

第一章 緒論

1-1 前言

1808 年俄國物理學家 F. F. Reuss 在實驗中發現，電場通入黏土漿料時，漿料中的懸浮顆粒會往陽極方向發生泳動行為，此泳動現象現今被稱之為電泳(Electrophoresis)。因此，電泳所代表的物理意義為液體中所懸浮的表面帶電荷固態粒子，因受到外加電場的影響，而使得表面帶電荷的固態粒子往相反電性的電極方向移動。

而電泳披覆(Electrophoretic Deposition ; EPD)為利用電泳的現象，進一步的應用於鍍層技術上的開發，諸如：製備 BaTiO₃ 鐵電性質材料之薄膜(厚膜)、TiO₂ 鍍層以及固態燃料電池等方面的應用【1-5】。EPD 整個程序一般皆以電泳與披覆兩部分進行探討。其中電泳(Electrophoresis)現象為懸浮液中的表面帶電荷固態粒子，因受到外加電場的作用而使粒子產生了泳動行為。另一披覆(Deposition)所指為表面帶電荷固態粒子會在相反電性的電極板上產生緻密(或多孔)的堆積鍍層。EPD 主要是因為表面帶電荷的固態粒子受到電極之間的電場影響，而使懸浮液中的固態粒子產生移動行為。因此任何溶液中的固態粒子，只要粒子表面具有電荷分布的情況下，皆可利用 EPD 製作緻密(或多孔)鍍層於任意形狀的導電基板上。

將電泳技術應用於披覆單一粒徑(Mono-Disperse)分布的膠體球時，如能使膠體球產生最密堆積排列結構，則此技術被稱之為電泳自組裝(Electrophoresis Self-Assembly; EPSA)。而膠體球之最密堆積排列的鍍層被稱作膠體晶體(Colloidal Crystals)或是蛋白石結構(Opal Structure)又可稱之為光子晶體(Photonic Crystals)【6-10】，其 SEM 顯微影像如圖 1-1 所示。

光子晶體在近年受到國際產業與學界的矚目，主要原因之一是由於光訊號的傳輸速度遠快於電子，因此若能將光子晶體取代傳統的電子半導體，將會是光電元件的革新時代。而光子晶體的概念於 1987 年分別由 E. Yablonovitch 和 S. John【11,12】提出；當光波進入周期排列結構的介電質材料【13】(如圖 1-2 (a))時，會使光的反射波與入射波之間產生干涉行為，因而阻礙了某些波段範圍的電磁波通過，於是光子能隙(Photonic Band Gap; PBG)結構由此產生，這也造成在此能隙範圍內所屬的電磁波將無法存在於此光子晶體內部(如圖 1-2 (b))。

如以膠體晶體為模板(Template)，再以化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition; CVD)、化學置換(Cheical Conversion)以及離子噴塗(Ionic Spraying)等技術【13-16】將所需材料填充入奈米球之間的孔隙中，接著再將作為模板的膠體晶體移除之，即可獲的立體空間的蜂窩狀組織結構，而此週期性的人工結構被稱之為反蛋白石結構(Inverse Opals)或

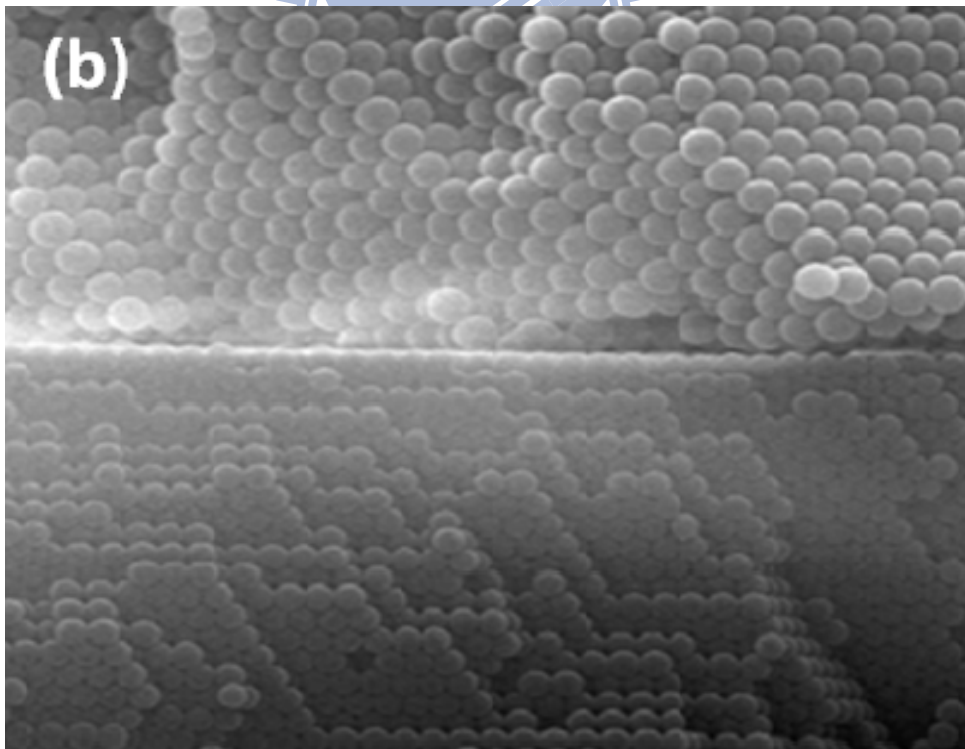
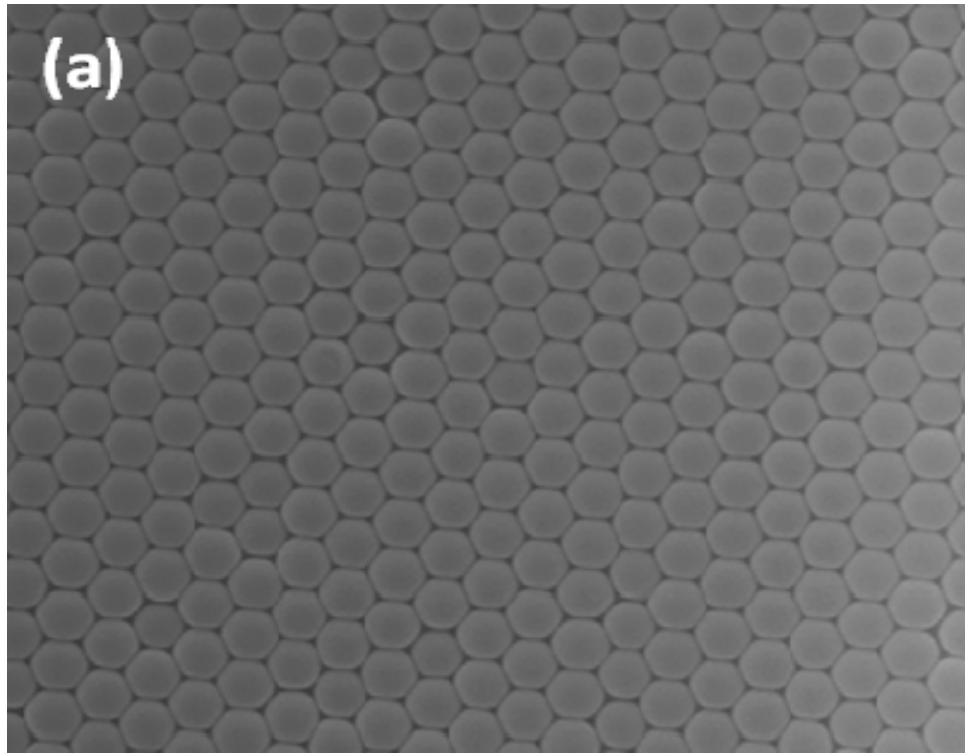


圖 1-1 膠體晶體之 SEM 顯微結構形貌(a)上視圖與(b)側視剖面圖【6】。

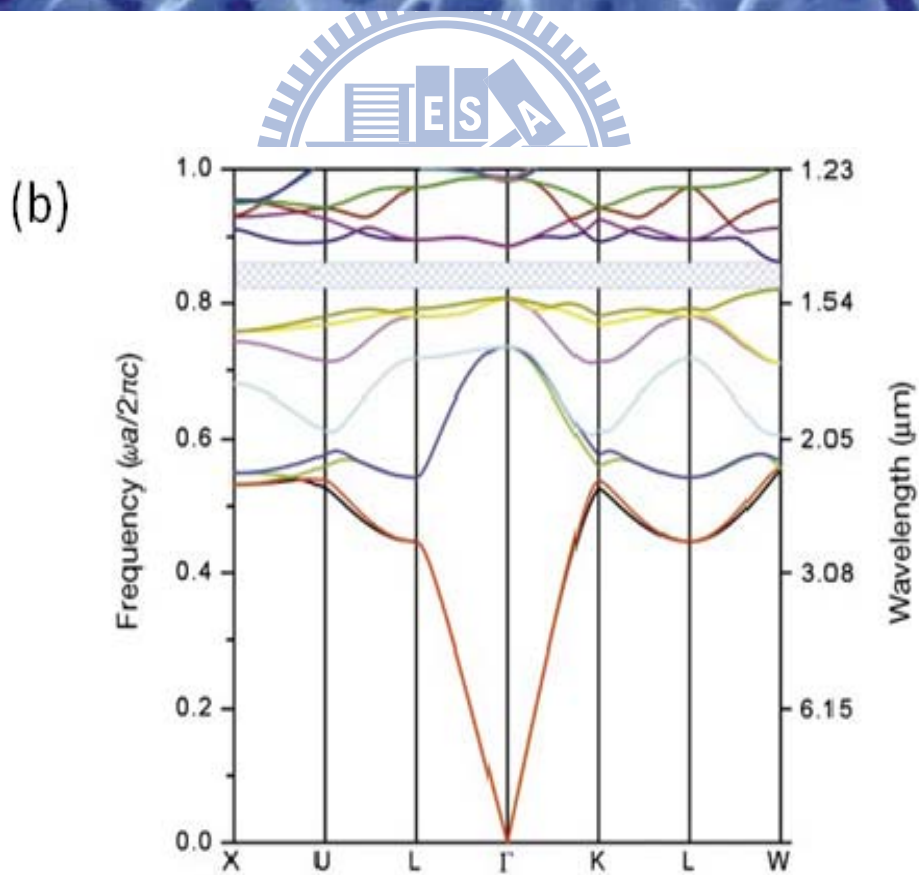
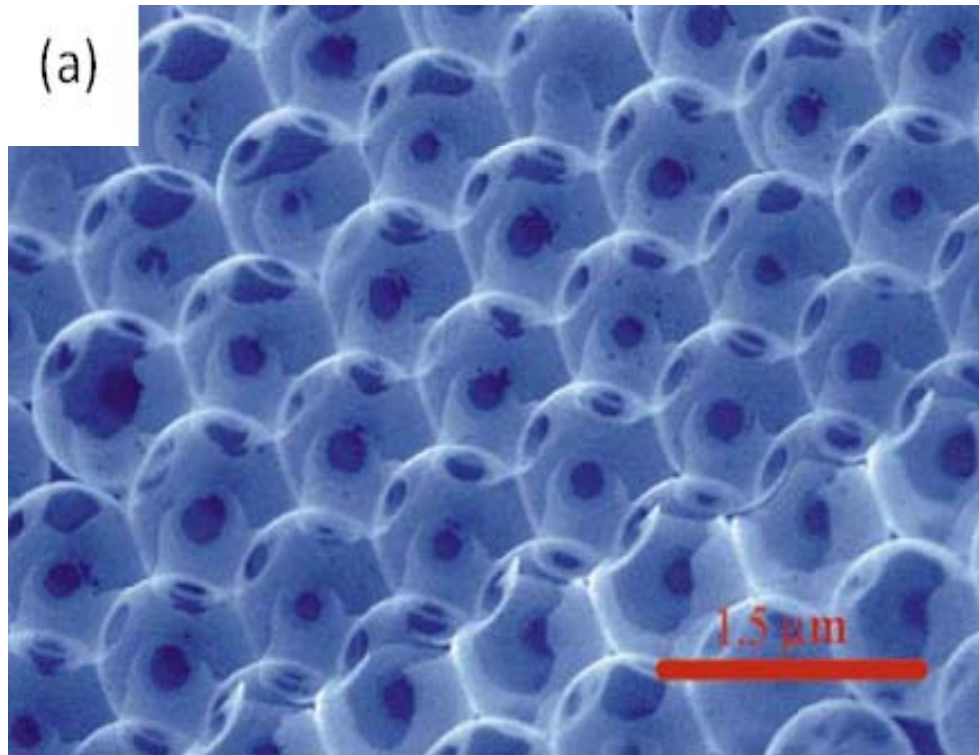


圖1-2 (a)矽材料之週期性排列結構的SEM顯微形貌圖以及(b)其光子能隙結構圖【13】。

是 3DOM (3D Ordered Macro-Porous) 結構【17-20】。反蛋白石結構除了可當作光子晶體【21-27】與光學元件的應用外【28】，亦被使用於觸媒結構層【29-33】、或是感測器元件【34-41】以及超親(疏)水【42-45】等方面的開發與探討。因此如何以不同材料所製作的金屬、氧化物或高分子反蛋白石結構具有多樣性用途且新穎的人工材料。

1-2 研究動機與方向

本論文研究主軸在於探討如何利用垂直電泳法，並透過電泳製程參數(如電場強度、Zeta Potential、電極板形狀或尺寸等條件)的調控，將單一分散的膠體粒子電泳自組裝成平面結構之 3D 膠體晶體。更者，利用不規則表面之碳纖維為工作電極製作中空管結構的膠體晶體。最後將上述的平面結構之膠體晶體或中空管膠體晶體進行光能隙分析。

在本論文研究中將更進一步利用 3D 膠體晶體做為模板，並以電鍍方式將金屬或氧化物材料填充滲入膠體球之間間隙中，透過化學腐蝕或高溫熱處理方式移除膠體晶體後，可獲得反蛋白石的光子晶體結構。研究中除了於金屬反蛋白石結構的光學分析外，亦探討金屬反蛋白石結構於電化學上的應用。並且觀察與探討氧化鋅(ZnO)反蛋白石結構的製作與熱處理時間的長短對其 UV emission 與氧逸散的影響。

由於電泳自組裝易製作多層結構的膠體晶體。因此，如何有效自組

裝單層光子晶體並結合電鍍技術，製作複合奈米透鏡延伸應用於LED元件上，以提升LED之發光效率亦是本論文研究的主要方向。



第二章 文獻回顧與基礎理論

2-1 自組裝技術介紹

以自組裝方式製作膠體晶體，在學術界上已被大量的研究與開發，然而最普遍被使用的製作技術分別為：重力沈降法(Gravitational Sedimentation)、溶液蒸發法(Solvent Evaporation)以及電泳方式(Electrophoresis)，以下將依序介紹此三種自組裝技術。

2-1.1 重力沈降法 (Gravitational Sedimentation)

重力沈降法【18,46-51】製作膠體晶體，主要是讓懸浮液中的膠體粒子因受到重力吸引的影響，產生膠體粒子的沉積與自組裝行為，最後膠體粒子將規則且有序的堆疊於容器內的底部形成膠體晶體結構。如Ni【51】的研究團隊以重力沈降方式，經過一個月的製程時間將具單一粒徑與分散行為的 300 nm SiO₂ 奈米球自組裝(如圖 2-1 所示)成膠體晶體塊材，然而重力沈降技術所獲得的膠體晶體仍然具有大量的缺陷存在。

重力沈降法製作膠體晶體雖為最簡單的製程方式，然而膠體粒子沈降卻伴隨著許多複雜的過程，諸如重力的影響、布朗運動的現象、溶液的選用以及環境溫度的控制等因素。而在膠體晶體成形過程中，有著許多的參數必須審慎的控制，例如膠體粒子尺寸的大小、溶液中膠體粒子的濃度、溶液的密度皆會影響沈降速率的快慢及膠體晶體形成的與否。

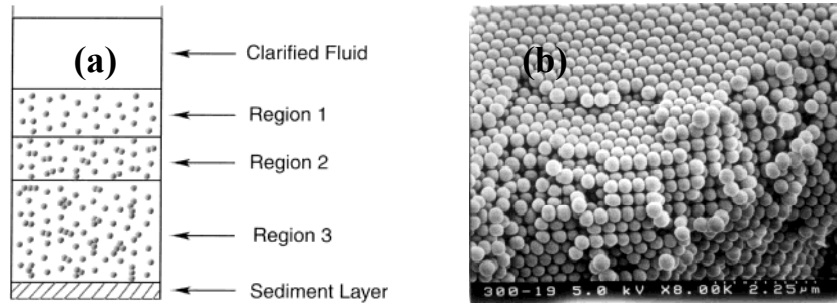


圖 2-1 (a)重力沉降自組裝膠體晶體裝置示意圖，(b)及利用重力沉降自組裝所獲得的膠體晶體 SEM 顯微形貌【51】。

由於重力沉降法耗費的製程時間極為冗長，通常需花費數天甚至數個禮拜之久，因此利用重力沉降技術製作膠體晶體，並非一實質有效率的研究與應用技術。

2-1.2 溶液蒸發法 (Solvent Evaporation)

以溶液蒸發法自組裝膠體晶體的方式不外乎為將基板插入富含膠體粒子之懸浮液中，並且加熱懸浮液讓溶液蒸發。加熱中的懸浮液會產生液體對流現象，再加上膠體粒子於液體、空氣、基板三相交界處所形成的毛細管作用力，將會使得膠體粒子於基板上發生吸引與自組裝堆疊的效果而達到膠體晶體的製備【52-58】。利用溶液蒸發自組裝法【55】所產生的膠體晶體步驟示意圖如圖 2-2，以及利用溶液蒸發所獲得的膠體晶體 SEM 顯微結構如圖 2-3。

溶液蒸發自組裝法可細分為兩個過程，最初在三相界面位置的液體高度需下降至相當於懸浮液中的膠體粒子高度，當液體的高度再下降時

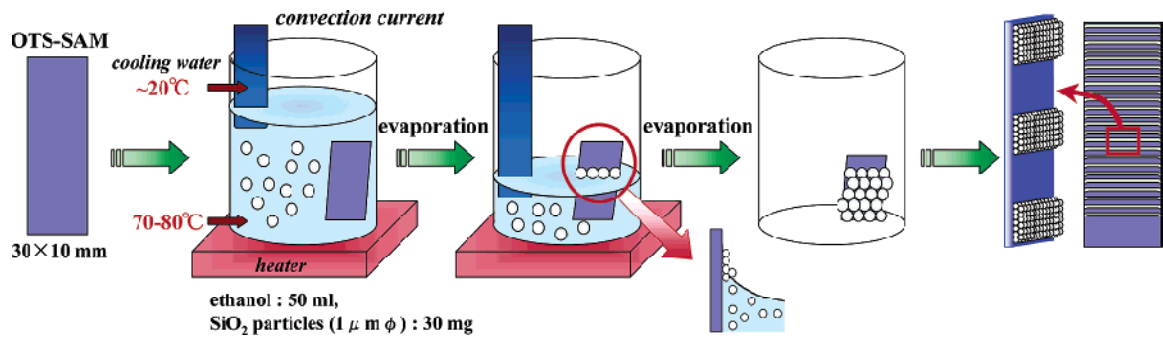


圖 2-2 利用液體蒸發自組裝法製作膠體晶體流程示意圖【55】。

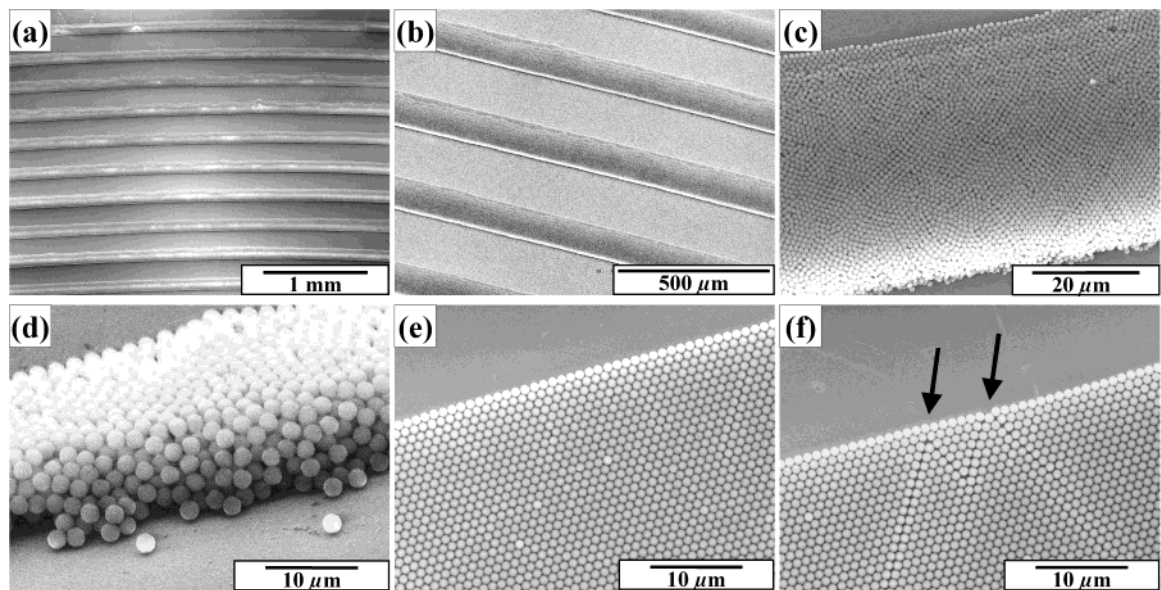


圖 2-3 以液體蒸發自組裝技術製作的膠體晶體 SEM 顯微結構圖【55】。

能使膠體粒子凸出於液面，此時膠體粒子彼此之間以及膠體粒子和基板之間的毛細作用力將會造成膠體粒子在基板上聚集的現象，進而出現局部區域的規則排列結構，此效應類似於晶體的成核。第二過程為膠體晶體的成長，懸浮液的對流現象會把懸浮液中的膠體粒子帶到三相交界區域，再加上持續的液體蒸發作用會導致液面不斷的下降，故膠體粒子將會持續受到毛細作用而聚集於晶體成核處。懸浮液濃度的增加，自組裝

厚度也會越厚，是故可控制形成 2D 或是 3D 的膠體晶體結構。Im 等研究人員【59】利用液體蒸發法來自組裝 PS 奈米球，並且藉由基板與液面夾角的改變，進而控制膠體晶體的厚度。因改變基板的擺放角度時，也會同時改變液面與基板接觸線的形狀，故會沉積出不同厚度的膠體晶體結構。Cong 等人【60】曾以液體蒸發法在不同的溫度下進行奈米球的堆疊，結果顯示不同溫度下微球會產生不一樣的自組裝排列方式，然而溫度過高或過低皆會使排列呈現高度的雜亂堆疊。一般而言，以溶液蒸發方式自組裝膠體晶體，其缺點有：(1)自組裝層厚度難以控制、(2)自組裝層有可目視不平整性的波浪結構、(3)難以製作立體幾何形狀的膠體晶體、(4)製程時間長達數小時等問題。

2-1.3 電泳法 (Electrophoresis)

以電泳法對膠體粒子作規則排列之自組裝結構，一般可分為兩種方式進行。一為以電極之間的微小距離以及另一稱之為介電泳 (Dielectrophoresis)，以下將以此兩種不同的電泳方式簡介之。

2-1.4 微小間距之電泳自組裝介紹

一般電泳自組裝的文獻中，幾乎以水系之電泳懸浮液為主。然而水系電泳懸浮液在施加直流電壓 (>2 V) 的情況下，很容易發生電解水反應 (Water Electrolysis)，使兩邊的電極板分別有氧氣與氫氣的產生，因而

嚴重的破壞自組裝結構層。更進一步的發現，水系電泳懸浮液會使電極表面有焦耳加熱的發生，因而造成鄰近電極表面的電泳懸浮液溫度不易控制。為了藉由 EPSA 的方式製作最密堆積結構層，又得避免電解水現象的發生，是以大部分電泳自組裝的研究皆為兩電極板非常接近的極小間距電泳來進行探討【61-67】，如此一來既可同時獲得足夠的電場強度 (V/cm) 以進行電泳自組裝，亦可控制直流電壓之值不至於產生電解水效應。圖 2-4 為極小間距之電泳自組裝實驗裝置圖。

利用電泳自組裝最大的優點在於，相較於其他自組裝製程所耗費的時間短、藉由電極表面的圖樣設計可製作表面區域性的自組裝層。亦可製作其他自組裝技術難以達成的非最密堆積晶體結構之膠體晶體【68,69】，如圖 2-5 以及圖 2-6 所示。但如細部探討會發現，極小間距裝置的電泳自組裝之缺點有：(1)自組裝試片不易取出而造成試片的損壞。(2)製作大面積自組裝試片有相當的難度。(3)試片取出前必須等待整個電泳裝置液體的乾燥，造成了製程時間上不必要的浪費。(4)立體幾何結構之膠體晶體的製作十分困難。

2-1.5 介電泳自組裝介紹

介電泳(Dielectrophoretic)又稱之為交流電泳(AC Electrophoretic)，顧名思義即使用交流電場(非均勻電場)對膠體粒子進行電泳行為。介電泳

