-18 以 AAO 為模板所製作的鎳奈米線陣列於不同奈米線長度所獲得之電解水有效電流密度圖表 【118】。	91
圖 5-19 定電流對鎳平板的 (a) OER 與 (b) HER 以及 3 層高度之鎳的反蛋白石結構之 (c) OER 和 (d) HER 長時間性能測試。	92
圖 6-1 氧化鋅為 Wurtzite Hexagonal 的晶體結構示意圖。	97
圖 6-2 Lin 指出的氧化鋅能帶結構示意圖 【125】。	97
圖 6-3 利用垂直式電泳裝置於電場強度 10 V/cm，電泳時間 10 min 所獲得之膠體晶體顯微結構，(a) 上視圖與 (b) 側視圖。	100
圖 6-4 定電流 (1 mA/cm ²) 條件下所測得之電壓訊號值與氧化鋅鍍層高度變化之	

相互對應關係圖。	103
圖 6-5 定電流下所測得之電壓訊號值區域(a)~(d)與氧化鋅鍍層高度之 SEM 顯微結構側視圖，其右上角為該結構的上視圖(scale bar = 1 μm)。	104
圖 6-5 定電流下所測得之電壓訊號值區域(a)~(d)與氧化鋅鍍層高度之 SEM 顯微結構側視圖，其右上角為該結構的上視圖(scale bar = 1 μm) (續)。	105
圖 6-6 (a)電鍍 15 min 所獲得的氧化鋅反蛋白石顯微形貌、以及(b)氧化鋅反蛋白石結構於 500 $^{\circ}\text{C}$ 且不同燒結時間所獲得的 XRD 繞射圖，(i) 30、(ii) 60、(iii) 180 min。	107
圖 6-7 氧化鋅反蛋白石結構於 500 $^{\circ}\text{C}$ 且不同燒結時間所獲得的拉曼光譜圖，(A) 30、(B) 60、(C) 180 min。	108
圖 6-8 氧化鋅反蛋白石結構於不同 PS 奈米球熱移除時間 30 (\square)、60 (\circ)與 180 min (\triangle)下所獲得的光激發光光譜圖。	111
圖 6-9 氧化鋅反蛋白石結構於不同的 PS 奈米球熱移除時間下，所獲得 XPS 的 Zn^{2+} 訊號位置，(a) 30、(b) 60、(c) 180 min。	113
圖 6-10 氧化鋅反蛋白石結構於不同的 PS 奈米球熱移除時間下，所獲得 XPS 的 O_{1s} 軌域情況及其 fitted 結果。PS 奈米球熱移除時間分別為(a) 30、(b)60 以及(c)180 min。其中， O_a 為 530.2 eV (\circ)、 O_b 為 531.8 eV (\triangle)、 O_c 為 532.6 eV (∇)、實驗結果 (\square)與 Fitting 結果 (—)。	114
圖 7-1 奈米複合透鏡晶體結構之 LED 元件製作流程示意圖。(a)製作好的 LED 元件，(b)利用 mask 保護電極避免後續 PS 球自組裝或 ZnO 電鍍於電極上，(c)利用電泳方式自組裝 PS 奈米球於 LED 元件上，再經過乾燥處理後接著電鍍 ZnO 於 PS 球與球之間空隙，(d)移除 mask 以方便後續電性量測。其元件結構由底部到頂部為 sapphire substrate/undoped GaN (30 nm)/n-GaN (3 μm)/MQW/p-GaN (2000 \AA)。	120
圖 7-2 水平式電泳裝置各部位分解概要圖。	122
圖 7-3 在電泳 5 V/cm 條件下並藉由乾燥速率的控制，所獲得的自組裝單層 PS 膠體晶體於 LED 元件上之 SEM 顯微形貌圖。	122
圖 7-4 (a)複合奈米透鏡之 SEM 顯微結構形貌之上視圖與(b)側視結構形貌。	124
圖 7-5 (a)為 2" LED 元件晶圓以及(b)經過電泳自組裝 PS 光子晶體與電鍍 ZnO 後之 LED 晶圓照片圖。	125
圖 7-6 不同表面結構之 LED 元件的 PL 測試光強度結果。(a)傳統 LED 表面、(b)自組裝單層 PS 光子晶體以及(c)具有複合奈米透鏡結構之光子晶體 LED	

元件。.....	126
圖 7.7 LED 所產生之光線由半導體內部射入複合奈米透鏡結構之折射現象示意圖。紅色虛線為介質間之法線。a-e 為光線由不同角度射入 PS microspheres/ZnO 結構表示圖 (a-d 為所入射之角度皆小於 GaN/ZnO 之臨界角度 55° ，e 則為光的入射角度大於 GaN/ZnO 之臨界角度 55°)。	128
圖 7.8 (a)半導體與空氣之間臨界角示意圖及(b)點光源所產生的光圓錐，投影至半導體高度(r)之面積示意圖。	129
圖 7-9 ZnO/PS microspheres 與 PS microspheres/Air 在不同體積比例下所模擬計算的複合奈米透鏡結構之有效折射率曲線圖。插圖示意出 PS microspheres 之間的接觸點可視為 PS film，且於模擬計算的結果相吻合，即球接觸點位置之有效折射率為 1.58。	130
圖 7-10 傳統結構、PS 光子晶體結構與複合奈米透鏡結構之 LED 元件其 i - V 順偏壓曲線圖。	132



表 目 錄

表 4-1 傳統的乳化聚合系統與無乳化劑聚合系統特性之比較【90】。	42
表 4-2 乙烯基苯磺酸鈉共單體用量與合成的 PS 膠體球粒徑關係表。	42
表 5-1 鎳的反蛋白石結構於電解水 HER 與 OER 反應，在 1.5 V 的條件下其有效 電流密度關係表。	89
表 7-1 ZnO/PS microspheres 對 GaN/Air 與 Ee 研究之光萃取效率比較	132