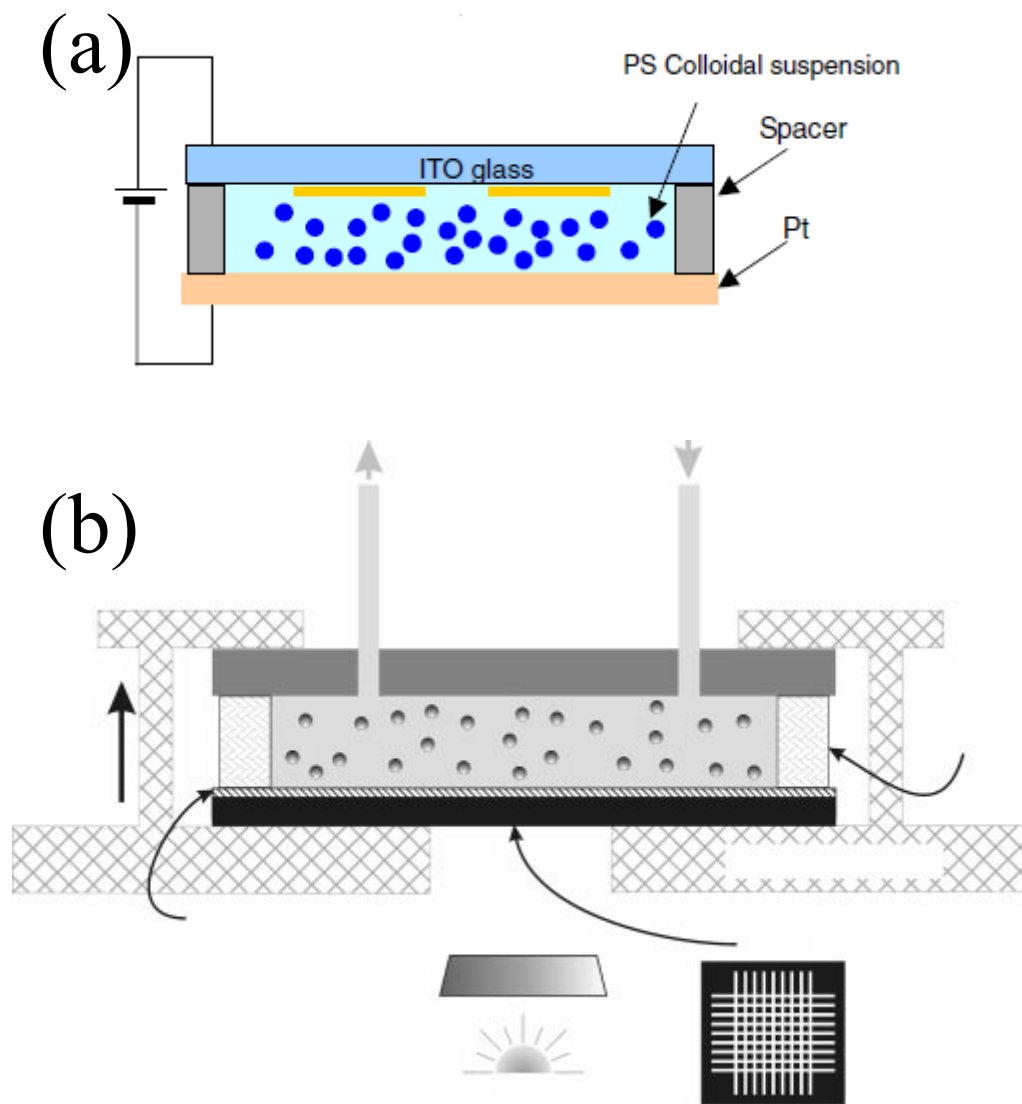


圖 2-4 (a)極小間距之電泳裝置圖。在電極上藉由圖形設計【64】，以進行區域電泳自組裝，及(b)極小間距電泳裝置在電極上照射紫外光，以達到區域性的自組裝效果【61】。

大致上有三種形式，一般介電泳(Conventional Dielectrophoresis)【70-72】、行進波介電泳(Traveling Wave Dielectrophoresis)【73】以及電轉(Electrorotation)【74】。以下概要的描述此三種不同介電泳形式。

一般介電泳(Conventional Dielectrophoresis) — 其基本原理為 AC 電場所產生的非均勻電場，因液體與粒子之間的介電係數不同而產生的泳動行為，並可藉由控制 AC 電場所使用的頻率來調控粒子的泳動變化。

行進波介電泳(Traveling Wave Dielectrophoresis) — 當液體與膠體粒子於電泳元件的管道內部時，粒徑較大的膠體粒子因受非均勻電場的作用力而使得膠體粒子於管壁面以翻滾的方式前進。然而較小粒徑的膠體粒子會於管道的中央前進。

電轉(Electrorotation) — 則是在裝置中使用四個方位的電極，並施加 90° 的相位電壓訊號，受到非均勻電場訊號的膠體粒子會隨著電壓相位角的改變而產生旋轉的方式前進。

上述的介電泳方式雖然可以得到膠體粒子的自組裝效果【75-78】(如圖 2-7 所示)，然而卻是局部面積以及實驗階段的研究，並無法得到一有效的蛋白石晶體塊材且與極小間距電泳裝置一樣，無法獲得一立體幾何結構之膠體晶體。因此，使用介電泳製作膠體晶體在製程技術上仍有很大的進步空間。

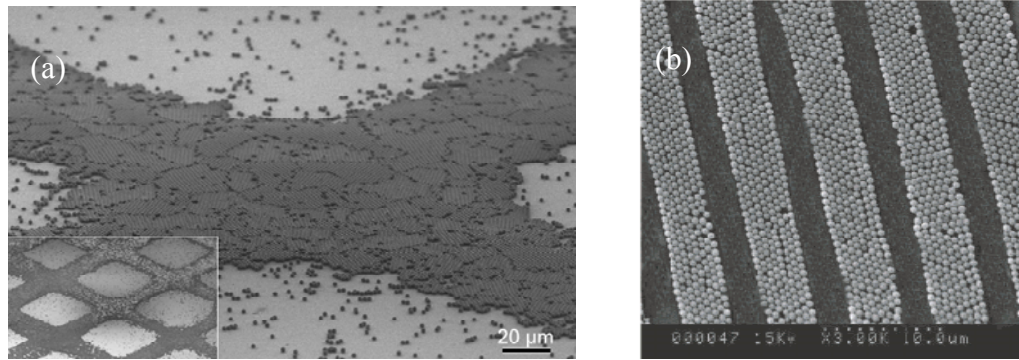


圖 2-5 利用水平式之極小間距電泳裝置所獲得不同圖樣的自組裝層。(a)

紫外光照射與(b)於電極上製作模板形狀【61,68】。

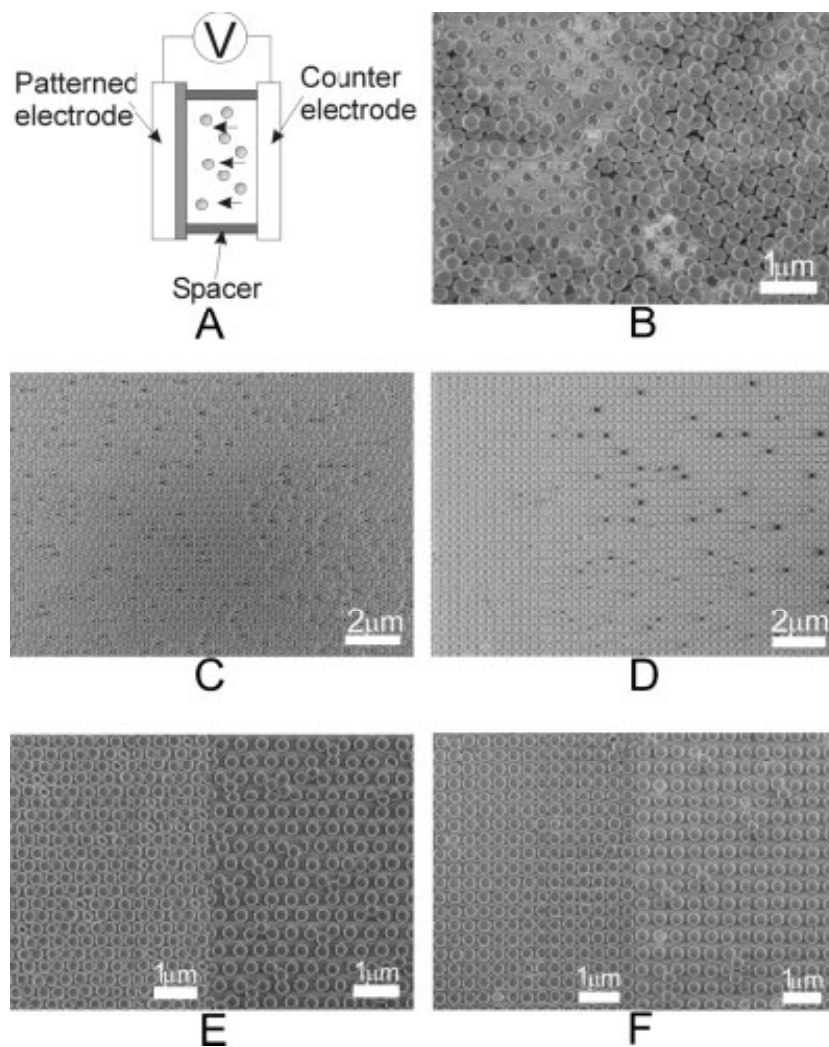


圖 2-6 垂直式之極小間距電泳裝置藉由電極模板的設計，可以製作出具

有 BCC 晶體結構之膠體晶體【69】。

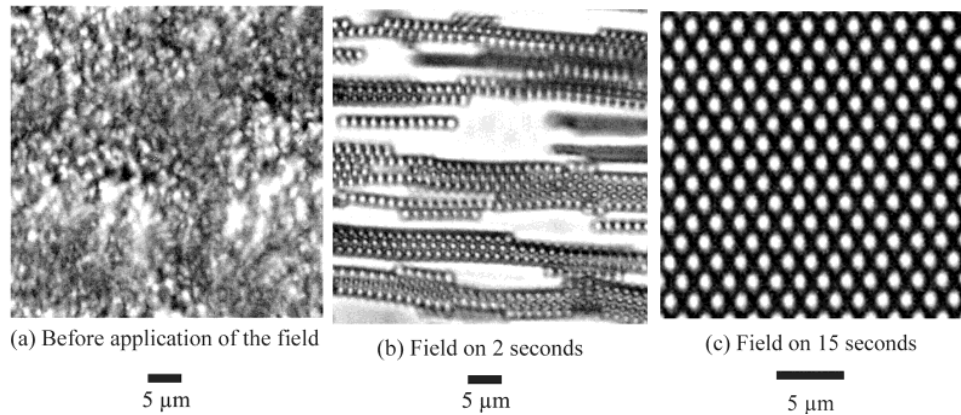


圖 2-7 (a)無外加電場下的膠體粒子因布朗運動而呈現散亂的排列，(b)施加非均勻電場 2 sec 時膠體粒子的組裝狀態，以及(c)施加非均勻電場 15 sec 時膠體粒子呈現出膠體晶體結構【78】。

2-2 電雙層理論與電泳

由 2-1 節的敘述中可以得知，電泳在本質上可能為快速的自組裝製程技術。然而主導膠體粒子的電泳行為有：(1)粒子表面所帶電位的強弱與(2)電泳過程中所施加的電場大小及(3)選用的溶液種類等，其中又以粒子表面電位大小與施加電場強度對電泳影響甚巨，因此以下將扼要的介紹電泳與電雙層理論之間關係，以及電場對電泳的影響行為。

2-2.1 膠體粒子表面電荷來源

由文獻【79,80】中可得知懸浮於溶液中的膠體粒子，其表面帶電荷來源由以下幾種不同的形式所呈現出：

1. 電離作用 (Ionization)：

蛋白質由於本身的羧基(Carboxyl Group)或胺基(Amino Group)，會在水中解離形成 COO^- 或是 NH_3^+ ，因而使之表面帶電荷。蛋白質分子所呈現的電位亦會隨著溶液pH質的改變而有所變化，如在酸性溶液時，蛋白質分子將呈現淨正電荷，反之亦反。

2. 離子型固體溶解作用 (Solvation of Ionic Solid)：

若溶劑造成膠體粒子溶解而形成離子型的膠體粒子，其溶液中將會存在著兩種相異電性的游離離子。當兩相異電性的離子溶解量不相等時，則溶液會因電荷量不相等而獲得某一淨電荷，例如過量的陽離子將使之攜帶正電荷。

3. 離子吸附作用 (Ionic Absorption)：

存在於溶液中的膠體粒子不會造成解離現象，並且膠體粒子表面會吸附溶液中的正負離子。膠體粒子表面對正或負離子的吸附能力之強弱表現，會影響膠體粒子表面的帶電行為。

4. 晶格置換 (Substitution)：

黏土主要成分是由氧化鋁及氧化矽所組成，而在自然環境中 Al^{3+} 與 Si^{4+} 容易被低價數離子所取代(如 Mg^{2+} 或 Ca^{2+})，因此置換過後的離子負電性較強將導致晶格具有負電位存在，因而使黏土顆粒表面會吸附其他離子以達到黏土系統的電中性。

5. 膠體粒子磨擦生電 (Particle Rubbing) :

在有機溶液系統中膠體粒子的表面電荷來源，是由於膠體粒子與溶液之間的磨擦所產生的靜電荷。並且膠體粒子存在於較大介電常數(ϵ)的溶液中，將使膠體粒子表面容易形成正的淨電荷，反之亦反。

2-2.2 電雙層理論

當膠體粒子與溶液接觸時，會因上述其中的一個或一個以上的反應機制，發生了膠體表面帶電荷行為。而這樣的膠體粒子表面帶電荷行為，將會影響到溶液中離子的分布狀況。簡而言之，即與膠體粒子表面電荷帶相反電性的游離離子，因電性的不同而被吸引到膠體粒子的表面。相對的，相同電性的游離離子將會被排斥，因而遠離膠體粒子的表面。這種膠體粒子表面與溶液中的離子所產生的淨電荷相斥或相吸的離子分布情形，被稱之為電雙層(Electrical Double Layer)。因此，電雙層理論主要是被用來解釋膠體粒子表面與溶液中電荷離子的電位分布情況。

1924年 Stern 藉由 Helmholtz 的電雙層模型【80】與 Gouy-Chapman 擴散電雙層理論，加以修改並歸納出現今所使用的電雙層理論模型如示意圖 2-8 所示。在圖 2-8 中的“a”是標示膠體粒子表面吸附了一緊密堆積的電荷層，此層被稱之為“Stern Layer”。當粒子的表面電荷為 ψ_0 ，

且一部分離子吸附到粒子的表面後，粒子表面和 Stern layer 的淨電位降被稱為“Stern Potential” (ψ_s)。而 Stern Potential 與溶液之間仍有一電位的擴散層存在，此擴散層與 Stern 層同號離子數目會隨著與粒子表面的距離增加而呈指數的減少，但是異號離子數目則隨著該距離之增加而變多。圖 2-1 中參數“ $1/\kappa$ ”值主要是代表整個擴散電雙層的厚度，再者於 Stern layer 與擴散層之間的剪平面應力(Shear Plane)所呈現的電位勢，被稱為 Zeta Potential (ζ) 即如圖 2-8 中標記“d”處。Zeta Potential 可藉由檢測膠體粒子在溶液中的電泳移動速率來計算之。

2-2.3 外加電場環境下的電雙層模型

電雙層 (Electrical Double Layer) 的發生，主要是因為溶液中的膠體粒子吸引了與粒子表面電荷相反的離子，因而使膠體粒子被離子所包覆住，形成了所謂的電子雲 (Electrical Clouds) 結構。溶液中的膠體粒子在平衡狀態環境與無外加電場的條件下，膠體粒子周圍的電子雲為對稱的結構，如圖 2-9(a) 所示。但是當施加一電場於膠體溶液時，由於外加電場的影響將會促使電子雲結構發生不對稱現象，因而產生了所謂的誘發電偶極作用 (Electrical Field Induced Dipole Interactions)，其示意圖如圖 2-9(b) 所示。誘發電偶極 (μ_{ind}) 與外加電場強度 (E) 關聯【81】：

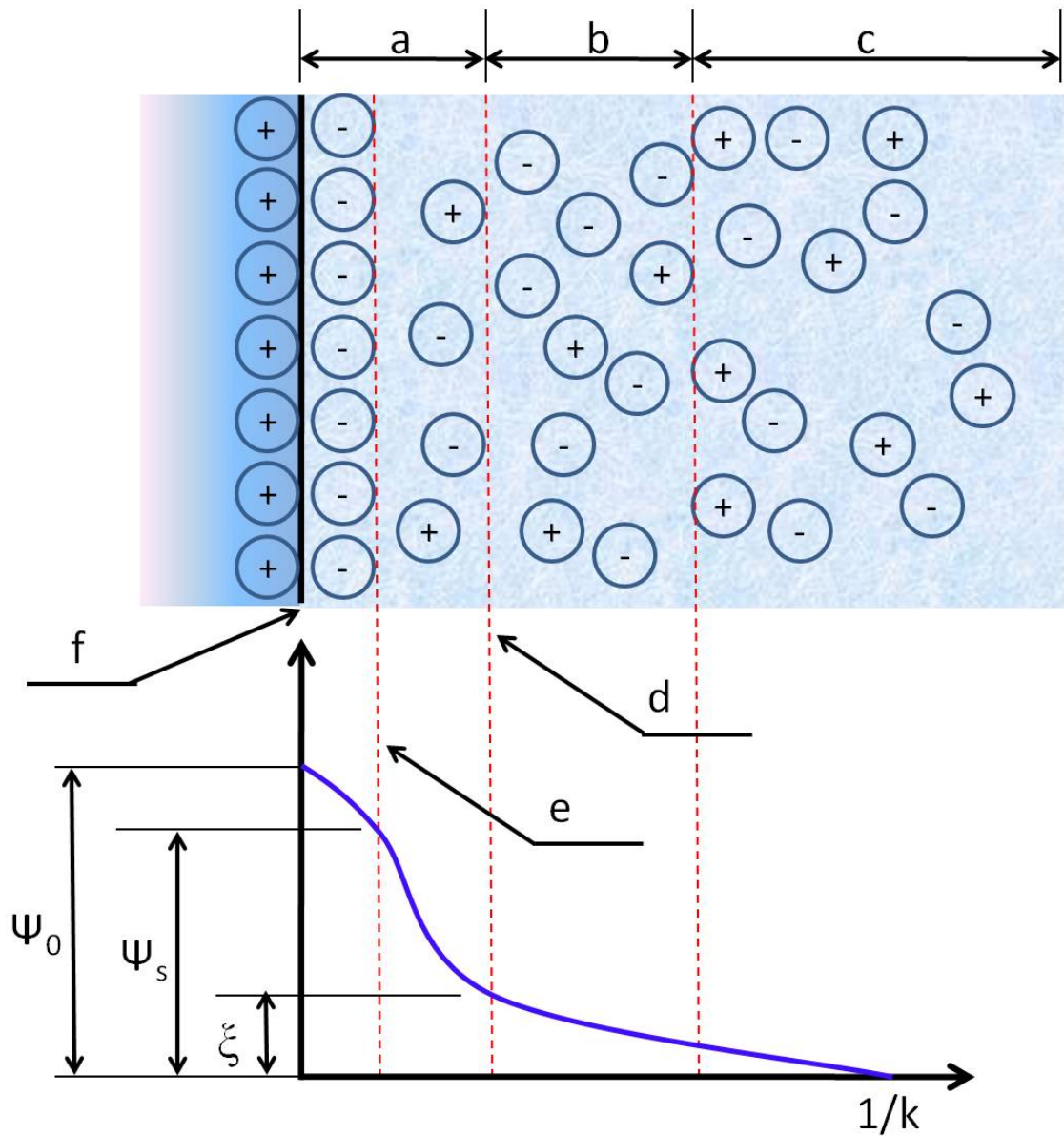


圖 2-8 電雙層各部位之構造與電位分佈示意圖。(a)具有最緊密堆積的電荷層，(b)電雙層結構中的擴散層，(c)液體的擴散層，(d)Stern layer 與擴散層之剪應力平面，(e) Stern 平面，(f)粒子表面【80】。

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (2-1)$$

α 為極化率(Polarizability)。在電場作用下於電子雲的上的作用力量為：

$$F_{ext} = qE \quad (2-2)$$

然而膠體粒子又具有吸附住電子雲的能力：

$$F_{int} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^3} \mu_{ind} \quad (2-3)$$

式子中的 R 為電子雲厚度， ϵ_0 為真空介電常數。並且電場作用力(F_{ext})必須與膠體粒子的吸附力(F_{int})相等，因此：

$$\mu_{ind} = 4\pi\epsilon_0 R^3 E = \alpha E \quad (2-4)$$

由此可以換算得到極化率公式為

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (2-5)$$

所以當電子雲的厚度越大(即電雙層越厚)時，膠體粒子表面極化現象將會更為明顯。

2-2.4 電泳原理

電泳遷移率為懸浮液中的膠體粒子在電場環境下的粒子移動速率之指標。判斷電泳遷移率(μ)【79,80】的大小時，先是提高電場強度(E)

會使膠體粒子的周圍所吸附的異性電荷離子緩緩擴散，並隨著持續增加的電場強度，帶有電荷的離子將從膠體粒子表面形成彗星形狀的拖曳，在此刻所獲得的電泳遷移率亦隨伴增大。

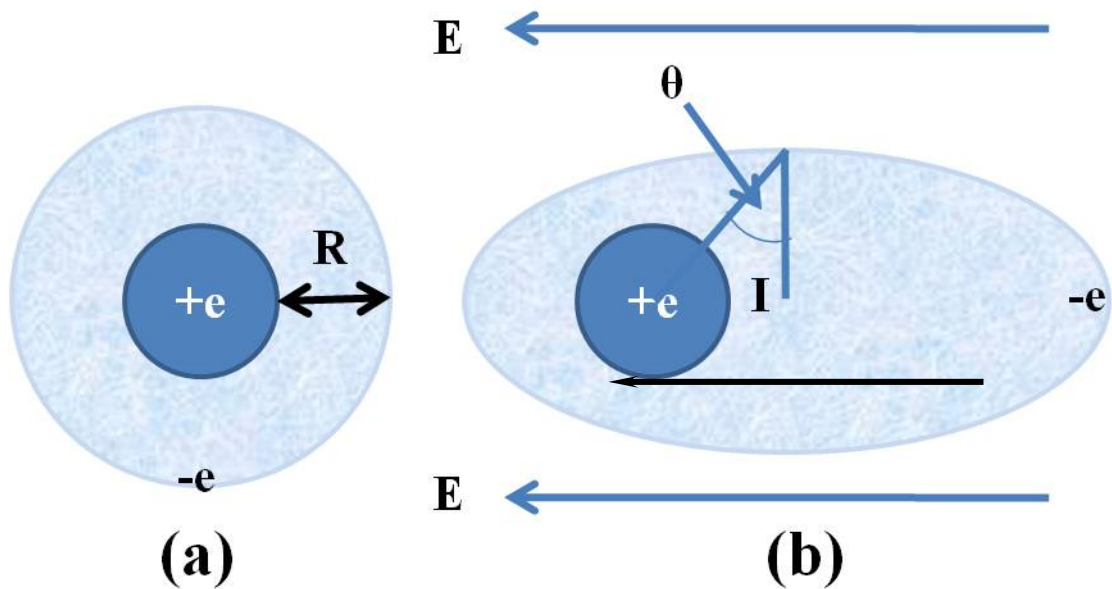


圖 2-9 (a)表面帶電荷之膠體粒子於無外加電場環境下，粒子的電雙層呈現對稱分佈(此時 $\mu_{ind}=0$)。(b)當一外加工作電場的引入時，粒子周圍的電雙層會產生電荷極化的現象($\mu_{ind}=\alpha E$)【81】。

圖 2-10 為電泳遷移率(μ)與電場強度(E)之間的關係趨勢。E 小於 $E_1(\approx 100 \text{ V cm}^{-1})$ 電場強度時，膠體粒子表面的電雙層，其 Zeta 電位(ζ)可由 Henry 公式求得：

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon_0\varepsilon_r f(\kappa a)} \quad (2-6)$$

式子中的 ζ 為 Zeta 電位(V)， $f(\kappa a)$ 為 Henry 係數， κ 為 Debye-Huckel 常

數(即電雙層厚度倒數), a 為膠體粒子半徑, η 為電泳懸浮液黏度(N s m^{-2} 或 Pa s), ϵ_0 與 ϵ_r 分別為真空介電常數與溶液的介電常數(F m^{-1})。一般都會以 $f(\kappa a)$ 此因子來修飾所施加的電場。當 $\kappa a \rightarrow 0$ 時, $f(\kappa a) \rightarrow 2/3$ 。相反之, 當 $\kappa a \rightarrow \infty$ 時, $f(\kappa a) \rightarrow 1$ 。

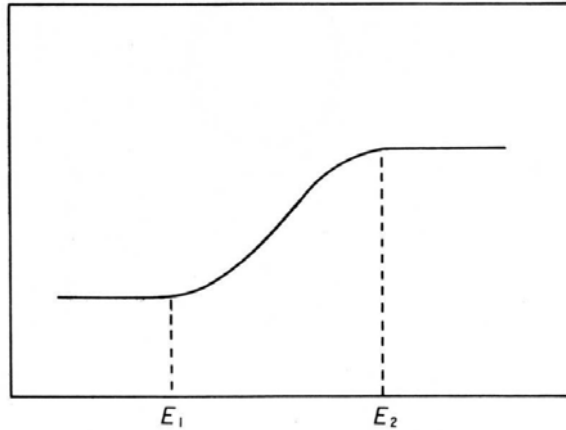


圖 2-10 電泳遷移率(μ)與電場強度(E)之相互關聯性示意圖【82】。

當電雙層厚度相對地較膠體粒子的半徑為大時, 則 $1/\kappa \gg a$ 則 $f(\kappa a) = 2/3$ 。因此可以將公式(2-6)可改寫成 Huckel 關係式：

$$\zeta = \frac{1.5\mu\eta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2-7)$$

所以當電雙層厚度大於膠體粒子半徑時, Zeta 電位皆由公式(2-7)求出。

另者, 當電雙層厚度較膠體粒子的半徑小時, 意亦即 $1/\kappa \ll a$ 則 $f(\kappa a) = 1$, 此時公式(2-6)改寫成 Smoluchowski 關係式：

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2-8)$$

Zeta 電位會因電雙層厚度與膠體粒子半徑之間的相對關係而產生變化。

當電場強度大於 E_2 時，帶電荷的膠體粒子會因庫倫靜電力與 Stokes 定律提及的阻力達成摩擦抗衡狀態，而會呈現出固定的泳動速度(v)：

$$v = \frac{q\bar{E}}{6\pi\eta a} \quad (2-9)$$

最後，懸浮液中的膠體粒子之電泳遷移率(μ)可藉由粒子電荷(q)及其半徑(a)與溶劑的黏度(η)所求得之：

$$\mu = \frac{v}{\bar{E}} = \frac{q}{6\pi\eta a} \quad (2-10)$$

2-3 光子晶體介紹

人工合成材料的長程規則有序排列結構可分為一維(1D)、二維(2D)或三維(3D)的光子晶體。一維光子晶體最普遍的例子為一般光學多層膜鏡片，由於週期排列的多層介質膜形成了一維光子能隙，因而使得某些波段的光子無法通過，最後達到具備有高反射率之目的。然而二維與三維的人工週期性排列結構，則是現今最受矚目的應用型光子晶體結構。

光子晶體是由 E. Yablonovitch 【11】和 S. John 【12】在 1987 年所指出：當電磁波在人工週期性排列介質中行進時，其行為會如同電子行進於晶體中產生了能帶結構，而在光波尺度下的這種人工週期性材料被稱之為光子晶體。而絕對光子能隙(Full Photonic Band Gap)是指某一頻率

範圍的電磁波，在此光子晶體中的任意方向電磁波皆無法順利傳遞。圖

2-11 為最早計算出具有絕對能隙之光子晶體能帶圖與其結構設計。

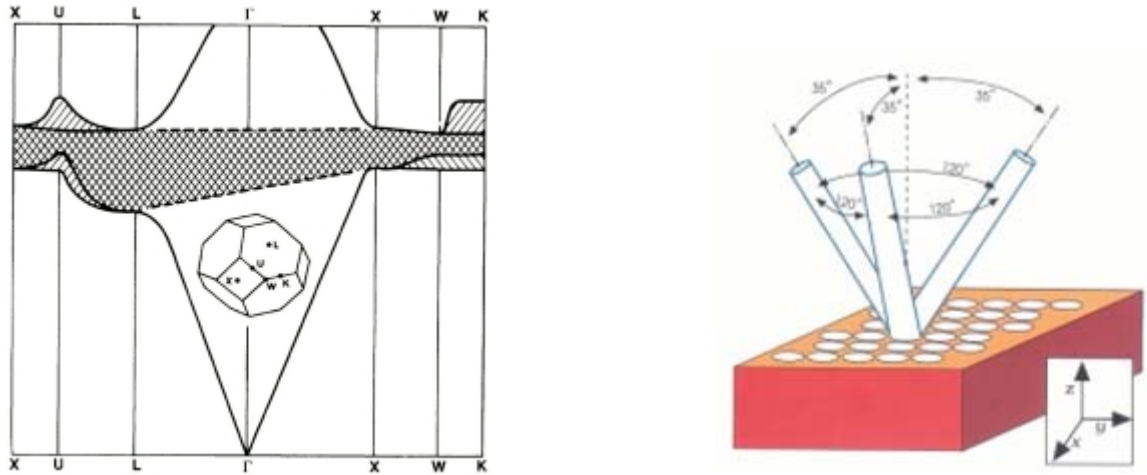


圖 2-11 第一個具有絕對光子能帶結構圖與其晶體結構示意圖【83,84】。

2-4 低電流雷射

透過光子晶體與半導體的能帶關係可應用於抑制雷射共振腔的自發性輻射【85-87】。圖2-12說明當直接能隙半導體(如GaN)內的電子受到外界能量的激發因而躍遷至傳導帶後，將有許多電子會自發性的掉回價帶並放出一光子。而此光子的方向與相位的不規律性，因此造成於雷射光的輸出強度的損耗與品質劣化。若能以光子晶體作為雷射共振腔則自發性輻射的光子因無法傳遞出共振腔，而使電子存在於導帶的機率增加將有助於雷射光的產生。圖2-12中左邊為一半導體雷射的能帶結構示意圖，假設當電子由導帶掉回價帶中與一電洞複合產生一光子時，並往共振腔的光子晶體傳遞。若此光子的頻率落入光子晶體的能隙內則此光子

將無法通過光子晶體。相對的由上述之機制中，透過當光子晶體能隙的概念將可大幅度誘發半導體內電子電洞的結合，因而設計出高效率之發光二極體。

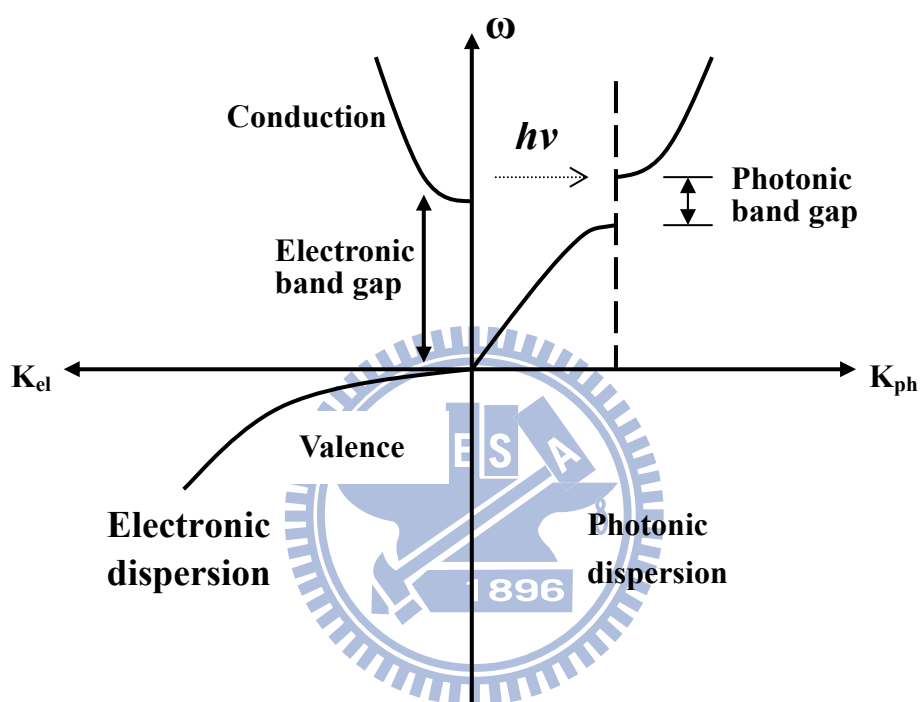


圖 2-12 光子能隙抑制半導體中的電子電洞自發性輻射之概要圖【88】。

第三章 實驗步驟與方法

本論文研究將使用無乳化法製備 PS 膠體球；因所合成的膠體球具有單一分散的特性，是故所調配的懸浮液有著良好之懸浮性，最後再以電泳方法製作長程有序排列之膠體晶體結構。

此研究將分別以六層面探討，(1) PS 膠體球的製備。(2)研究利用電泳於相對電極幾何形貌的改變與電場強度所產生披覆層之自我組裝行為，進而探討製作膠體晶體的可能性與膠體晶體品質的優劣。(3)利用所獲得的膠體晶體結構為模板，進行電鍍將 ZnO 或鎳材料鍍入模板的球間隙內，製作反蛋白石結構(Inverse Opals)。(4)研究所獲得的正蛋白石(Opal)與金屬反蛋白石(Metallic Inverse Opal)結構的光能隙關係。(5)金屬反蛋白石結構於電化學上的應用。(6)ZnO 反蛋白石結構特有的蜂窩狀組織結構，對 ZnO 材料的 UV emission 影響及其內部缺陷探討。(7)最後是正蛋白石結構結合反蛋白石結構所形成的複合透鏡於發光二極體(Light Emitting Diodes)上的應用。圖 3-1 則為合成 PS 膠體球之裝置示意圖與圖 3-2 表示合成 PS 膠體球之實驗流程圖。

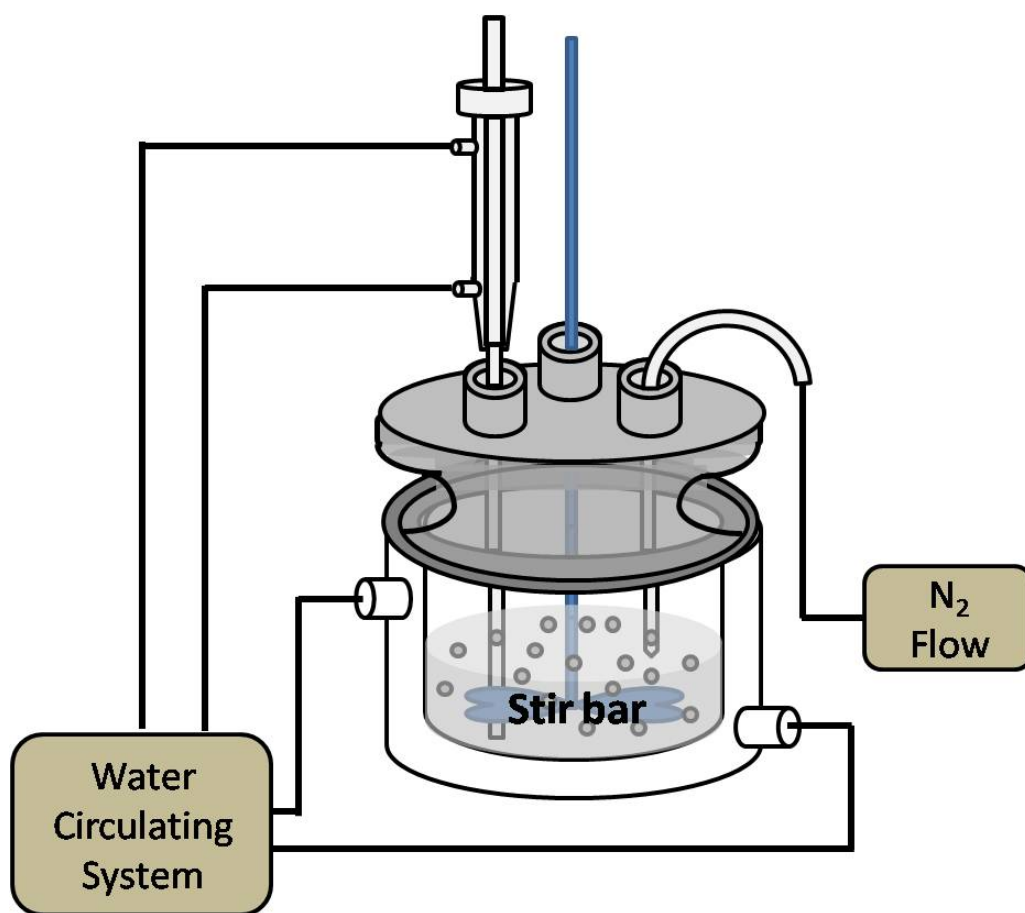


圖 3-1 合成單一粒徑與分散特性之 PS 膠體球的裝置示意圖。

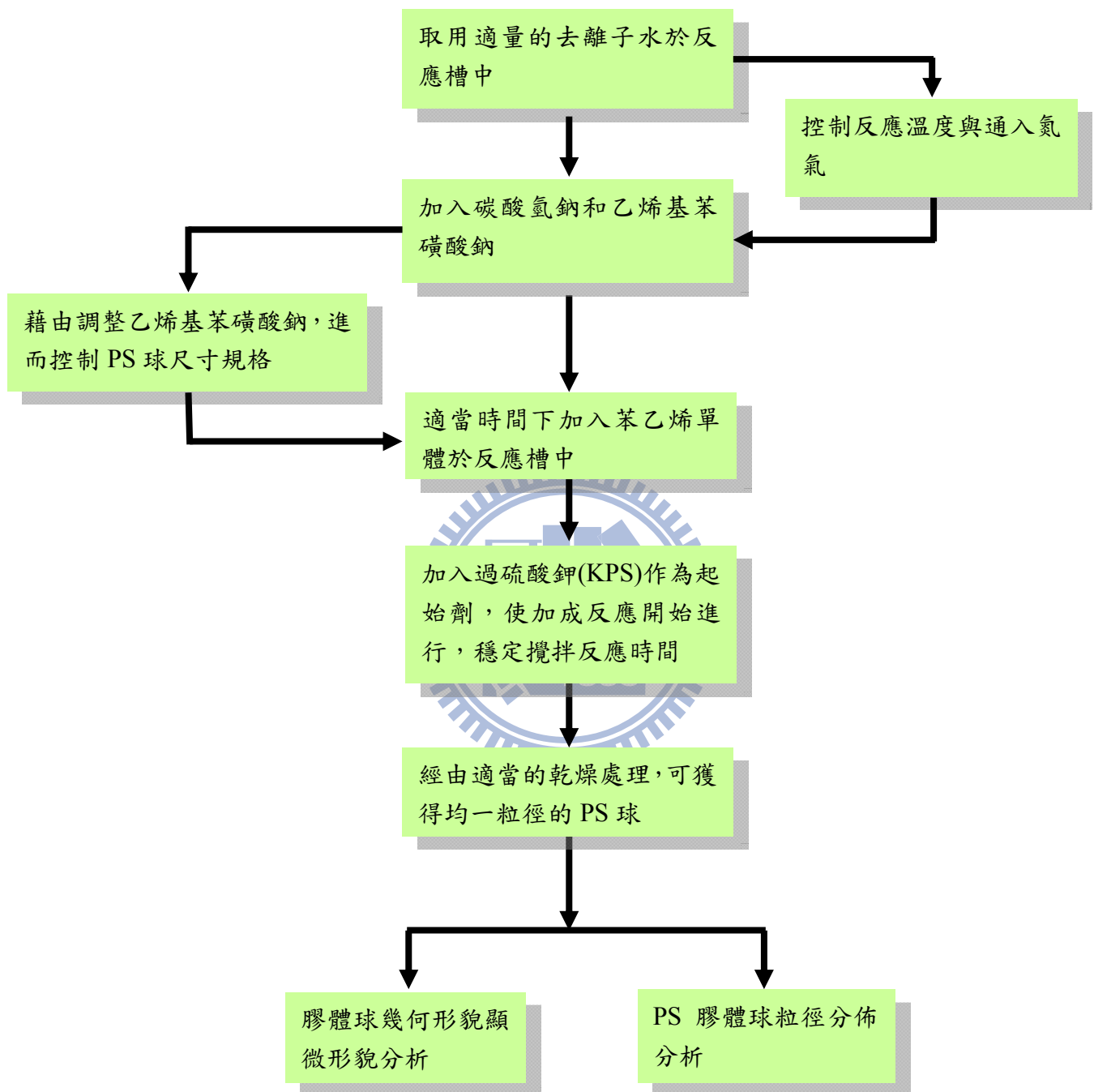


圖 3-2 單一粒徑與分散特性之 PS 膠體球合成實驗流程圖。

3-1 製作電泳懸浮液

利用上述合成之膠體球，經乾燥處理後將膠體球粉秤取適當重量加入 EtOH 溶液中調配成所需濃度之電泳懸浮液。並在 pH 量測儀監控下藉由 NH_4OH 與 HNO_3 的使用，進一步的調控電泳懸浮液之 pH 值；將調配好之電泳懸浮液於 Zeta 電位測量儀下，觀察在不同 pH 值條件的電泳懸浮液其 Zeta 電位變化。

3-2 電泳製程參數的控制

電泳自組裝層優劣除了受到電泳懸浮液特性影響之外，其它如電場大小、懸浮液溫度、膠體粒子表面電位大小等相關的電泳製程參數亦扮演著影響自組裝品質優劣的重要角色。本論文研究中將取用小面積的工作電極及大面積之相對電極，並且在定電壓模式下對膠體球自我組裝行為的觀察與探討。圖 3-3 為電泳披覆自組裝膠體晶體之實驗流程。

3-3 反蛋白石結構製作及其電化學應用

於電泳自組裝膠體晶體後，進一步的利用所獲得的膠體晶體為模板，進行電鍍沉積將 ZnO 或 Ni 材料鍍入模板的球間隙內。並藉由化學移除或是燒結方式，將作為模板的膠體晶體移除即可獲得 ZnO 或 Ni 的反蛋白石結構。最後將實驗所獲取的金屬反蛋白石結構進行光學分析與電化學方面應用，探討金屬反蛋白石結構之光子晶體於光學與電化學等方面

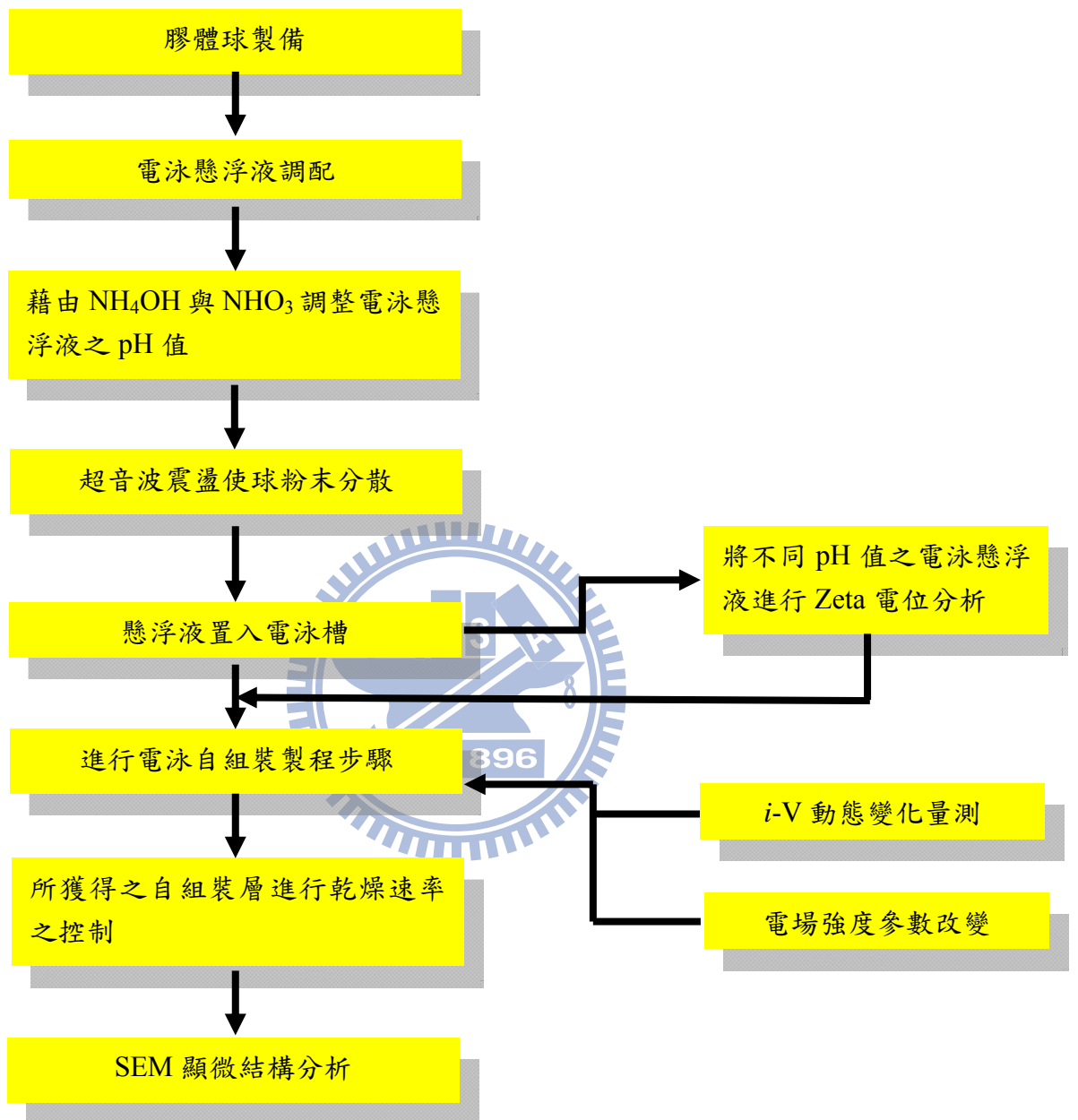


圖 3-3 以電泳自組裝製作膠體晶體之實驗流程。

的效能表現能力。ZnO 反蛋白石結構則觀察其長時間熱處理對其 UV 放射與氧逸散的影響探討。進一步的將此一正蛋白石結構與 ZnO 反蛋白石結構所形成的複合透鏡應用至發光二極體上，探討光子的光萃取效能表現。圖 3-4 為本論文研究整體的實驗流程架構圖。圖 3-5 則顯示本論文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。

3-4 性質量測與分析

1. pH 值量測儀

調配懸浮液的酸鹼值檢測儀是利用 Hach SENSION 4 進行檢測分析。

2. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)

利用 SEM 觀察與分析膠體球及結構的表面形貌。儀器型號為 JEOL-JSM-6700。

3. 紫外-可見光-紅外光吸收光譜儀 (UV-Vis-FTIR Spectrometer)

膠體晶體及金屬光子晶體將藉由 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer (Hyperion 2000, Bruker) 分析其光子能隙波段。

4. 表面電位及粒徑分析儀 (Zeta Potential & Particle Size Analyzer)

本論文研究中所使用的膠體表面電位及膠體粒徑分析儀是由 Malvern Zetasizer Nano Zs 與 Beckman Coulter 型號 Delsa Nano C 進行檢測分析之。

5. 電源供應器 (Power Supply)

本論文研究中電泳製作膠體晶體及電鍍製作反結構鍍層，所使用的電源供應器有 Keithley 2400 與 BaSyTec。

6. 電化學分析儀 (Potentiostat)

電化學測量所使用的儀器為傑翰 Jiechan 5600。

7. XRD 繞射分析 (High Resolution X-Ray Diffractometer; HRXRD)

利用膠體晶體為模板，由電鍍方式所獲得的反蛋白石結構材料，其材料的結晶與晶格面之分析是使用儀器型號為 XRD Siemens D5000 Cu K_α X-ray ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)。

8. 光激發光光譜儀 (Photoluminescence Spectrometer)

光激發光光譜儀以 Kimmon IK Series He-Cd Laser (325 nm) 進行複合透鏡結構之光萃取效率分析。

9. 拉曼分析 (Micro-Raman Analyzer)

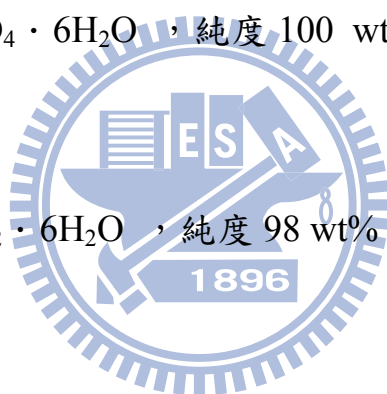
微米拉曼分析儀其型號為 LabRAM HR 800，並使用 Ar laser (514 nm) 進行 ZnO 鍍層分析。

10. XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

X-Ray photoelectron spectroscopy 是以 Thermo Microlab 350 (X-Ray 使用 MgK_α) 進行偵測 ZnO 鍍層缺陷分析。

3-5 實驗使用之藥品

1. 藥品: 乙醇 Ethanol , 純度 99.5 wt% , 廠商 Sigma-alorich , 型號 32221 。
2. 藥品: Tetraethoxysilane (TEOS) , 純度 95 wt% , 廠商 SHOWA , 型號 0521-4360 。
3. 藥品: 氨水 NH_4OH , 濃度 28 wt% , 廠商 SHOWA , 型號 0128-3150 。
4. 藥品: 硝酸 HNO_3 , 濃度 65 wt% , 廠商 Fluka , 型號 84380 。
5. 藥品: 硫酸鈉 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 純度 100 wt% , 廠商 J.T.Baker , 型號 2808-01 。
6. 藥品: 氯化鈉 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 純度 98 wt% , 廠商 Riedel-deHaën , 型號 31462 。
7. 藥品: 硼酸 H_3BO_3 , 純度 99.95 wt% , 廠商 SHOWA , 型號 0214-5150 。
8. 藥品: 硝酸鋅 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 純度 99.7 wt% , 廠商 J.T.Baker , 型號 4344-01 。
9. 藥品: 中性氧化鋁粉 Al_2O_3 (Aluminiumoxid) , 廠商 Macherey-Nagel , 型號 815020.1 , particle size 70-230 mesh 。
10. 藥品: 苯乙烯 $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ (Styrene) , 純度 99.6 wt% , 廠商 Sigma-Aldrich , 型號 202-851-5 。



11. 藥品: 過硫酸鉀 $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate) , 純度:99.4 wt% , 廠商 J.T-Baker , 型號 3238-01 。

12. 藥品: 乙烯基苯磺酸鈉 (4-vinylbenzene sulfonic acid sodium salt hydrate) , 純度: 90 wt% , 廠商 Alfa Aesar , 型號:2695-37-6 。



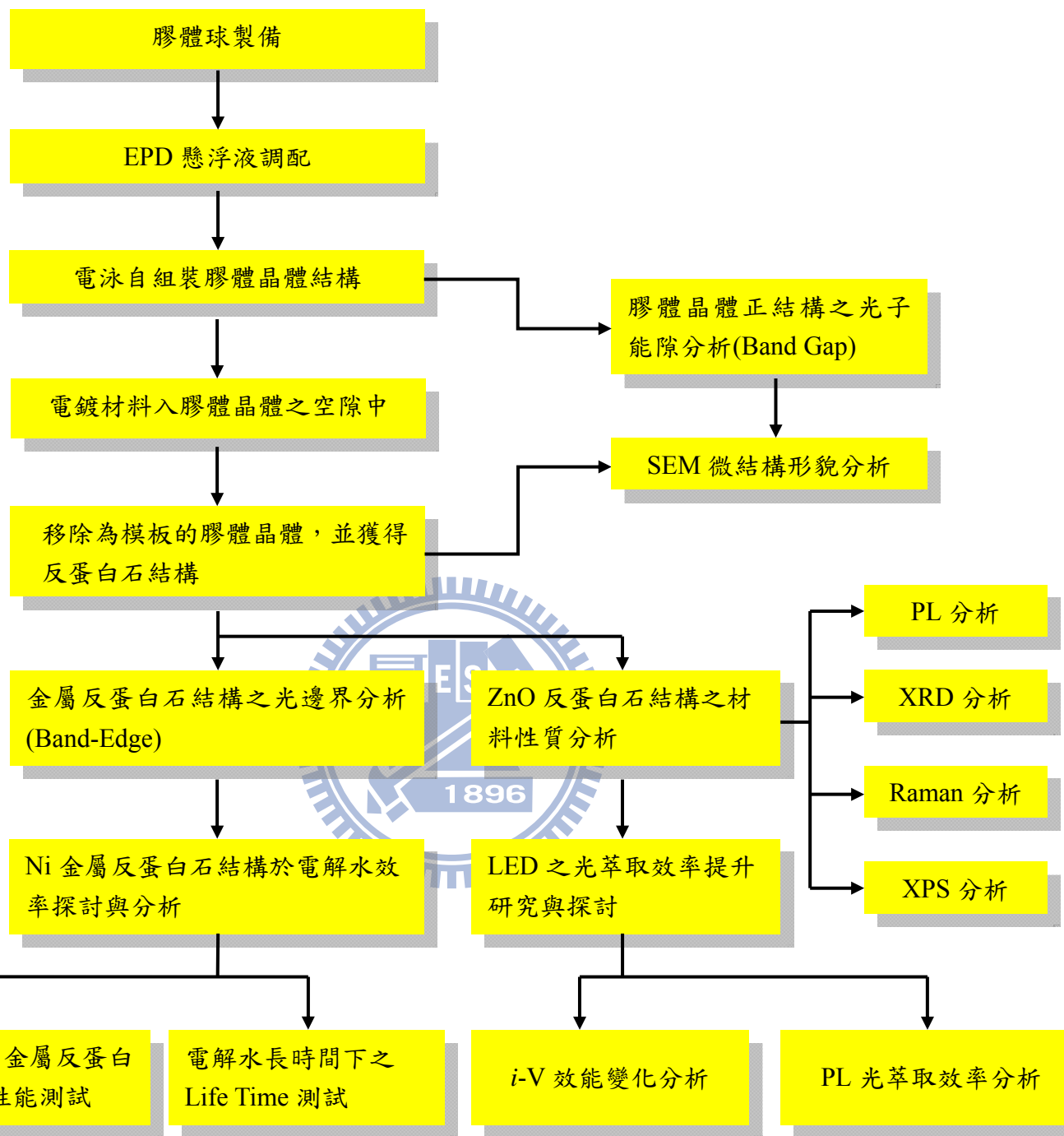


圖 3-4 利用膠體晶體為模板製作反蛋白石結構及其應用之實驗流程圖。

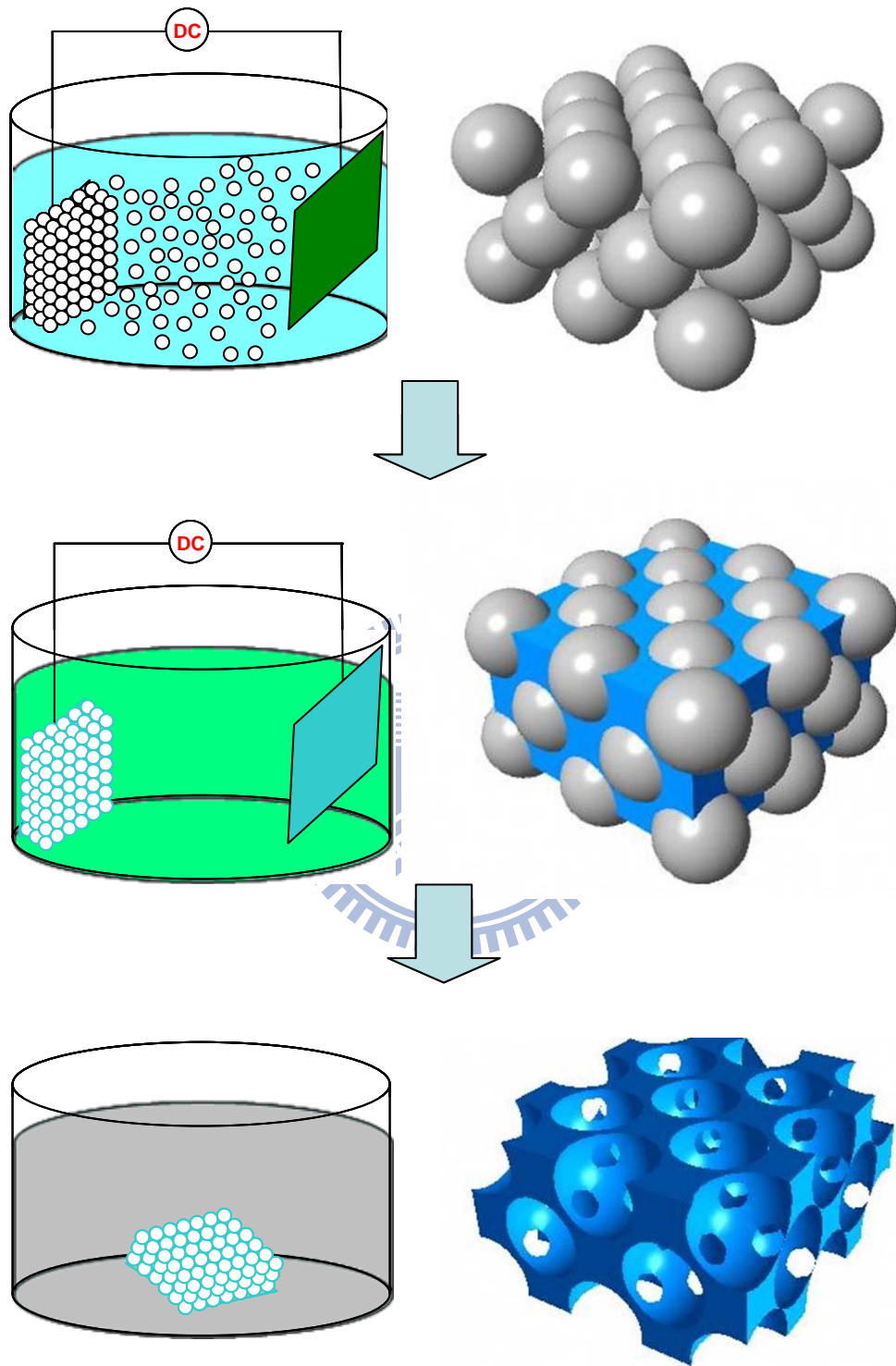


圖 3-5 本研究由電泳自組裝膠體晶體至獲得反蛋白石結構之示意圖。

第四章 電泳自組裝膠體晶體

4-1 前言

以自組裝(Self-Assembly 或稱 Self-Organization)方式製作膠體晶體(Colloidal Crystals 或稱光子晶體 Photonic Crystals)，其概念為懸浮於(非)水系之膠體球因膠體球彼此之間電雙層的交互影響形成具有單一分散特性的膠體(Monodispersed Colloidal)懸浮液(Suspension)，再藉由外加作用力如電泳法(Electrophoresis)【61-67】、重力沈降(Gravitational Sedimentation)【18,46-51】以及溶液蒸發法(Solvent Evaporation)【52-58】等方式，對膠體球產生最密堆積排列結構。

目前製作 3D 結構之膠體晶體主流製程為重力沉降法與溶液蒸發法。然而重力沉降法其製備膠體晶體的時間過於冗長，而溶液蒸發其自組裝層易形成可目觀的波浪狀條紋造成鍍層厚度控制不易。然而電泳法自組裝膠體晶體，其製程時間可在十幾分鐘內結束，同時可獲得一均勻且厚度可控制的最密堆積層。故電泳自組裝法相較於重力沉降法與溶液蒸發法，不失為一速率快速、自組裝品質佳、厚度可控制性的製程技術。

如第二章所提起利用電泳法製作膠體粒子之規則排列結構，一般可分為兩種，一為以電極之間的微小距離以及另一稱之為介電泳(Dielectrophoresis)。在電泳自組裝的文獻中幾乎以水系之電泳懸浮液為

主。然而水系電泳懸浮液在施加直流電壓 ($> 2\text{ V}$) 的情況下，最擔心的是發生電解水反應(Water Electrolysis)。因電解水反應會使兩邊的電極表面分別產生氧氣與氫氣，而嚴重的破壞自組裝結構層。為了以電泳的方式進行最密堆積結構層的製作，又需避開電解水現象的發生，因此一般皆以兩電極板非常接近的極小間距電泳來進行電泳自組裝的研究。但進一步的以實用性的觀點來探討可以發現，兩電極板之距離極為接近時，兩電極板之間將存在著毛細管作用力對膠體粒子的影響，因此當要取出自組裝層時必須等待試片充分的乾燥。但如乾燥速率太快時則無法形成自組裝層。如乾燥未完全時，則在取出試片過程中容易破壞整個自組裝層結構的完整性與鍍層表面均勻度。而在介電泳的部分，雖然可以進行膠體粒子的自組裝效果，然而卻是局部面積的自組裝行為以及階段性的實驗研究，並無法得到一塊材的蛋白石晶體。因此，使用介電泳製作膠體晶體仍有很大的研究發展空間。

藉由上述極小間距電泳與介電泳製作膠體晶體所遇到的問題，本論文研究將探討與開發利用垂直式電泳法(Vertical Electrophoresis)製作膠體晶體。且選用低毛細管作用力的乙醇(Ethanol)以取代傳統以水系為主的極小間距電泳自組裝技術。並將所設計的垂直式電泳自組裝概念，衍伸於製作立體管狀之膠體晶體結構。最後將探討以垂直式電泳法所製作的膠體晶體，其光子能隙之行為。

4-2 實驗方法

SiO₂ 膠體球的合成已在先前研究中詳述【89】。PS 膠體球的製備則是以無乳化聚合方式(Emulsifier-Free Emulsion Polymerization)合成之。其步驟簡述如下：反應槽中的去離子水透過氮氣與反應溫度(65 °C)的嚴格控制，並加入所需劑量的碳酸氫鈉和乙烯基苯磺酸鈉(4-Vinylbenzene Sulfonic Acid Sodium Salt Hydrate)至反應槽中。經過適當的攪拌時間後，接著加入適切劑量的苯乙烯單體(Styrene)，透過起始劑過硫酸鉀(Potassium Persulfate; KPS)的加入，其無乳化聚合加成反應將開始進行，經過 18 小時穩定攪拌便可得均勻粒徑的 PS 膠體粒子。實驗過程中可藉由加入不同劑量的乙烯基苯磺酸鈉，進而控制 PS 膠體球的粒徑大小。

將上述所獲得的 SiO₂ 或 PS 膠體球以乙醇做溶劑調配形成單一分散的電泳懸浮液，並以 NH₄OH 與 HNO₃ 為電泳懸浮液之 pH 調整劑，並利用 Zeta 電位儀量測可觀察在不同 pH 值條件其電泳懸浮液的 Zeta 電位變化。最後，利用電泳方式進行單一粒徑粒子的自組裝探討以期製備高品質的 3D 膠體晶體結構；藉由先前的研究成果【89】將再設計新概念的垂直式電泳披覆裝置，以詳加觀察大尺寸的相對電極對小尺寸的試片電極板之電泳自組裝效果，並且由此概念再衍生於立體管狀膠體晶體的製作探討；最後以 FESEM 觀察膠體晶體之表面與剖面形貌結構，並藉由 UV-Vis-FTIR Spectrum 分析光能隙波段。

4-3 結果與討論

以下各節將詳加討論合成 PS 膠體球、電泳懸浮液的調配、膠體粒子表面電位的控制、電泳裝置對自組裝行為之實驗所獲得的現象與結果。最後再將上述所獲得的研究成果，延伸於立體幾何結構之管狀膠體晶體製作。

本論文研究以無乳化聚合方式合成PS(Polystyrene)膠體球，傳統的乳化聚合系統和典型的無乳化劑乳化聚合系統【90-92】之比較如表4-1所示。傳統的乳化聚合系統是以苯乙烯(Styrene)為單體，過硫酸鉀(Potassium Persulfate, KPS)為起始劑，十二烷基硫酸鈉(Sodium Lauryl Sulfate)為乳化劑，並在水中加熱攪拌進行反應。傳統型乳化聚合反應的特點是合成反應很快但粒子大小不均一。而典型的無乳化聚合系統同樣以苯乙烯為單體，過硫酸鉀為起始劑，不同處在於不加乳化劑，並在水中加熱攪拌進行反應。由於無乳化聚合系統缺乏乳化劑的保護，所以其合成溶液系統的穩定性會比傳統型乳化聚合差。因此一般都會加入少量的親水性共單體，藉由引進適當的官能基至粒子表面以增加粒子的穩定性。又無乳化聚合系統的優點為粒子的粒徑分佈範圍較傳統的乳化聚合系統集中。

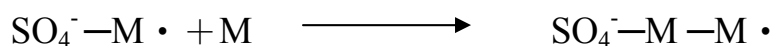
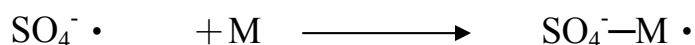
PS 粒子的無乳化聚合法的反應機制如下：

起始反應(Initiation):



過硫酸鉀(KPS)遇熱便會造成 O—O 鍵的斷裂分解成硫酸根自由基。

連鎖反應(Propagation):



硫酸根自由基和單體苯乙烯反應，形成硫酸鹽化自由基並進行一系列的連鎖反應(Chain Propagation)。

終止反應(Termination):



若硫酸鹽化自由基碰撞到苯乙烯單體會進行 propagation 反應，但若硫酸鹽化自由基和苯乙烯鍊或硫酸根自由基碰撞則為終止反應。

無乳化系統中藉由加入親水性共單體，可引進適當的官能基至粒子表面並增加乳液粒子的穩定性。此時的乙烯基苯磺酸鈉共單體提供了更多的硫酸根基團，在更多的負電荷狀況下將增加溶液中粒子的分散性並使溶液更穩定。且添加乙烯基苯磺酸鈉作為共單體可增加成核點(Nucleation Site)，在苯乙烯單體用量固定的狀態下會使 PS 膠體球的粒徑變小。本論文研究中即固定其他反應條件，只藉著改變乙烯基苯磺酸鈉共單體的量來控制 PS 膠體球的尺寸。表 4-2 與圖 4-1 為本實驗所獲得之 PS 膠體球的粒徑數據與 SEM 形貌。

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】。

項目	傳統的乳化聚合		無乳化劑聚合		
	有	無	非離子型	陰離子型	陽離子型
乳化劑	有	無	非離子型	陰離子型	陽離子型
共單體	無	無	非離子型	陰離子型	陽離子型
90%轉換效率所需的反應合成時間	快, 0.5~4hr	長 4~10hr	長 4~10hr	快 0.5~4hr	中等 1~8hr
粒子粒徑(μm)	0.01~0.05	0.1~0.9	0.1~0.9	0.01~0.05	0.2~0.6
粒徑分佈	不均一	均一	均一	均一	—
乳液穩定性	差	稍差	中等	佳	—
分子量	$10^5 \sim 10^6$	$10^4 \sim 10^5$	$10^4 \sim 10^5$	$10^5 \sim 10^6$	—

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。

編號	合成條件						
	DI water (mL)	溫度 (°C)	NaHCO ₃ (g)	KPS (g)	乙烯基苯磺酸鈉 (mL)	Styrene (mL)	尺寸 (nm)
1	300	65	0.3	0.3	0	40	780
2	300	65	0.3	0.3	0.008	40	647
3	300	65	0.3	0.3	0.02	40	460
4	300	65	0.3	0.3	0.03	40	400
5	300	65	0.3	0.3	0.04	40	370
6	300	65	0.3	0.3	0.05	40	330
7	300	65	0.3	0.3	1.3	40	240
8	300	65	0.3	0.3	2	40	180

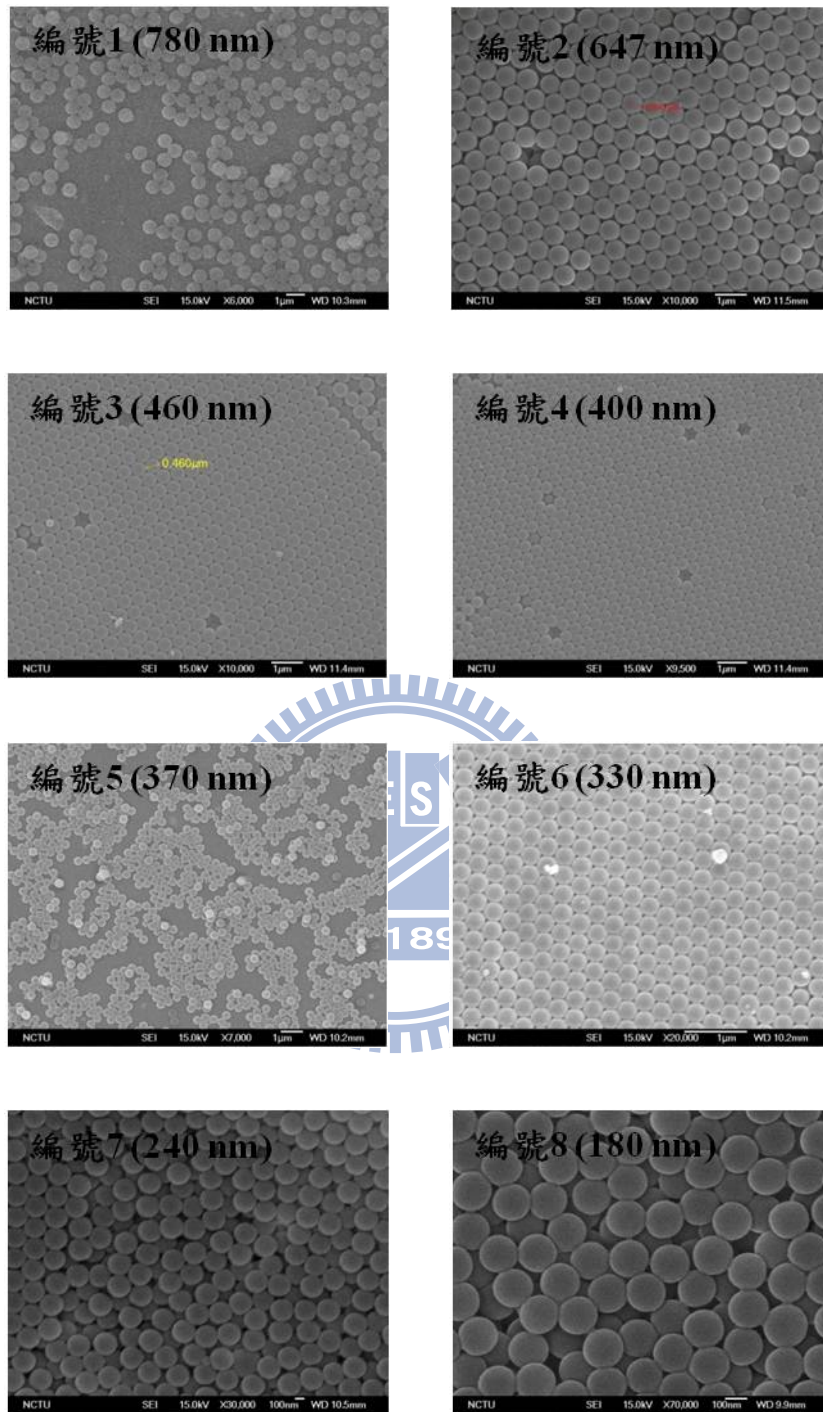


圖 4-1 藉由調控乙烯基苯磺酸鈉共單體的量，進而改變合成的 PS 膠體球之 SEM 形貌。

4-4 電泳懸浮液的調配

由 DLVO 理論指出當膠體之間彼此靠近時，表面間的電位所產生的交互作用能量，係由膠體粒子表面電雙層重疊(排斥力)以及倫敦/凡德瓦爾(吸引力)能量兩加總在一起的結果。因此， SiO_2 膠體球表面所帶的 Zeta 電位，將勢必影響電泳懸浮液穩定性的表現。

論文研究中將所獲得之乾燥的 SiO_2 或 PS 膠體球以適當的重量加入乙醇中，並調配出所需濃度之電泳懸浮液。藉由 NH_4OH 或 HNO_3 可控制電泳懸浮液的 pH 值，進而調控電泳懸浮液中 SiO_2 或 PS 膠體球的 Zeta 電位。圖 4-2 表示 SiO_2 膠體球之電泳懸浮液在不同 pH 值條件下，其 SiO_2 膠體球的 Zeta 電位走向。由 Zeta 電位測量儀的分析結果得知 SiO_2 膠體球之電泳懸浮液，其等電位點(IEP) 約在 pH ~ 4 的條件下，此電泳懸浮液 pH 值由低往高即酸至鹼的變動下， SiO_2 膠體球之 Zeta 電位也隨著上升。當 pH 值 > 6 且 < 9 時 SiO_2 膠體球的 Zeta 電位急速增加。而在 pH 值 > 9 時，Zeta 電位增加量明顯減緩。

一個理想的電泳製程除依賴於膠體粒子懸浮性優良的懸浮液，同時亦影響後續自組裝膠體粒子的堆積排列行為，而懸浮液中的膠體粒子之分散情形將取決於其表面帶電荷之構造與粒子表面吸附離子的種類，若膠體粒子之間的團聚現象過於嚴重，則將會導致鍍層發生亂序堆疊的結

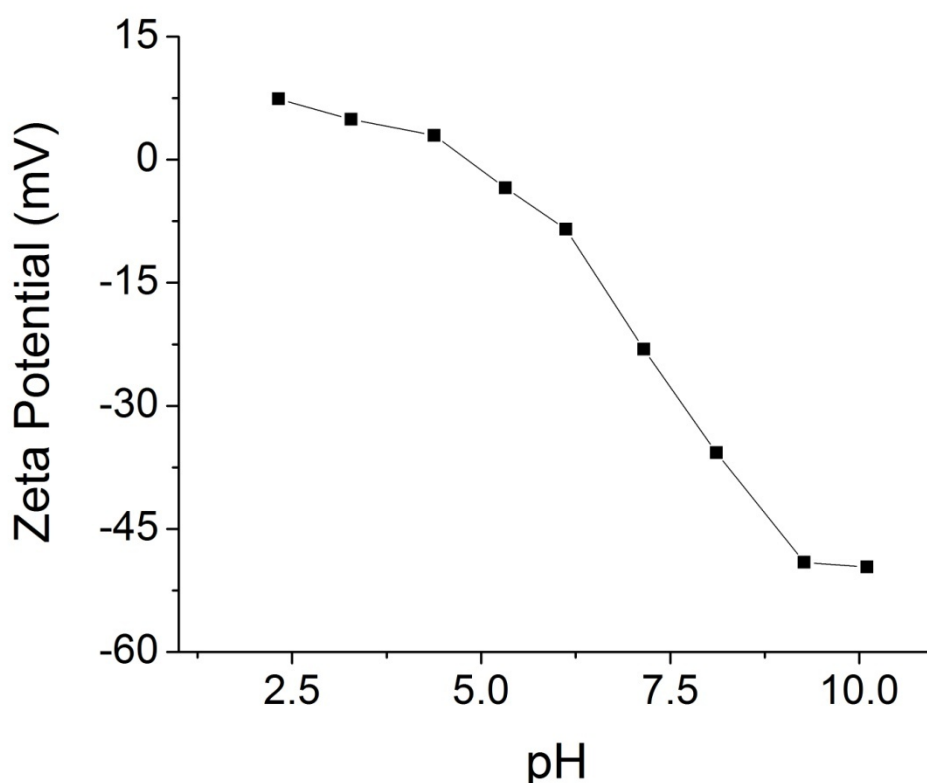


圖 4-2 SiO₂ 膠體球之懸浮液(1 g/100 mL)於不同 pH 值下之 Zeta 電位。

果。Tang 於文獻【93】中詳細的描述，電泳懸浮液內的膠體粒子，因懸浮液 pH 值的改變將使膠體粒子表面之間有過多的 OH⁻ 或 H⁺，使膠體粒子彼此之間產生靜電吸引或排斥，進而造成粒子間的團聚或分散行為。由於 SiO₂ 膠體球之電泳懸浮液，其 pH 值的調整是藉由 HNO₃ 與 NH₄OH 進行改質，因此電泳懸浮液之 SiO₂ 膠體球表面所帶電荷屬於離子吸附作用 (Ionic Adsorption)。可藉由 Zeta 電位量測結果發現，所配製的 SiO₂ 膠體球之電泳懸浮液在不同 pH 值條件下，所獲得的結果呈現負電位情況。然而，膠體粒子表面吸附電荷的作用受到兩個因素的影響，(1)即為

離子水合(Hydration)能力的大小以及(2)吸附離子的種類。由文獻【79,80,94】指出，水合能力強的離子會停留在溶液中，而水合能力弱的離子將會被吸附在固體表面。因為陽離子的水合能力比陰離子強，所以一般而言膠體粒子的表面帶負電荷的可能性大於帶正電行為。

隨著 SiO_2 膠體球表面所吸附的 OH^- 量越多時，膠體粒子表面的電雙層結構其剪應力平面(圖如 2-8 所示)將往擴散層方向移動，意即造成電雙層厚度增加，也因此當 SiO_2 膠體球表面吸附 OH^- 量增加的同時，Zeta 電位的絕對值也隨之變高。PS 膠體球之電泳懸浮液的製備如同 SiO_2 膠體球之敘述，且其電泳懸浮液現象與 SiO_2 膠體球之電泳懸浮液雷同。圖 4-3 指示出 PS 膠體球之電泳懸浮液於不同 pH 值環境下的 Zeta 電位數值趨勢。

Zeta 電位不僅僅影響電泳懸浮液中粒子於液體中的穩定性之優劣外，數值大的 Zeta 電位會增加電泳懸浮液中粒子的披覆速率，然而由實驗的觀察可以知道 Zeta 電位過大時以電泳法製作鍍層亦會形成多孔隙形貌的鍍層結構。利用電泳自組裝法製作膠體晶體因其結構為最密堆積排列，為了避免利用電泳法產生多孔隙形貌的鍍層結構外，亦需考慮電泳懸浮液中膠體粒子的懸浮穩定性，在一系列先前的實驗條件【89】比較與分析後，最後採用 pH~10 之單一分散 SiO_2 膠體球懸浮液進行電泳自組裝以期獲得較佳之 SiO_2 微球膠體晶體結構。

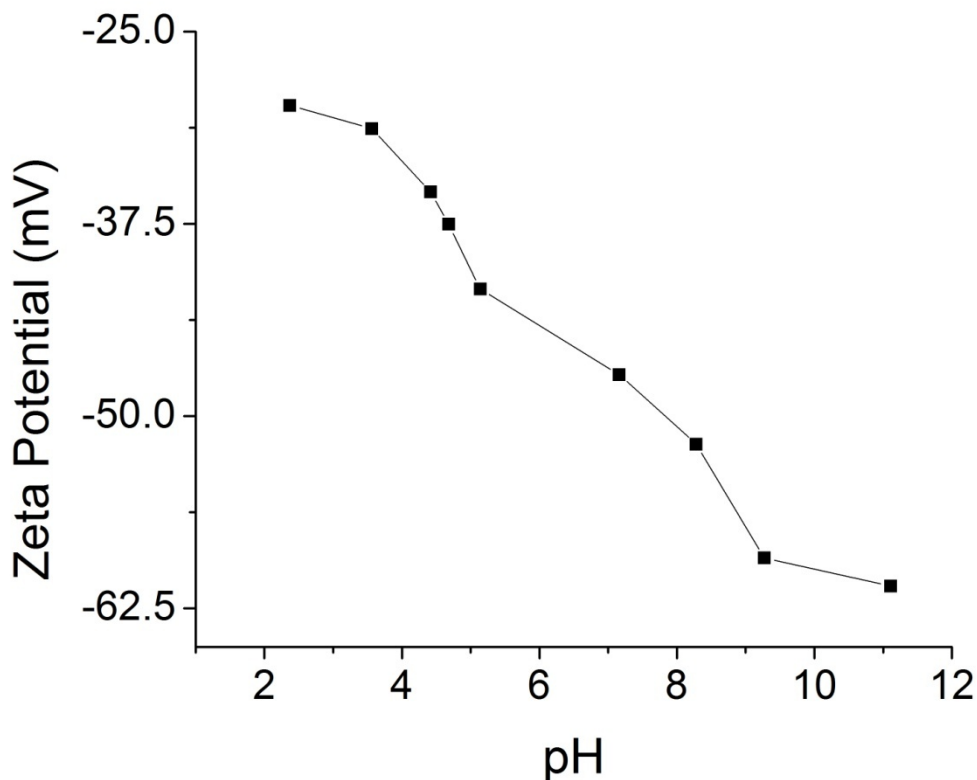


圖 4-3 不同 pH 值之 PS 膠體球電泳懸浮液(1 g / 100 mL)的 Zeta 電位。

4-5 電泳自組裝膠體晶體結構

一般而言電泳法製作陶瓷鍍膜的製程研究中，膠體粒子披覆速度的快慢與披覆層的緻密性與否及披覆層的平整性的優劣，其影響的製程參數有：電泳懸浮液溫度、電泳懸浮液濃度、外加電場大小、電極材料的選擇、懸浮液 pH 值的選用、懸浮液中膠體粒子表面所帶 Zeta 電位大小等項；而電場強度對鍍層致緻密性以及鍍層表面的平整性具有相當的影響性。

由研究結果【89】顯示一般電泳裝置(即工作電極與相對電極面積約

1:1 的情況下)所使用的電場強度越高時, SiO_2 膠體球堆積情形愈趨亂序堆疊的狀態, 其典型情況就如圖 4-4 的 SEM 顯微形貌圖像所示。因此在高電場強度條件下, 不易獲得自我組裝的膠體晶體結構; 反之, 若電場過低的情形下, 電泳自組裝鍍層卻往往形成過於鬆散的團簇(Clusters), 而難以得到理想中平整均勻的自組裝層, 如圖 4-5 所示。為克服上述一般電泳裝置所產生 SiO_2 膠體球之無規則性的堆疊現象, 因此在先前研究【89】中已設計並建立一套環式的電泳裝置以探討與克服上述膠體粒子難以產生自組裝行為的問題。有趣的是即當相對電極面積顯著的大於工作電極面積亦有自組裝的行為發生, 且隨著相對電極與工作電極之間的面積比例差異越大時, 其自組裝的行為將會更為顯著。由圖 4-6 SEM 圖像顯示出當工作電極與相對電極面積, 在面極之間的差異顯著之情況下, 所獲得的品質良好之 SiO_2 膠體晶體結構【95】。

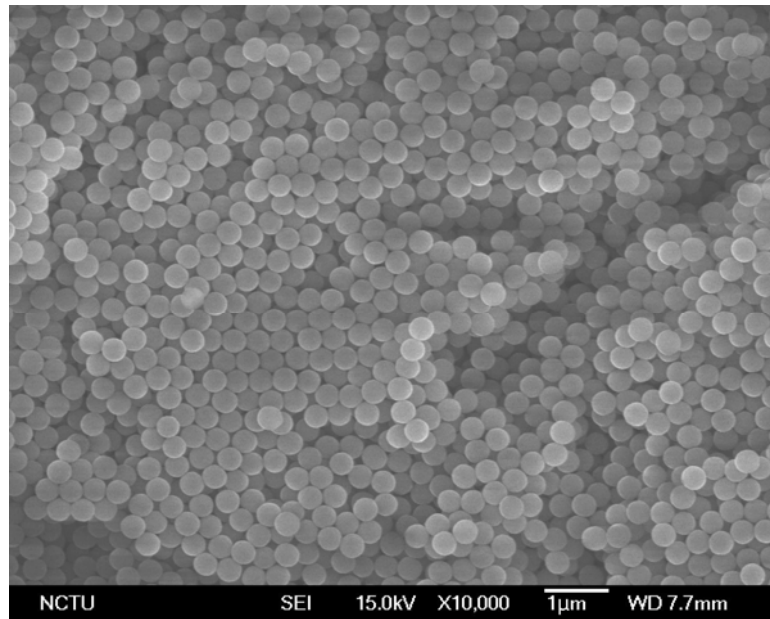


圖 4-4 在均勻高電場(100 V/cm)環境，藉由電泳方式進行 30 sec 的 SiO₂ 膠體球組裝之顯微形貌圖，其結果為亂序的堆疊情況。

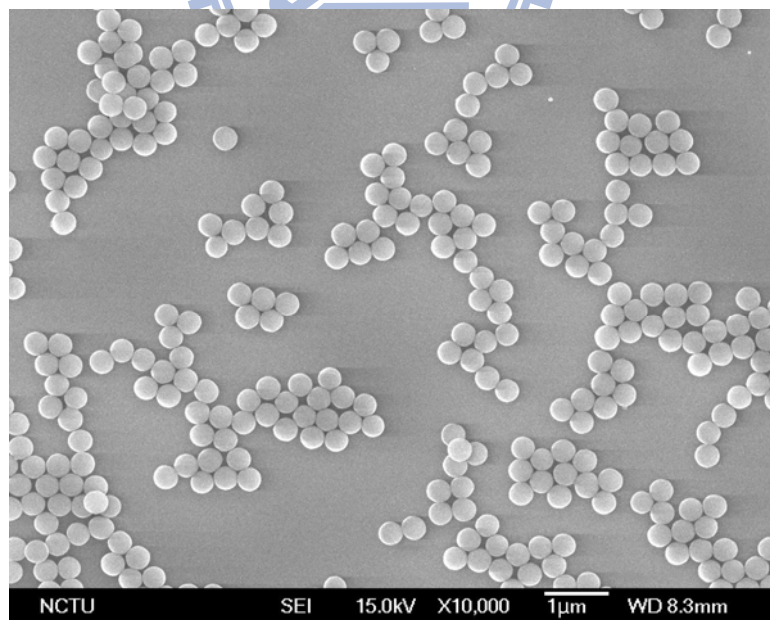


圖 4-5 在均勻低電場(5 V/cm)環境，藉由電泳方式進行 30 sec 的 SiO₂ 膠體球組裝之顯微形貌圖，其結果為小區域的自組裝情況。

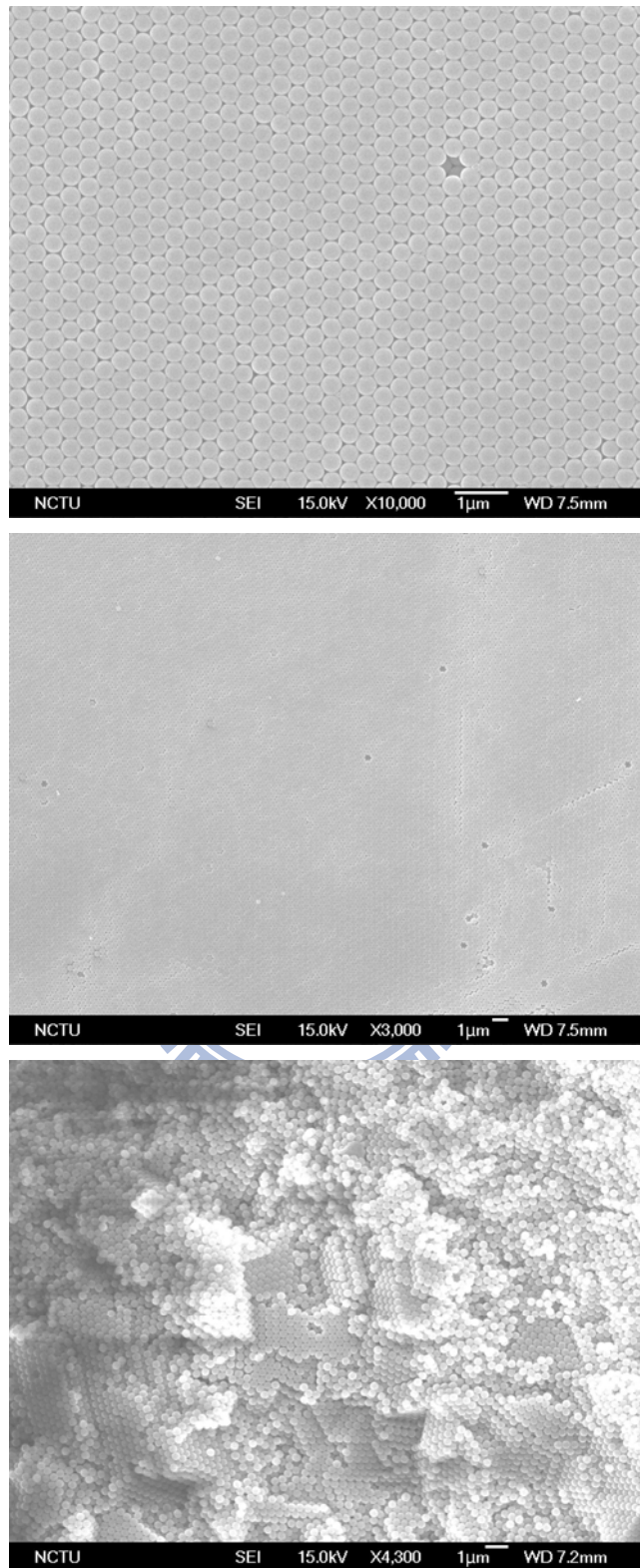


圖 4-6 利用電泳法自組裝 SiO₂ 膠體球之 SEM 形貌圖，(a)高倍率的上視圖形貌、(b)低倍率的上視圖表面形貌與(c)剖面圖形貌結構。其電泳條件非均勻電場強度 20 V/cm，電泳時間 2 hr 【95】。

在固定其他的電泳參數的條件下，單單只對電泳裝置的工作電場分佈型態做考量時，在一般工作電極與相對電極 1:1 的情況下電場強度的分佈將呈現出均勻的電場型態，其描述以圖 4-7 表示簡化之。但若將相對電極改成先前研究的幾何結構時，其電場分佈將不再是均勻電場的分佈型態而是呈現出一非均勻電場的形式，其論點概要示意如圖 4-8 與圖 4-9 所示。以同樣的概念應用於大面積的相對電極與小面積的工作電極時，亦可獲得一電場密度分佈不均勻的現象，其示意圖表示如圖 4-10。以此電泳自組裝所獲得的膠體晶體結果可延伸得到一個假設且重要實驗訊息，即非均勻電場存在於電泳過程中將會有某額外的向量電場出現，因而使粒徑均一的膠體粒子(如 SiO_2 或 PS 膠體球)更容易達到最密堆積排列情況。於 2009 年 Asmatulu 團隊【96】發表膠體粒子於 DC 與 AC 電場環境下的自組裝行為。Asmatulu 的研究中指出在 DC 電場環境下可觀察到膠體粒子會有局部小區域的自組裝行為，如圖 4-11 所示。但當 DC 電場環境中同時存在著非均勻電場，將會得到大範圍面積的最密堆積結構層，其光學顯微照片如圖 4-12 所示。並在其發表的文獻指出，會得到此大範圍的自組裝區域是因為邊界電極對膠體粒子產生的側向作用力所致。

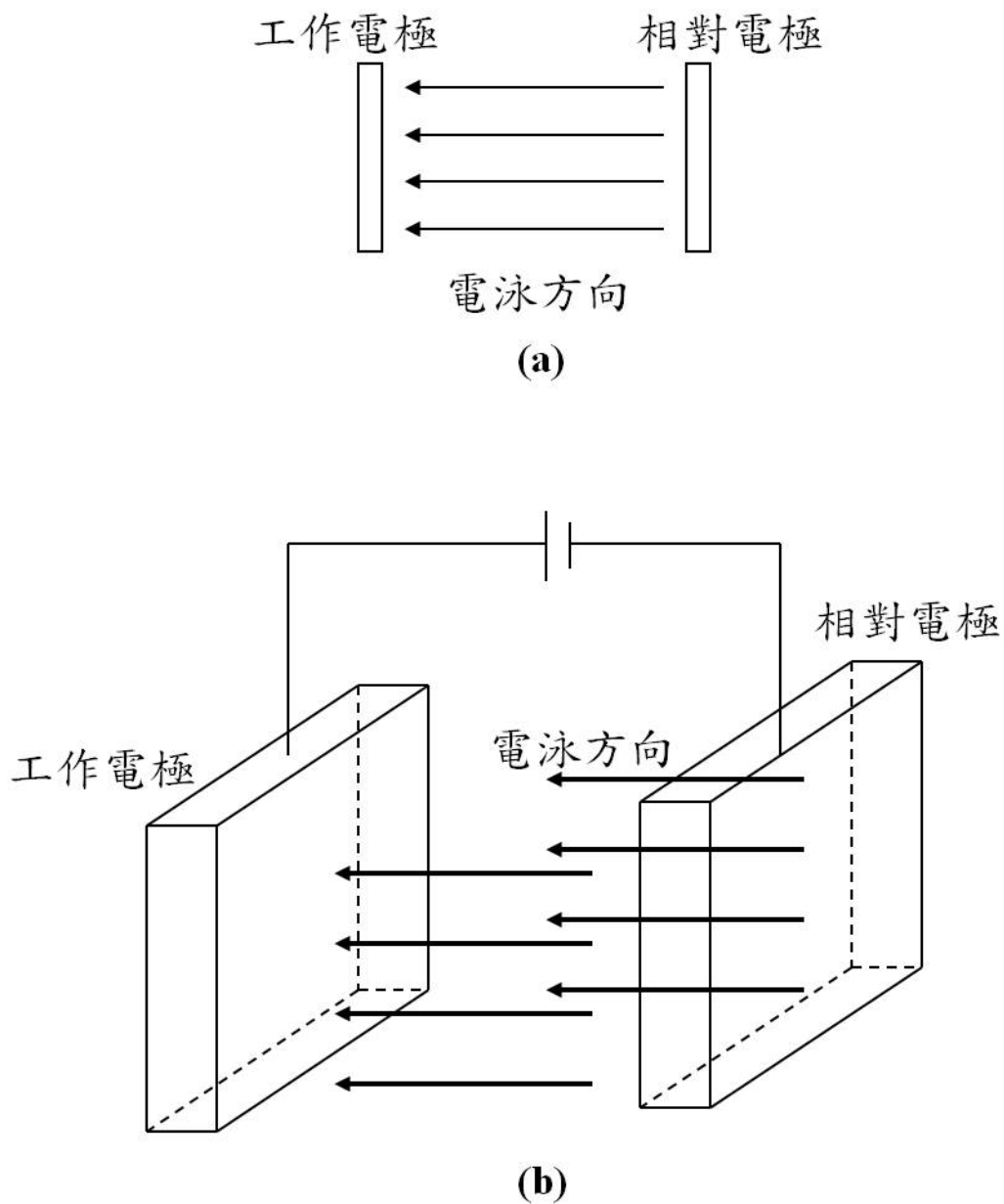


圖 4-7 均勻電場之電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。

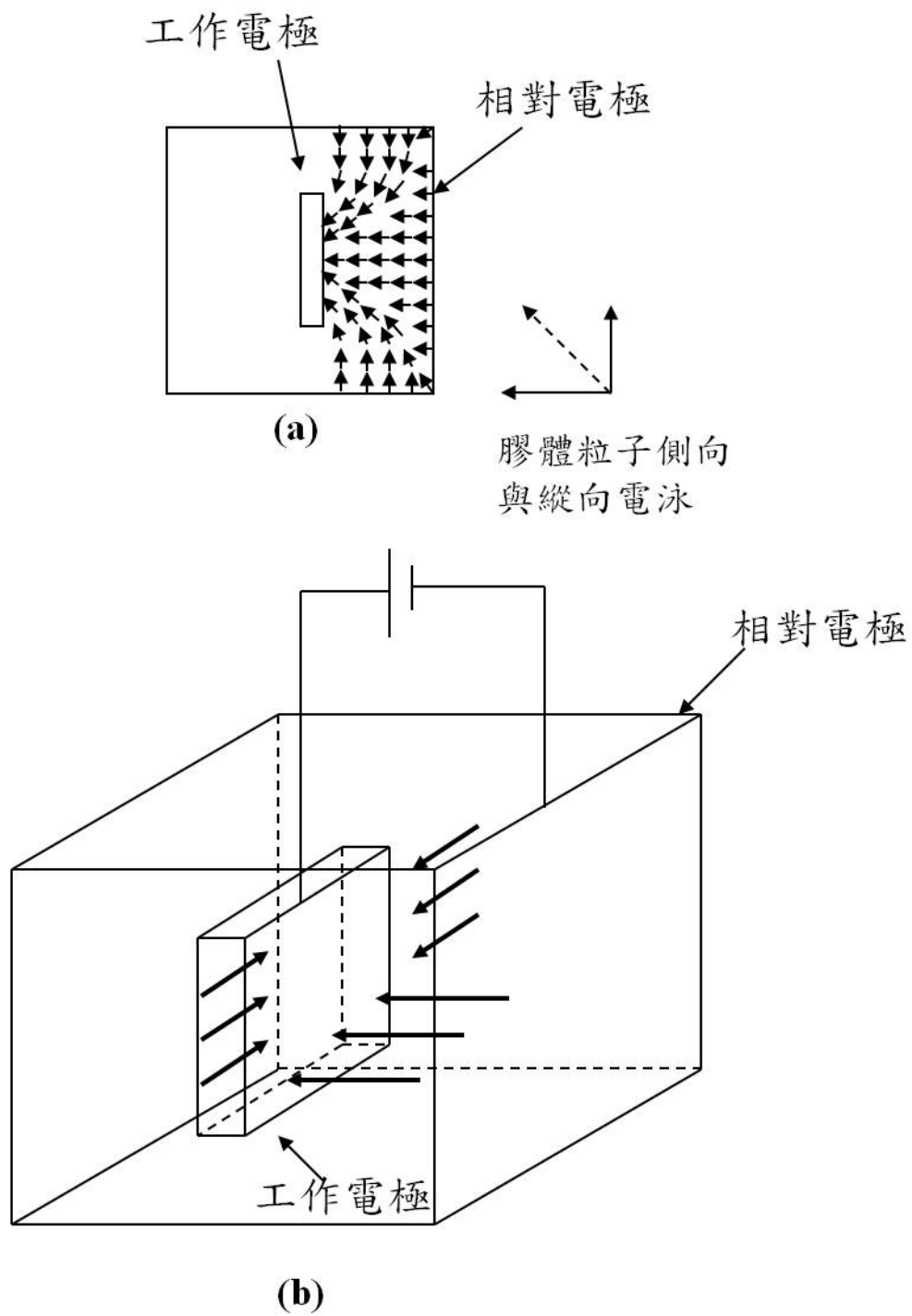


圖 4-8 非均勻電場之方盒形環式電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。

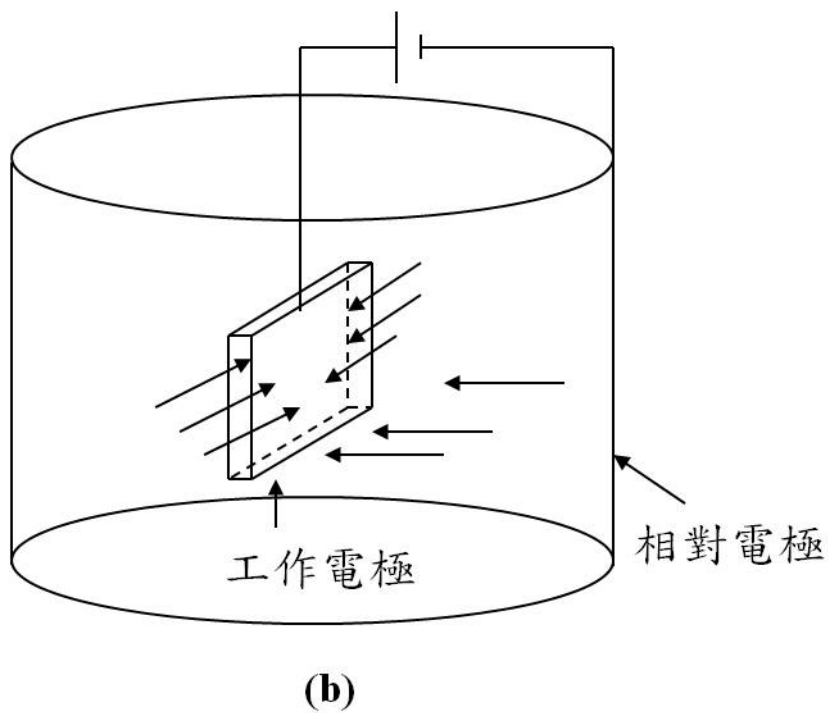
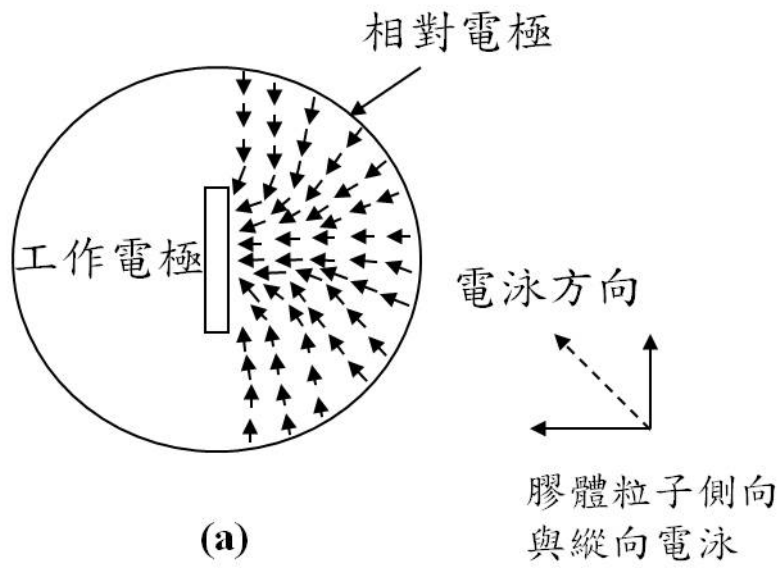


圖 4-9 非均勻電場之圓筒型環式電泳自組裝裝置示意，(a)俯視圖、(b)側視圖【89】。

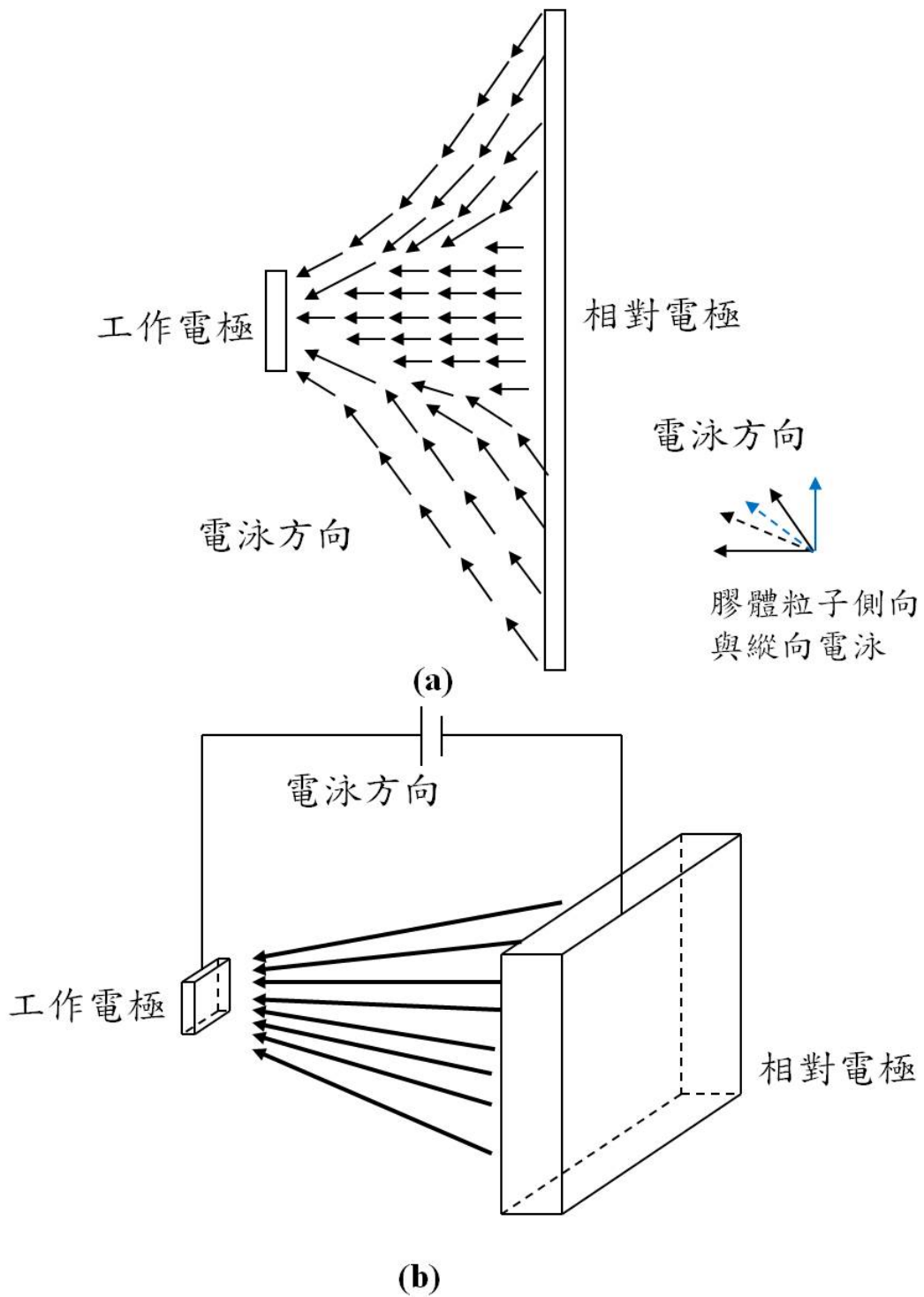


圖 4-10 應用大面積的相對電極與小面積的工作電極時，亦可獲得一電場分佈不均勻的現象及電場對膠體粒子所產生的側向作用力，其電場分佈示意圖如(a)俯視圖、(b)側視圖所示。

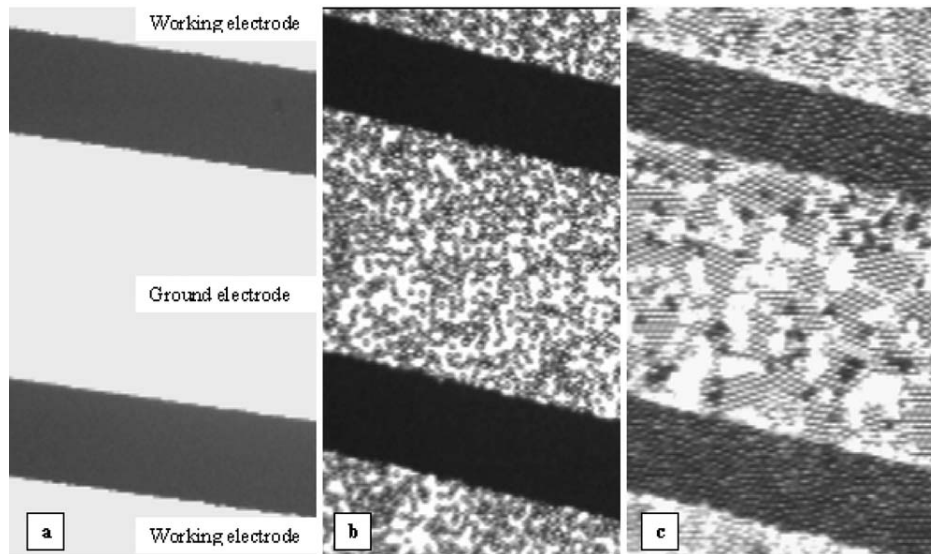


圖 4-11 在 DC 電場環境下可觀察膠體粒子的自組裝行為，(a)圖案極板、
 (b)無施加電場以及(c)通入 0.4 V 所獲得的局部自組裝效果
 【96】。

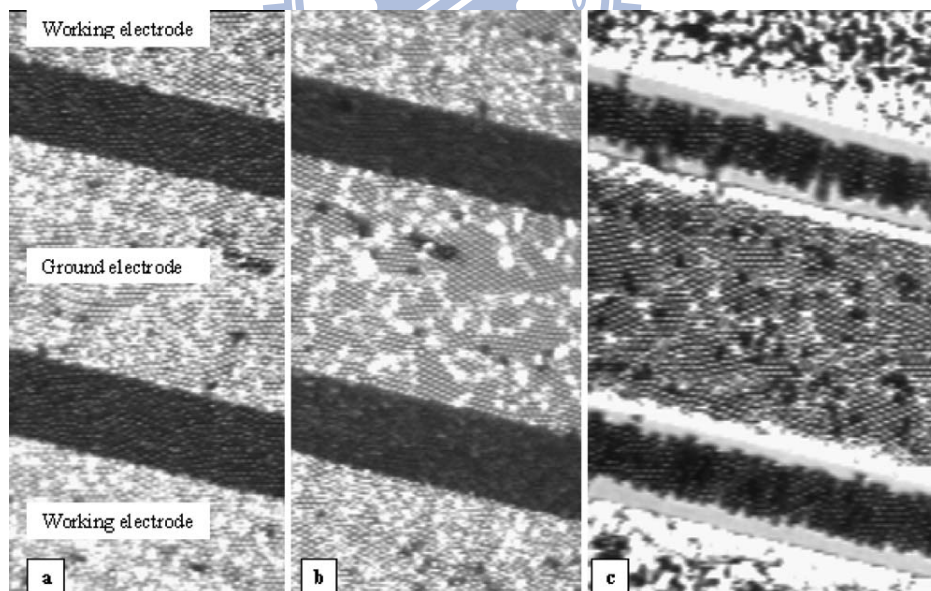


圖 4-12 (a)膠體粒子沉積於基板表面、(b) 0.4 V 的 DC 環境，膠體粒子局
 部自組裝行為，以及(c) 0.4 V 的 DC 環境中且存在著 AC 3V 1
 MHz 會得到大範圍的面積的自組裝結構【96】。

在電泳自組裝的研究之所以會有排列品質優越的膠體晶體結構，其論點建立在一假設原因，即當電泳系統中存在一非均勻電場的側向作用力時可獲得品質良好的膠體晶體。由 Trau 的研究團隊觀察【66】亦指出，藉由 DC 電場的調控使膠體粒子到達電極表面的速率比電極表面的膠體粒子之間的相互吸引速率要來得慢時，將更容易獲得高品質最密堆積排列的膠體晶體結構。因此，如何的有效控制膠體粒子間的側向移動速率，將是獲得大面積的膠體晶體之重要關鍵。而在本人的研究之假設是可由 Asmatulu 與 Trau 的實驗觀察上得到驗證。此也意味著如何設計電泳裝置所產生不同的電場分佈型態，將可達到有效的控制膠體粒子的自組裝行為與其品質的優劣。




文獻【65-67,97】中皆指出膠體粒子在電泳環境下且粒子於電極表面將會有相互吸引的作用。此雖為一般正常現象，然而此現象確違反了 DLVO 理論中，粒子間極性相同時所產生的靜電排斥之論點。膠體粒子之間的有最密堆積行為可溯及前人的研究文獻。在 Trau【66,98】的研究中指出膠體球在靠近工作電極表面時，會有電流體動力學 (Electrohydrodynamics) 的發生。意即電泳液在電場環境下電極表面的膠體粒子會干擾液體的濃度極化而形成了液體的對流現象，進一步造成表面帶相同電位的膠體粒子克服靜電排斥的影響，而使粒子之間彼此吸引與聚集。Solomentsev 與 Böhmer【65,67】則提出另外的見解，其團隊認

為球型膠體粒子在電泳過程中，因粒子靠近電極表面會產生電滲行為 (Electro-Osmosis)，因而克服靜電排斥現象產生了粒子之間相互吸引行為。而最密堆積結構具有自由能態的最低位置，是以球型膠體粒子的排列會以最密堆積所呈現。雖然已有研究觀察得到於電極表面的膠體粒子彼此之間會有互相吸引的現象，然而粒子相互吸引行為理論還在發展當中。上述電滲對粒子的影響與電流體動力學所產生的粒子之間相互吸引，為目前最為被接受的電泳膠體粒子自組裝理論。因此，當控制非均勻電場大小得宜的情況下，即對粒子有一適當側向作用力時，將會使粒子之間的電滲或電流體動力學現象有著更顯著的表現，促使膠體球更容易且更快速的進入自由能態最低位置，進而達到大面積的最密堆積之膠體晶體結構。透過上述設計的電泳裝置進行 PS 膠體球的自組裝，其結果如圖 4-13 所示 PS 膠體粒子可自組裝成品質優良的膠體晶體結構。

依循著上述之大面積的相對電極與小面積的工作電極之電泳裝置設計概念，可延伸於立體幾何結構之管狀膠體晶體的製作與探討。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)面積極大的差異下，可獲得一自組裝品質優良的管狀 PS 膠體晶體結構(如圖 4-14 所示)【99】。由此結果再次證明，在非均勻電場環境且選擇適切的電場強度時，將會得到一品質良好的最密堆積之膠體晶體結構。

4-6 膠體晶體之光學性質探討

本論文研究中將電泳自組裝所獲得的 PS 膠體晶體進行反射率光譜分析，觀察其結構對光能隙的影響。圖 4-15 表示粒徑 460 與 660 nm 的 PS 膠體晶體能隙波長範圍在 1089 nm 與 1627 nm 處產生有明顯的反射信號，由此証實利用非均勻電場之電泳自組裝技術，所製備的 PS 膠體晶體具有光子晶體獨有的光能隙特性。可藉由修正後的 Bragg 公式計算出 PS 膠體晶體的光的反射波長(λ_c)理論值，進而與光譜儀所測得之實驗結果進行比較與驗證。由於進行膠體晶體之反射光譜測試時，光的方向是以 90° 方式垂直入射到 PS 膠體晶體表面，故可將 Bragg 公式可以簡化為：


$$\lambda_c = 2n_{\text{eff}} \times d \quad (4-3)$$

其中 n_{eff} 為有效折射率， d 為最密堆積結構之平面間距。有效折射率則為：

$$n_{\text{eff}} = [n_{\text{PS}}^2 \times f + n_{\text{air}}^2 \times (1 - f)]^{1/2} \quad (4-4)$$

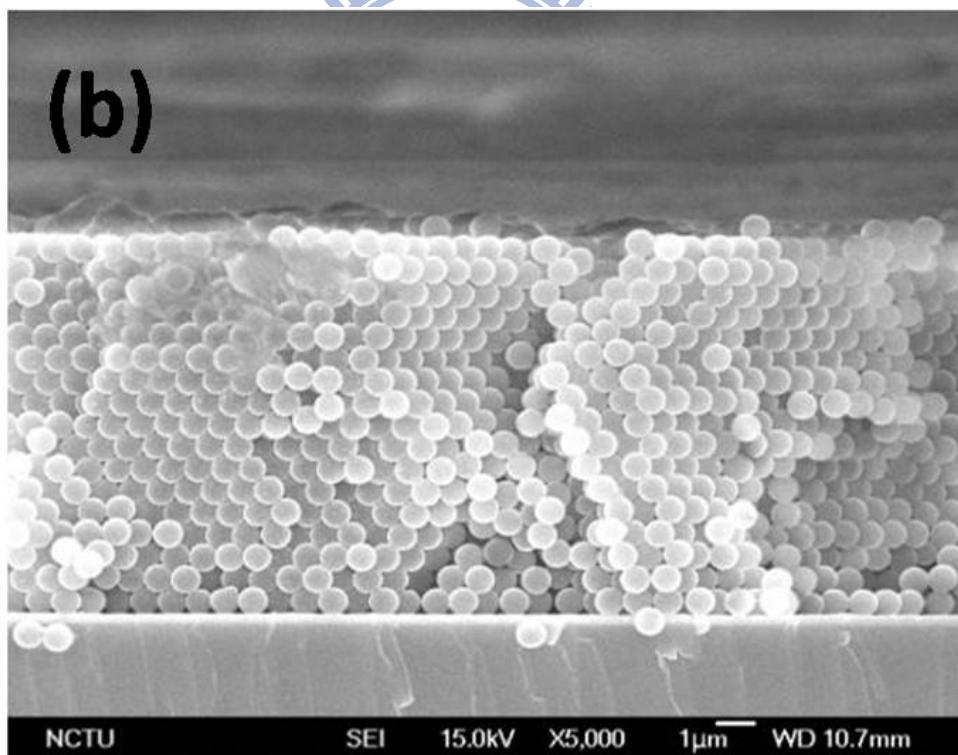
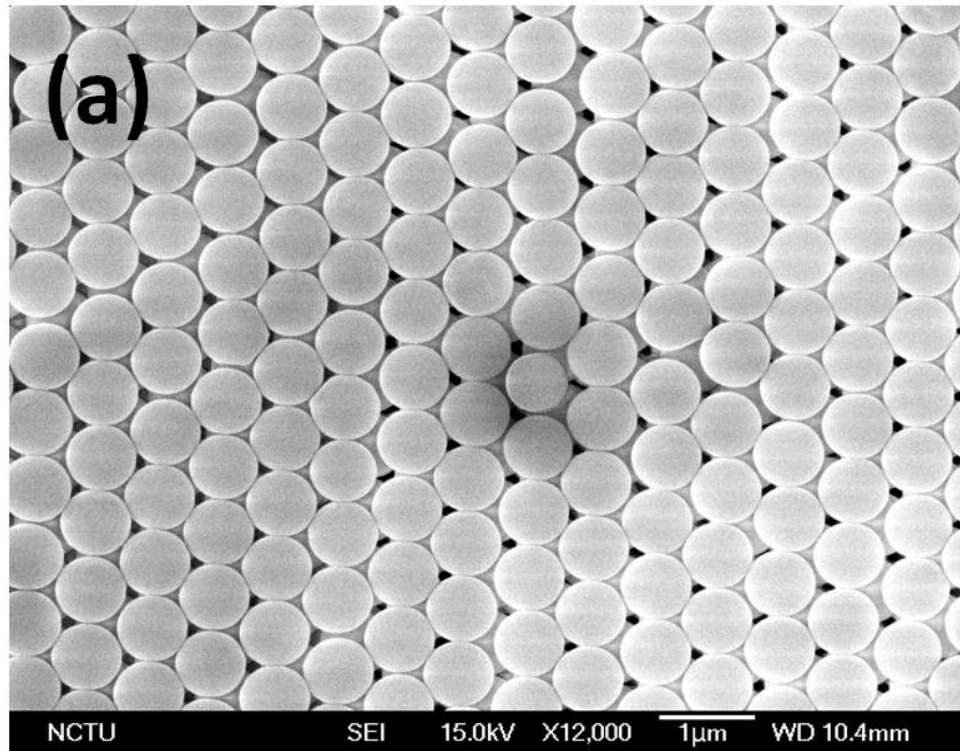


圖 4-13 PS 膠體粒子於電場強度 10 V/cm 與濃度 1 g/100 mL ，所獲得的膠體晶體顯微結構形貌，(a)為其自組裝結構上視圖以及(b)、(c)不同時間所獲得不同層數之膠體晶體結構。

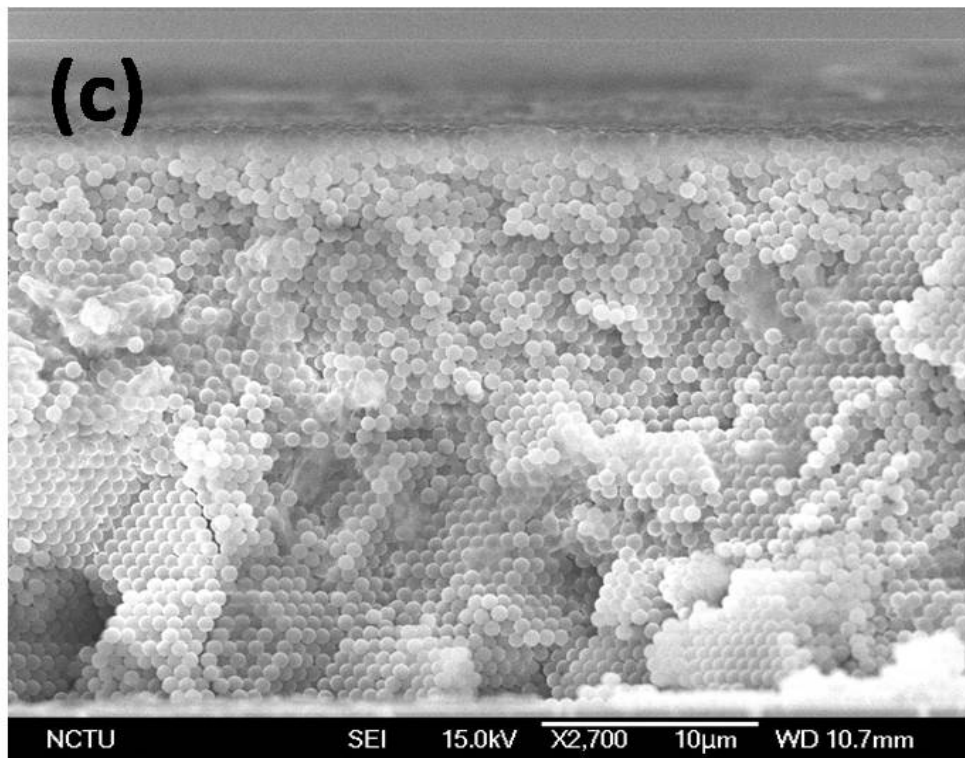


圖 4-13 PS 膠體粒子於電場強度 10 V/cm 與濃度 1 g/100 mL ，所獲得的膠體晶體顯微結構形貌，(a)為其自組裝結構上視圖以及(b)、(c)不同時間所獲得不同層數之膠體晶體結構。(續)

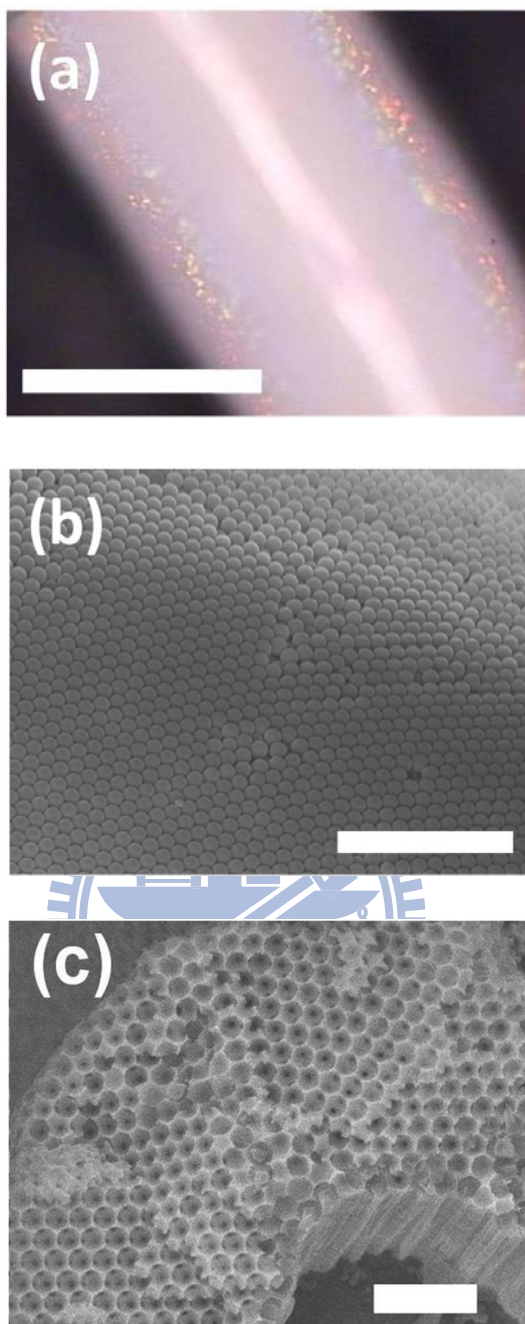


圖 4-14 在相對電極(直徑為 $7\ \mu\text{m}$ 的碳纖維, 長度 $2.5\ \text{cm}$)與工作電極 (內徑 $4.25\ \text{cm}$, 長度 $3.4\ \text{cm}$ 之圓筒)面積巨大差異下, 可獲得一品質良好的管狀 PS 膠體晶體結構。(a)光學照片(scale bar = $200\ \mu\text{m}$), (b)正結構 SEM 顯微結構圖(scale bar = $5\ \mu\text{m}$)與(c)反蛋白石結構剖面圖(scale bar = $2\ \mu\text{m}$)【99】。

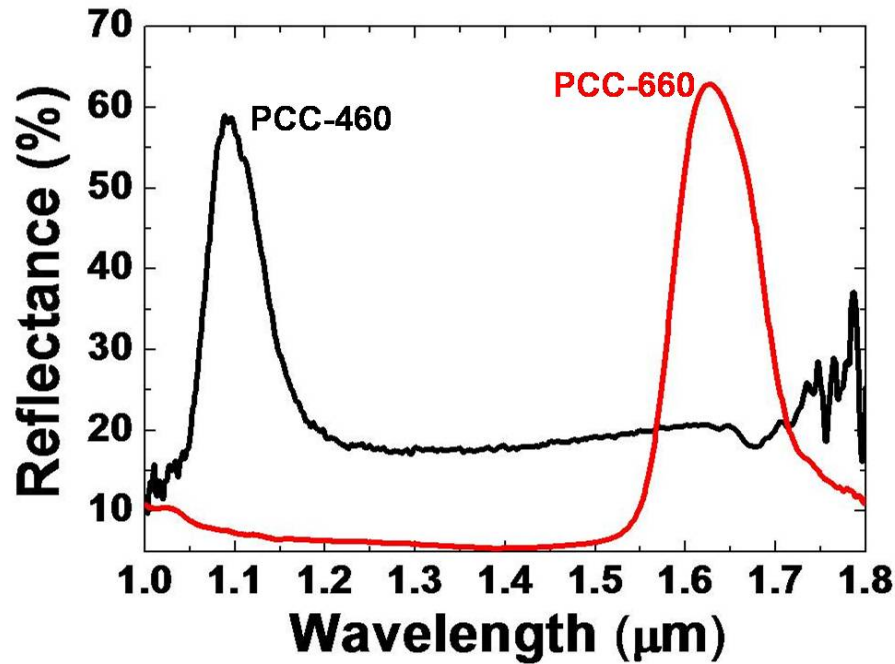


圖 4-15 利用電泳自組裝粒徑為 460 與 660 nm 的 PS 膠體晶體且厚度分別為 94 與 58 μm ，其能隙波長範圍在 1089 nm 與 1627 nm 處產生有明顯的反射信號。

n_{PS} 和 n_{air} 為PS膠體球及空氣的折射率， f 則為PS膠體球於膠體晶體中的體積因子。而在自組裝結構的最密堆積之平面間距 $d = (2/3)^{1/2}D$ (D 為PS膠體球粒徑)。將已知的有效折射率 $n_{\text{PS}} = 1.59$ 與 $n_{\text{air}} = 1$ ，且 $f = 0.74$ 及將 $D = 460 \text{ nm}$ 與 660 nm 代入，可進一步推算出此兩種粒徑之理論值 λ_c 分別為 1097 nm與1577 nm。此結果呈現出利用電泳自組裝方式製作膠體晶體，為具有大面積且高品質的最密堆積結構。

而在管狀膠體晶體的光學量測之光能隙部分，其結果如圖4-16所示 (右上角之光譜圖為平板所獲得之能隙結構)【100】。

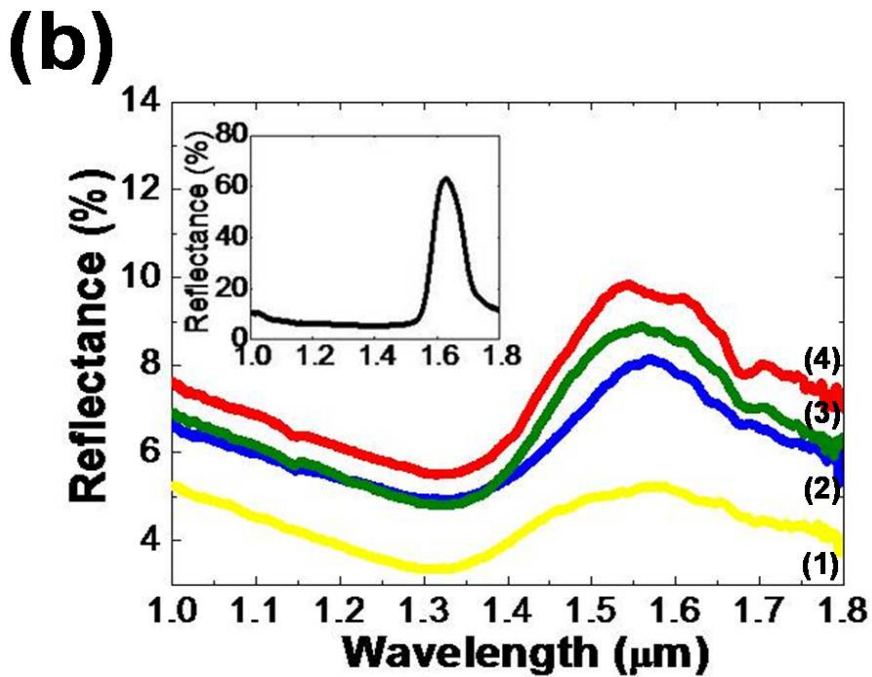
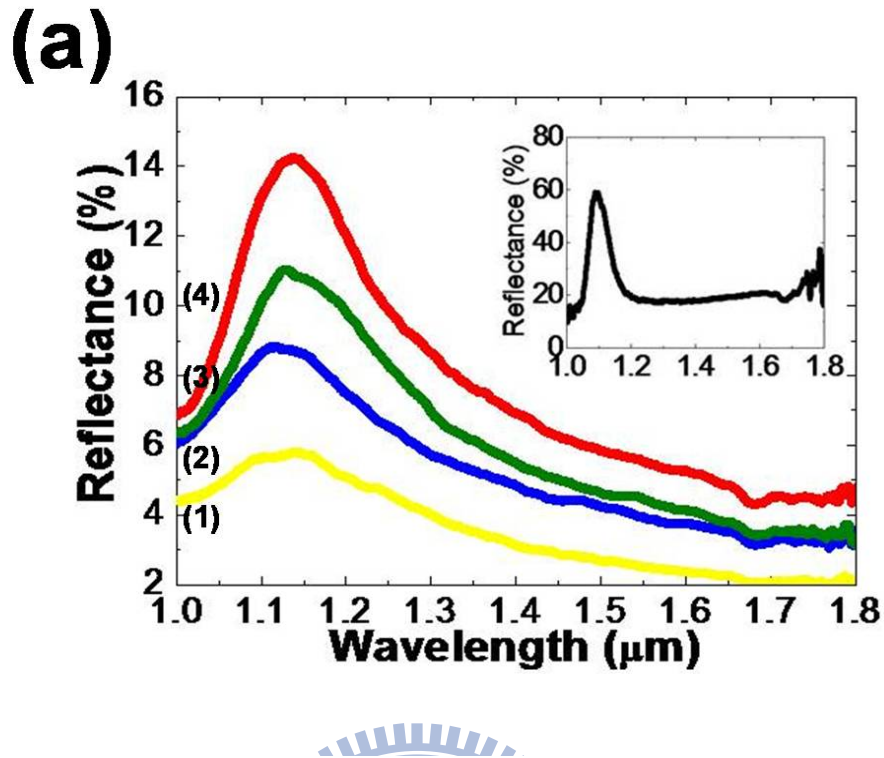


圖 4-16 PS 膠體球粒徑分別為(a) 460 與(b) 660 nm 之管狀光子晶體反射光譜圖，其中電泳時間分別為 (1) 2，(2) 6，(3) 8 及(4) 10 min，(直徑由 84 到 373 μm)。插圖為平板的反射波段對照圖【100】。

4-7 小結

1. 具有單一粒徑之 SiO_2 膠體球的製作，TEOS、 NH_4OH 以及反應溫度扮演著關鍵的角色。而利用無乳化法合成單一粒徑 PS 膠體球時，改變乙烯基苯磺酸鈉共單體的量，可輕易的控制 PS 粒子的尺寸大小。
2. SiO_2 或 PS 之電泳懸浮液的調配，使用硝酸或氨水將可改變 Zeta Potential 大小進而達到粒子懸浮性的穩定度，並且在後續的電泳自組裝亦扮演關鍵角色。
3. 藉由非均勻電場可以得到大面積的最密堆積結構，同時亦證實利用非均勻電場的電泳可以製作立體管狀之膠體晶體。
4. 利用電泳方式自組膠體晶體所獲得的光學分析結果與學理一致，因此可判定非均勻電場的電泳裝置所獲得的膠體晶體結構，為快速自組裝技術與品質良好的膠體晶體結構。



第五章 金屬反蛋白石結構之製備及其應用

5-1 前言

另一種周期性的人工排列結構稱之為反蛋白石(Inverse Opals)結構，其通用的技術方法是以膠體晶體當作模板，並將不同材料導入至膠體晶體之格隙空間中，最後則將膠體晶體模板移除形成所需的反蛋白石結構。其材料導入膠體晶體之格隙空間的製備方式有溶膠凝膠法(Sol-Gel)【101,102】、化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition; CVD)【103,104】、離子濺鍍法(Ionic Spraying)【16】、電鍍(Electrodeposition)【105-107】等。無庸置疑的是電鍍在成本考量上具有最高之經濟效益，並可用於製備大面積之3D反蛋白石結構。本論文研究中先以電泳法製備整齊排列之膠體晶體，再以電鍍之方式將金屬鎳析鍍入膠體晶體的孔隙之中，並藉由移除膠體晶體可得到金屬鎳的反蛋白石結構。最後將此金屬鎳的反蛋白石結構進行光學分析與電化學應用上的效能探討。

5-2 實驗方法

本研究中利用無乳化聚合法分別合成出460和660 nm的PS膠體球。將上述合成好的PS膠體球藉由pH值的調控，可調配成所需電泳懸浮液，最後使用超音波震盪使PS膠體球均勻的分散，使其形成高穩定性之懸浮液。

緊接著利用電泳方法製備平板或管狀的膠體晶體結構，使用大面積的不鏽鋼片當作相對電極，並以小面積之 ITO、Si-wafer 或碳纖維當作工作電極，將兩電極以垂直並相隔適當的距離插入上述配製好的電泳懸浮液中，再施以外加電壓藉由不同的時間進行電泳自組裝，並在適當的環境濕度控制下進行乾燥，以獲得一品質良好的膠體晶體結構。

在電鍍鎳所需的鍍液配製上，包含 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (130 g/L)， $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 g/L)， H_3BO_3 (18 g/L)，和 H_2O_2 (3 mL/L)，並藉由加入少量 H_2SO_4 或 NaOH ，可調整電鍍溶液的 pH 值，攪拌一天後即完成所需鍍液的配製。

將先前所製作的膠體晶體試片浸到電鍍液中，再施以 1 V 的定電壓進行電鍍製程，電鍍完成後先用去離子水清洗試片，最後為了獲得鎳的反蛋白石結構，可使用乙酸乙酯浸泡或是高溫燒結的方式將 PS 膠體球去除。

論文研究將利用 SEM 及 OM 來觀察反蛋白石結構的表面形貌，並以 XRD 來量測結晶性。接著，我們試著以 FTIR Spectrometer 來量測金屬反結構之光學性質，並且將近一步的於金屬鎳的反蛋白石結構對其電化學的應用進行探討。

5-3 結果與討論

論文研究中以製備 660 nm 之膠體晶體時以 10 V/cm 來進行電泳自組裝，而在製備 460 nm 之膠體晶體的過程中則為 15 V/cm 進行電泳自組裝。藉由文獻【108】得知當膠體粒子電泳速度過快時，膠體粒子會被吸附在電極表面因而較易產生亂序堆疊，而當電泳速度太小則會以數顆膠體粒子所產生小面積區塊的最密堆積排列。是以選擇恰當的外加電場條件進行自組裝亦是重要的研究參數。圖 5-1 為上述實驗過程中電泳時間對膠體晶體厚度之關係圖。利用電泳進行鍍膜製程時，隨著鍍膜製程時間的增加其整體電泳披覆的速率也會緩慢的下降，此現象是由於當陶瓷粉末的披覆層厚度增加時，電極表面之電阻亦會隨之增大，進而導致膠體粒子的披覆量也會隨之下降【97】。然而由圖 5-1 中可以清楚地發現隨著電泳製程時間的增加，PS 膠體球的自組裝速率並未有明顯趨緩的現象。並且經計算後 660 nm 和 460 nm 的沉積速率分別為 1.064 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 1.337 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。製程時間的掌控於 15 min 範圍內，其主要原因是為了避免因膠體球自組速率的改變而影響自組裝層的品質。圖 5-2 為 660 nm 及 460 nm 分別於電場強度 10 V/cm 與 15 V/cm 所獲得之電泳自組裝表面顯微形貌圖。從圖 5-2 可以清楚的看出，660 nm 或 460 nm 球之間是呈現最密堆積的排列結構。另外由圖 5-2 中的插圖也可以很清楚的觀察到，此時的 PS 球有很整齊的層與層之間的最密堆積所構成的緊密排列

結構。

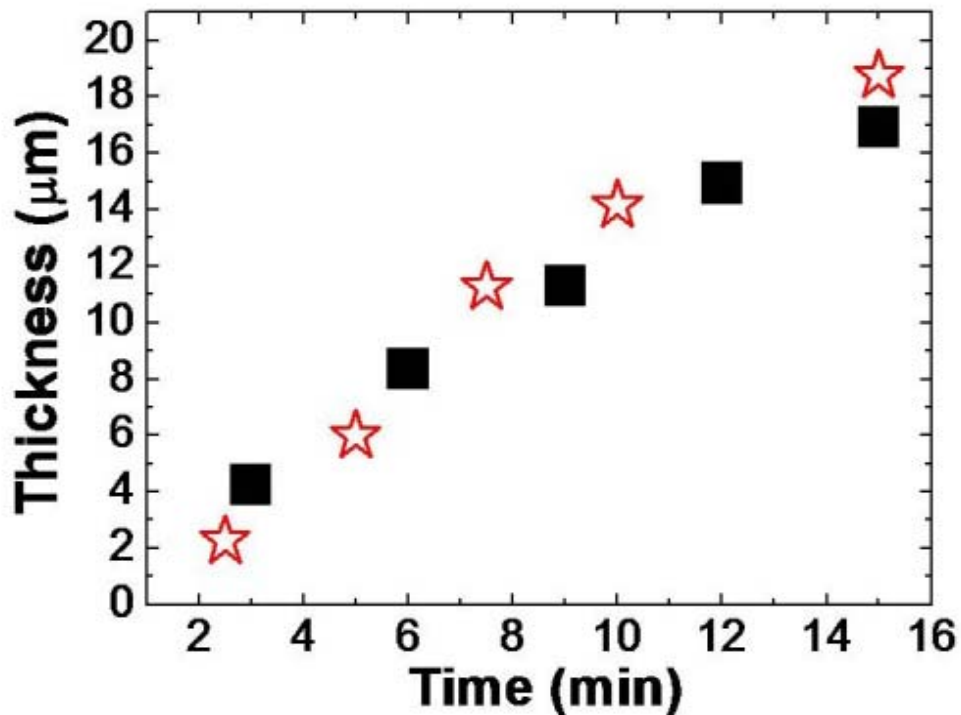


圖 5-1 PS 膠體球 660 nm(■)及 460 nm(☆)於固定外加電場強度條件下，所自組裝獲得的膠體晶體厚度隨時間變化之關係圖。

圖 5-3 則為利用定電壓(1 V)方式進行電鍍反蛋白石結構製程之電流密度隨時間變化圖。文獻【109】指出，層與層之間所暴露至電解液之面積呈現周期性的大小變化時，會有著 $i-t$ 訊號的周期性震盪。然而在本研究中並無此情況發生，研究結果與文獻相異主要原因在於當電鍍時，隨著鍍層厚度高於第一層球的半層高度後，其空間因子只會被侷限 74% 的比例，因此在的電鍍反結構中並無震盪的情況發生。而在電鍍鎳過程中電流密度持續的升高，此是由於電鍍的鎳越多而使得整體電極的導電

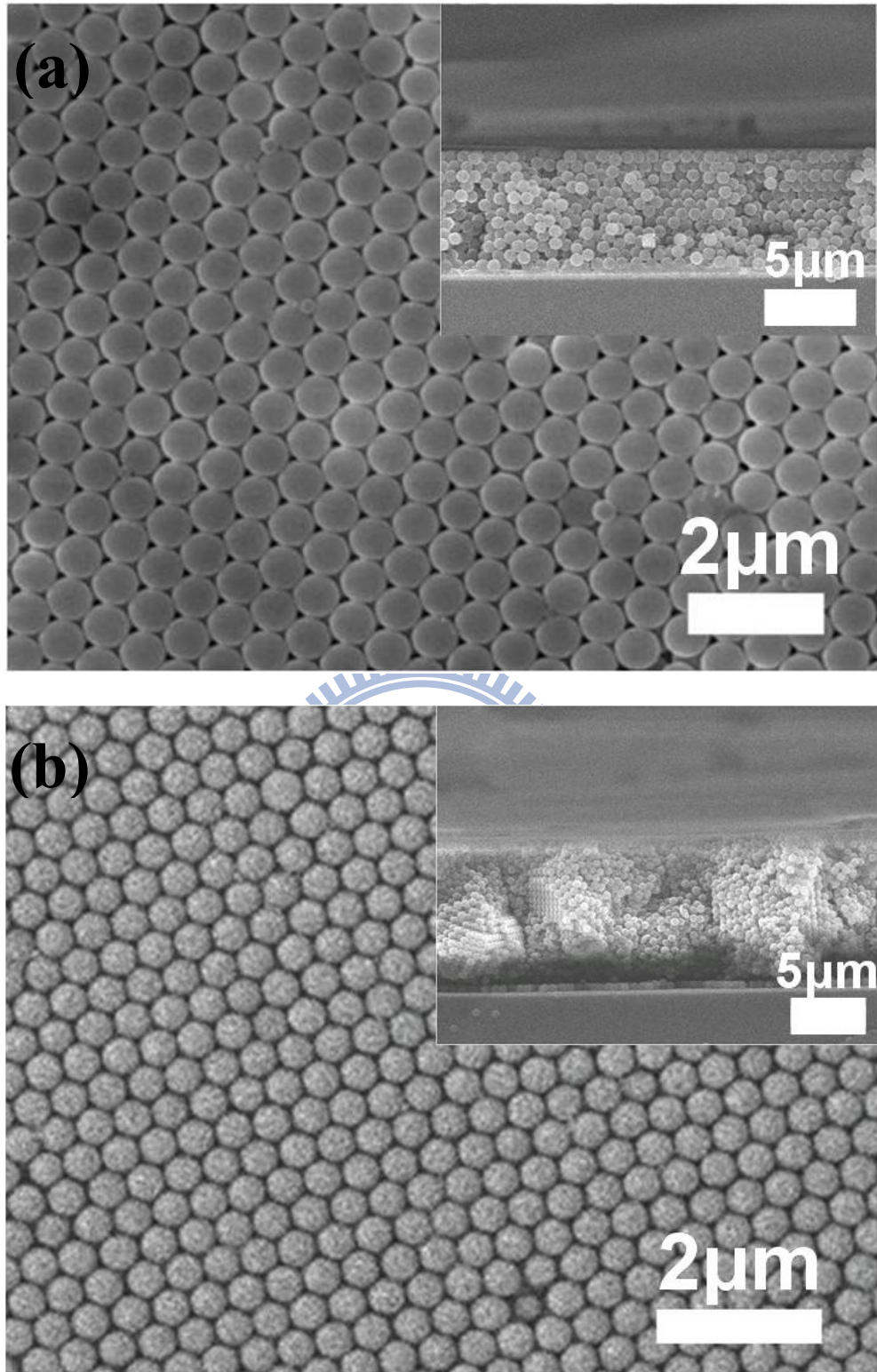


圖 5-2 以電泳自組裝技術製作膠體晶體其 PS 粒徑大小為(a) 660 及(b) 460 nm 之顯微影像，插圖為其剖面結構照片。

性增加。因此可藉由時間的控制來製備出所需不同層數之反蛋白石結構。

圖 5-3 中之插圖為在不同角度下以肉眼觀察約半層反結構；由於周期性排列的碗狀結構，導致入射光呈現非等向性之色散現象，因此我們可由改變角度而有顏色變化的呈現。

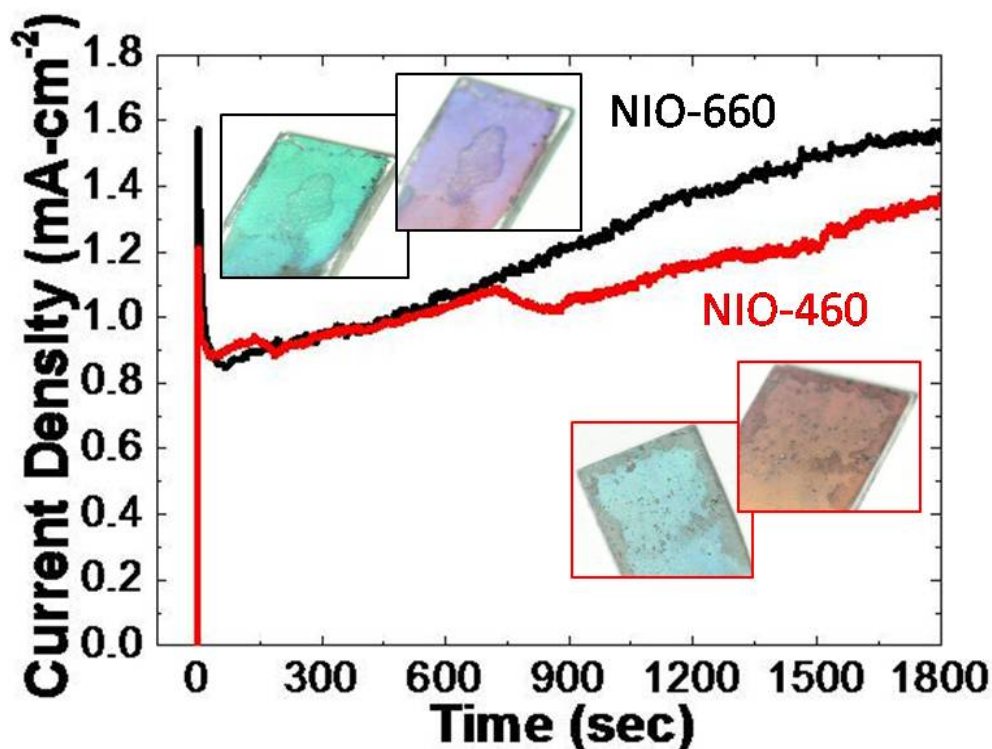


圖 5-3 電鍍製備反蛋白石結構電流密度隨時間之變化圖。插圖為厚度半層之反結構在不同角度下的肉眼觀測照片圖。

圖 5-4 為電鍍後再利用乙酸乙酯將膠體晶體移除之多層鎳反蛋白石結構上視圖。從圖中可看出在每個孔洞結構底部分別有三個小洞，此表示電鍍的過程中，所製備之膠體晶體依然保持整齊的 FCC 排列，不會

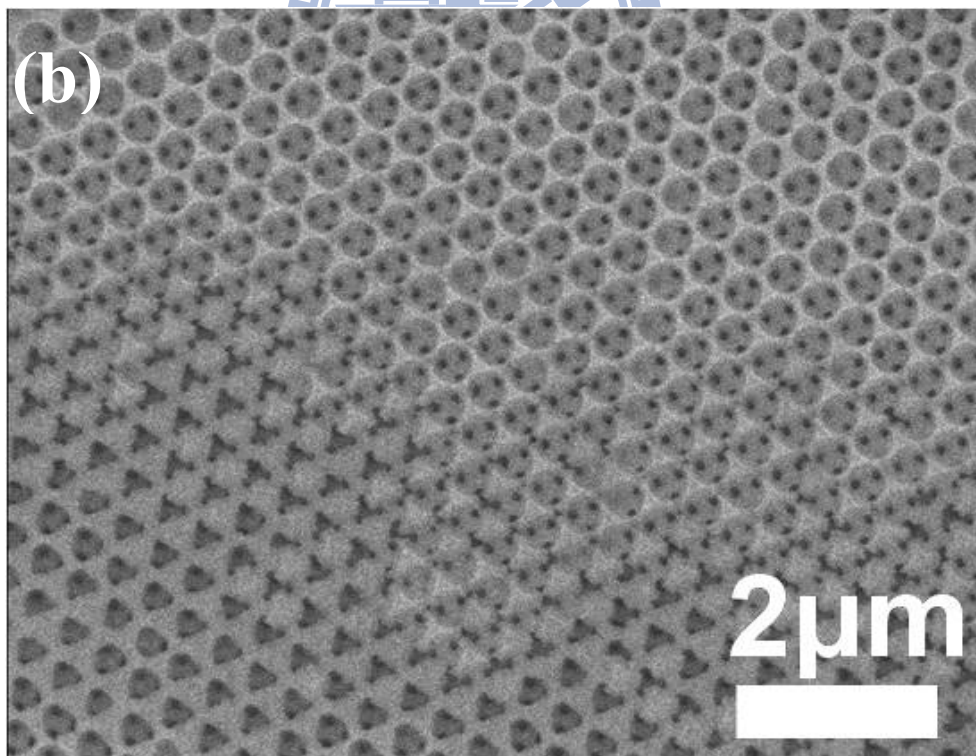
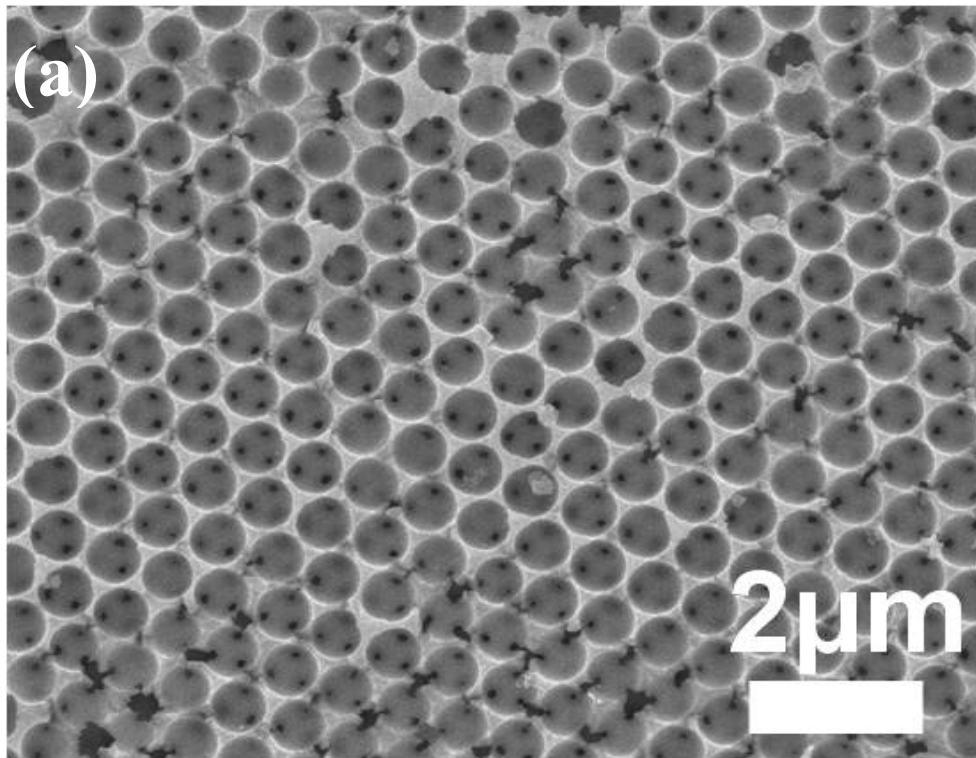


圖 5-4 以電鍍法製作鎳的反蛋白石結構(a) 660 及(b) 460 nm。

因電鍍過程造成膠體晶體結構的瓦解。另一方面，PS 膠體球也不會因為電鍍過程，金屬鎳對 PS 膠體球產生壓縮而形變。圖 5-5 為所製作之金屬鎳的反蛋白石結構之 XRD 分析結果。從圖中可以很清楚地看到鎳的反蛋白石結構為具(111)、(200)與(220)的三個繞射峰之 FCC 相。而在圖 5-6 顯示出 660 nm 與 460 nm 之 PS 膠體球膠體晶體在不同的電鍍時間下，鎳的反蛋白石結構之層數和時間的關係圖。從圖 5-6 的層數與電鍍時間關係圖中可以觀察得到，當膠體晶體之 PS 膠體球尺寸較大時，其反蛋白石結構的電鍍速率是比小尺寸的 PS 膠體球之膠體晶體結構來的慢，而由實驗曲線數據中可以推算出 460 nm 與 660 nm 的電鍍速率分別為 0.1641 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 0.1494 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。更進一步的由圖 5-6 也可以看出隨著電鍍時間增加，電鍍的鍍膜速率也稍微的增加，此現象是由於當鍍層越靠近膠體模板表面時，電鍍液越容易補充進去因而導致電鍍的效率越好。

圖 5-7(a)及(b)為金屬鎳的反蛋白石結構(其粒徑分別為 660 nm 及 460 nm)之不同層數下的紅外線光譜測試結果，其中位於 4.3 μm 及 2.6 μm 之訊號分別為 CO_2 及 H_2O 所產生的雜訊。由圖中的測試結果我們可以發現半層鎳的反蛋白石結構和鎳板在反射率上幾乎沒有差異，隨著層數增加可以看出反射率會出現較明顯的下降趨勢。

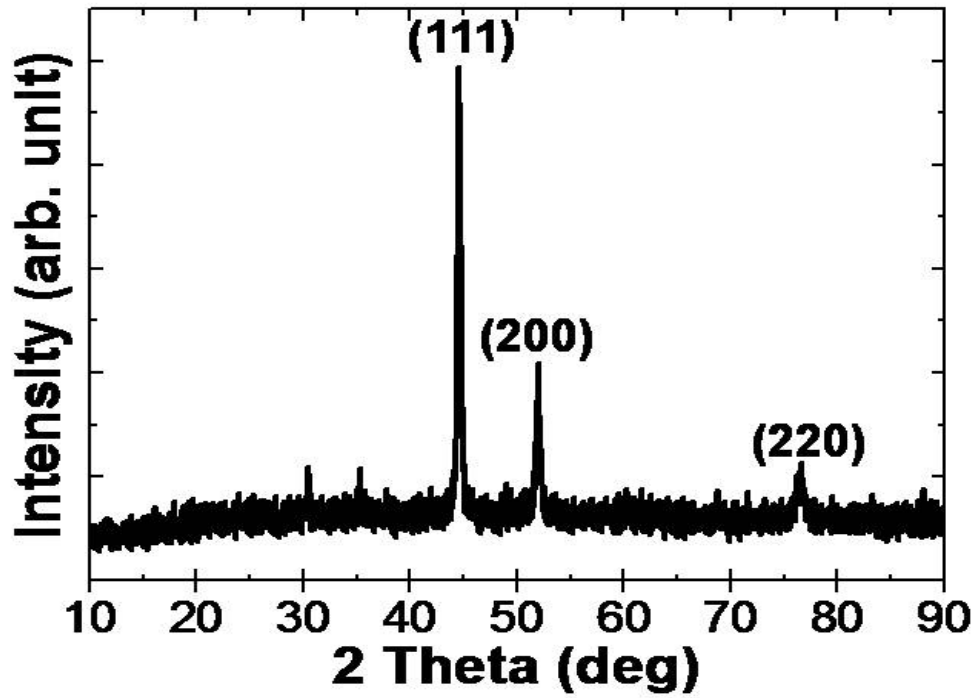


圖 5-5 金屬鎳之反蛋白石結構的 XRD 分析圖。

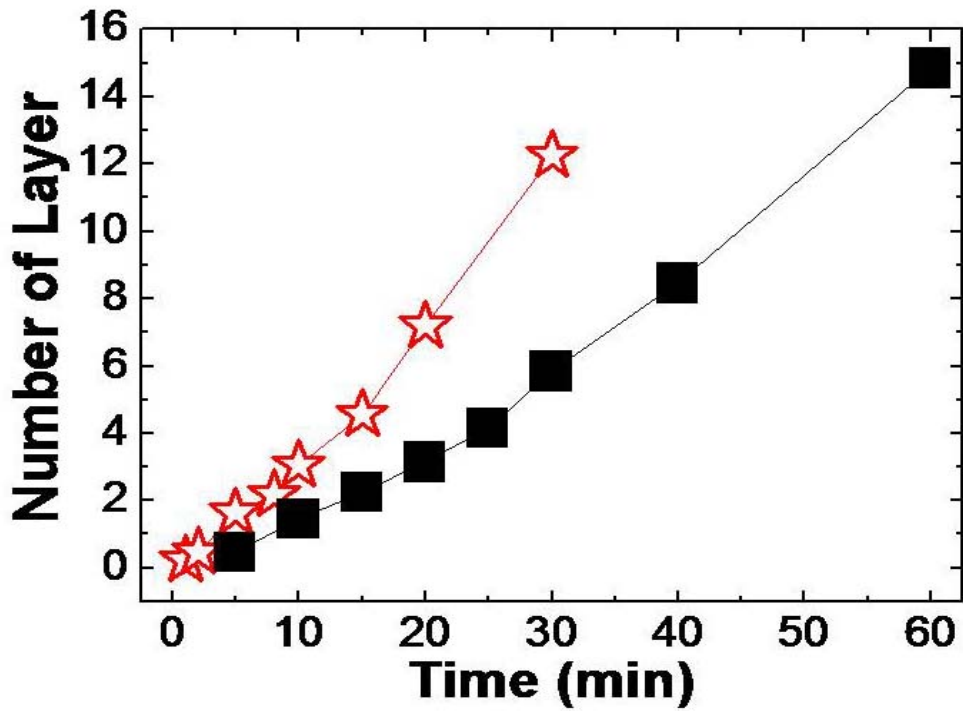


圖 5-6 電鍍時間與鎳的反蛋白石結構之層數關係圖 660 nm(■)及 460 nm (☆)。

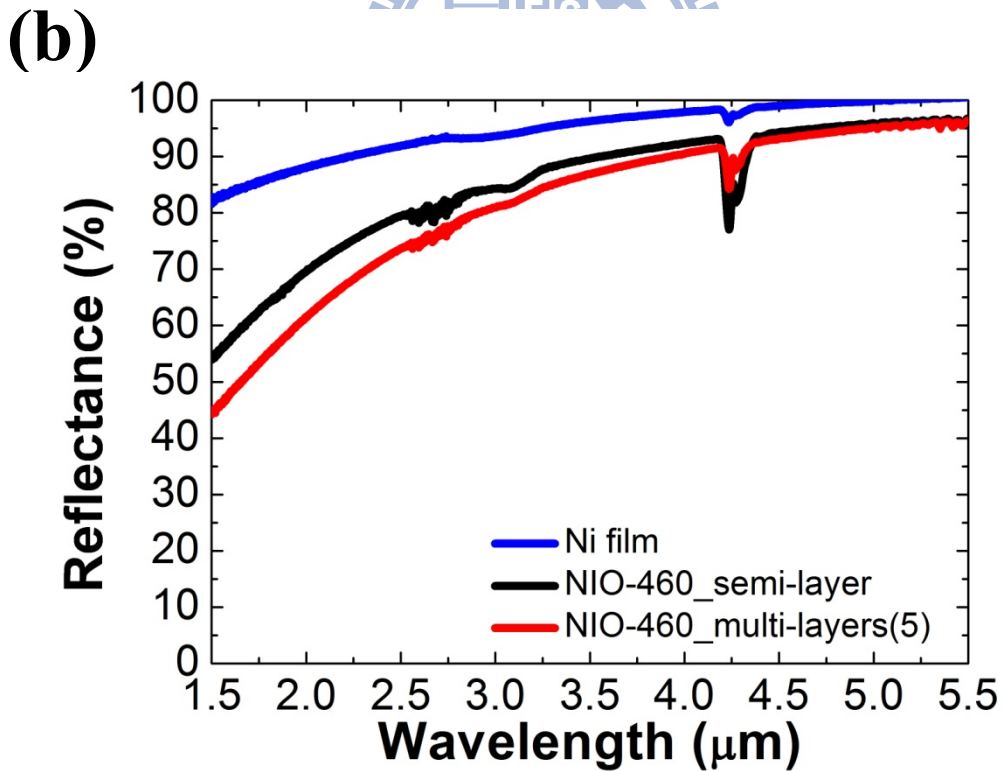
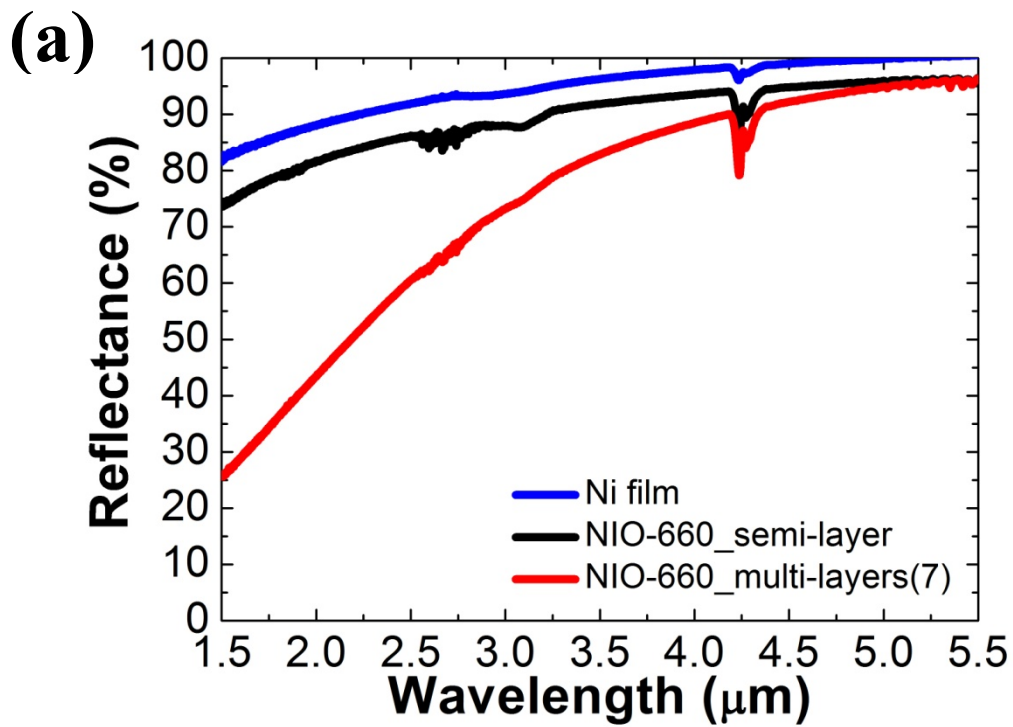


圖 5-7 (a) 660 nm 及(b) 460 nm 之金屬鎳的反蛋白石結構在不同層數下之 FTIR 光譜分析圖。

現今微影製程製作光子晶體光纖受限於半導體製程的蝕刻深寬比、蝕刻開孔上下臨界尺寸的準直性、光子晶體的長度等因素，造成光子晶體光纖的實用性極為困難。因此，本論文研究更進一步的利用管狀之膠體晶體結構為模板，並以電鍍方式製作管狀之鎳的反蛋白石結構，期以利用電泳自組裝技術與電鍍方式的結合，開發新一代的光子晶體光纖製程技術，以因應將來光子晶體光纖實用化與產品化的無限可能。

圖 5-8 為將管狀膠體晶體當作模板，並以電鍍方式進行管狀之鎳的反蛋白石結構製作，所獲得之 $i-t$ 曲線訊號圖。在最初六分鐘的電鍍會有震盪訊號的發生，其可歸咎於最初 PS 膠體球之間的自組裝層並非以最密堆積結構排列。其原因由圖 5-9 可以明顯觀察到在選用工作電極為碳纖維的情況下，其形貌表面並非平滑的圓弧面。於自組裝技術上，一般皆採用平滑面的電極當作自組裝基板，其原因是避免不必要的缺陷排列產生。而在本論文的研究中特地選用非平滑圓弧面的碳纖維，是進一步的探討與觀察膠體粒子於非均勻場下自組裝的調節能力。由圖 5-10 的管狀反蛋白石結構截面結果發現，在非均勻電場的條件下進行膠體粒子的自組裝時，即使是不平滑的極板表面依舊可以獲得極佳的自組裝膠體晶體品質。更者可以觀察出利用電泳與電鍍所獲得的管狀鎳的反蛋白石結構，其 SEM 剖面顯微圖結果與利用微影製程製作的光子晶體光纖形貌

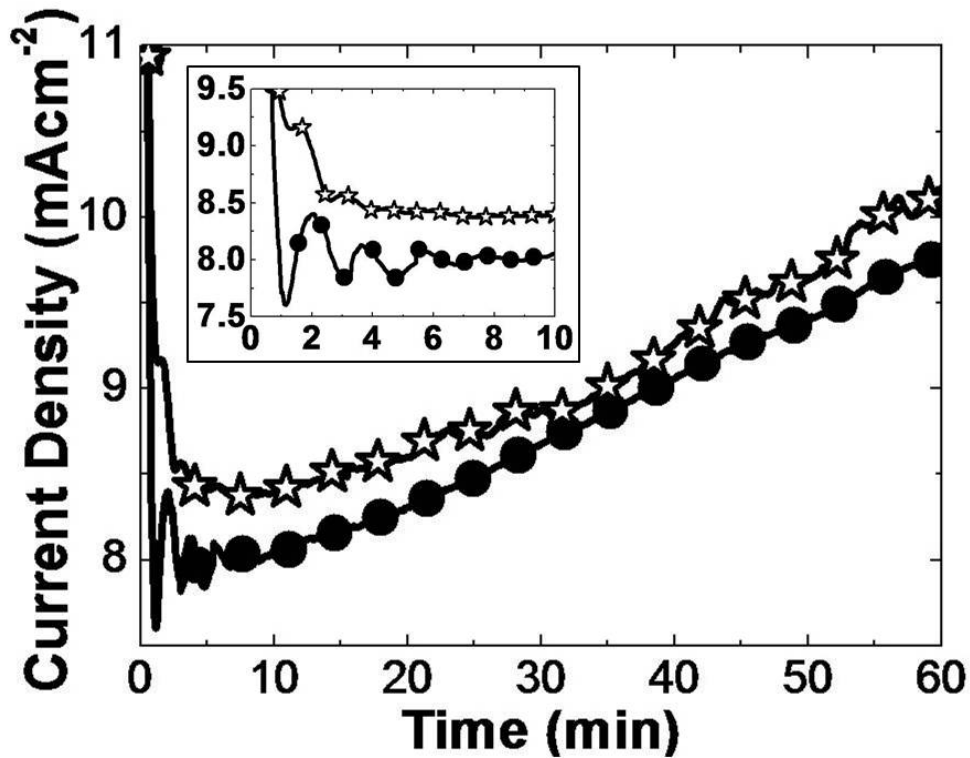


圖 5-8 以管狀膠體晶體為模板並使用電鍍方式進行金屬鎳的反蛋白石結構製作之電流密度與時間關係圖。PS 膠體粒子球粒徑分別為 460 nm (☆) 與 660 nm (●)。插圖為初始電鍍時間與電流密度變化關係圖。

極為相似。因此當在圓柱型的工作電極以及 PS 膠體球粒徑大小的選用與電鍍材料的選取適切下，將可製作出光子晶體光纖結構並且在實驗中所獲的的光子晶體光纖結構其長度長達 250 μm 以上(如圖 5-11)，此亦是微影製程所無法得到如此長度之光子晶體光纖結果。最後藉由圖 5-12 可以獲得一訊息，即為在電鍍的過程中只要簡單的控制電鍍的製程時間，就可以獲得不同直徑的光子晶體光纖結構。

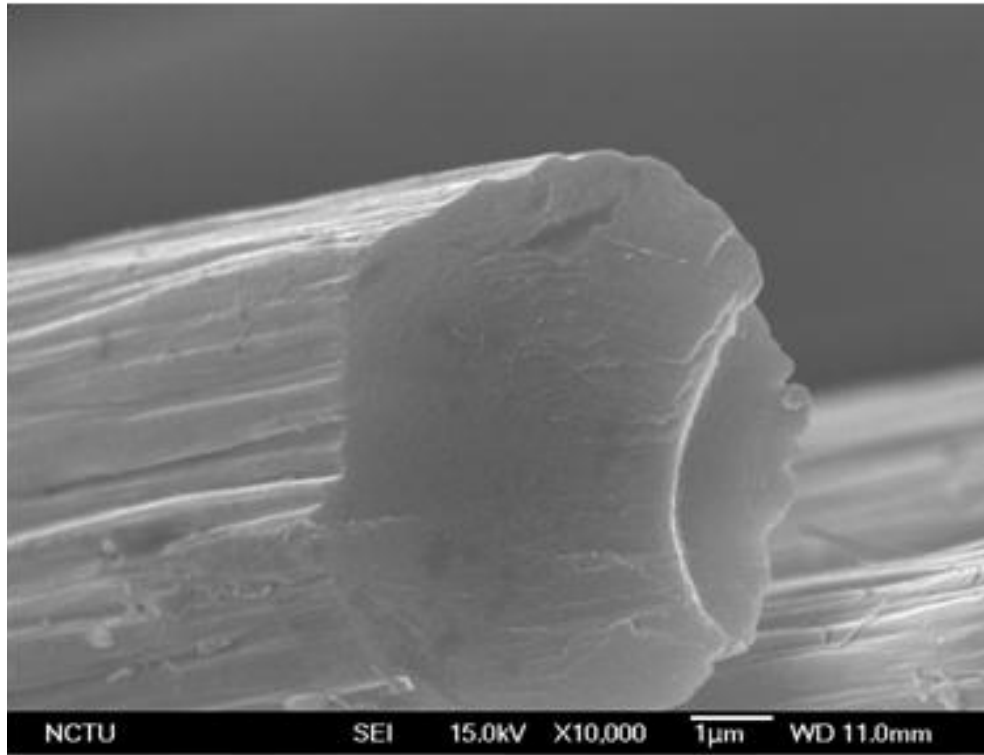


圖 5-9 SEM 照片顯示出以碳纖維為工作電極，其電極表面為非平整光滑
基板表面。



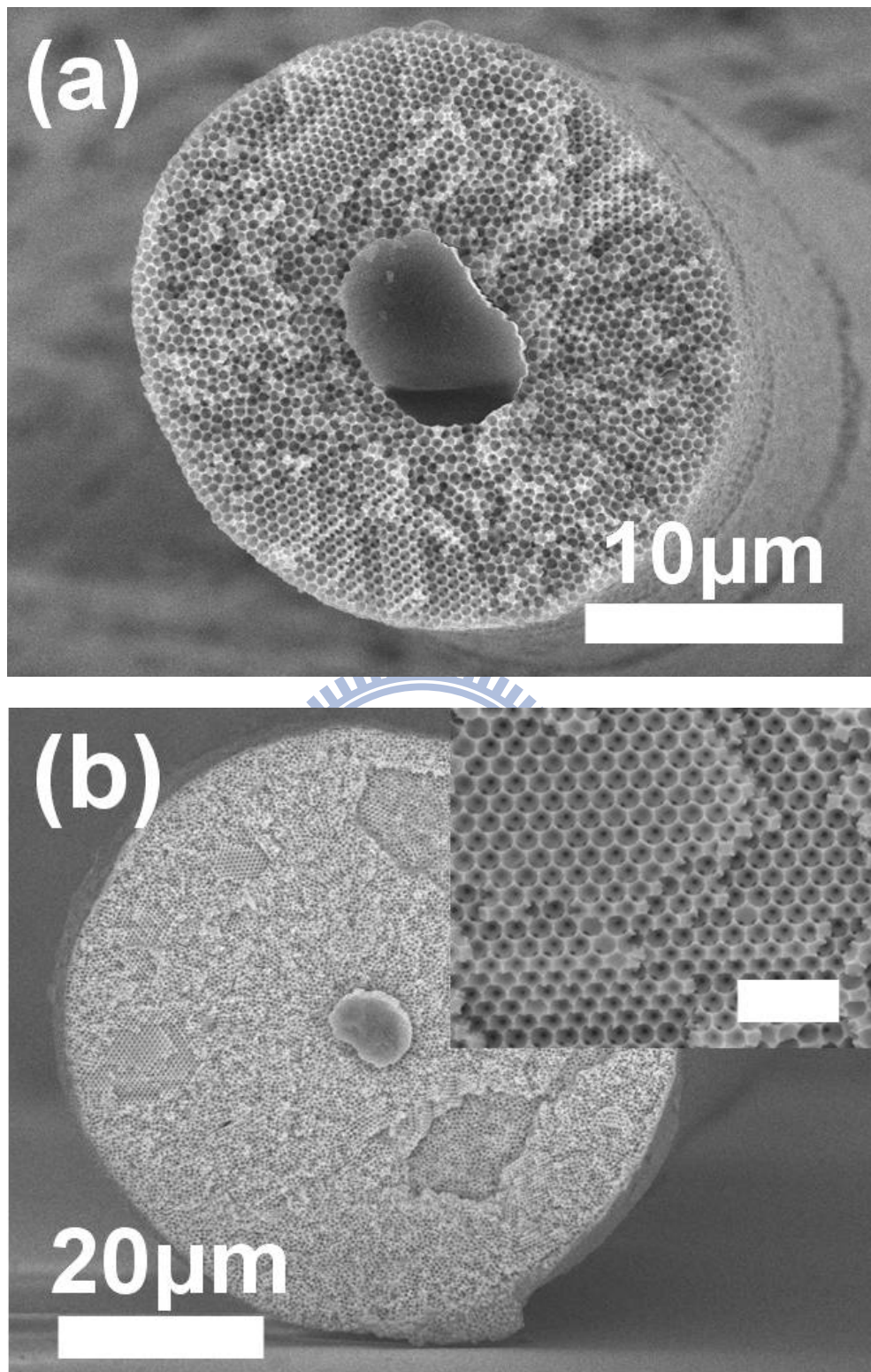


圖 5-10 由管狀鏤的反蛋白石結構之截面結果發現，即使在不平滑面的電極表面，透過非均勻電場的方式進行 PS 膠體粒子的自組裝時，依舊可以獲得極佳的自組裝膠體晶體品質。

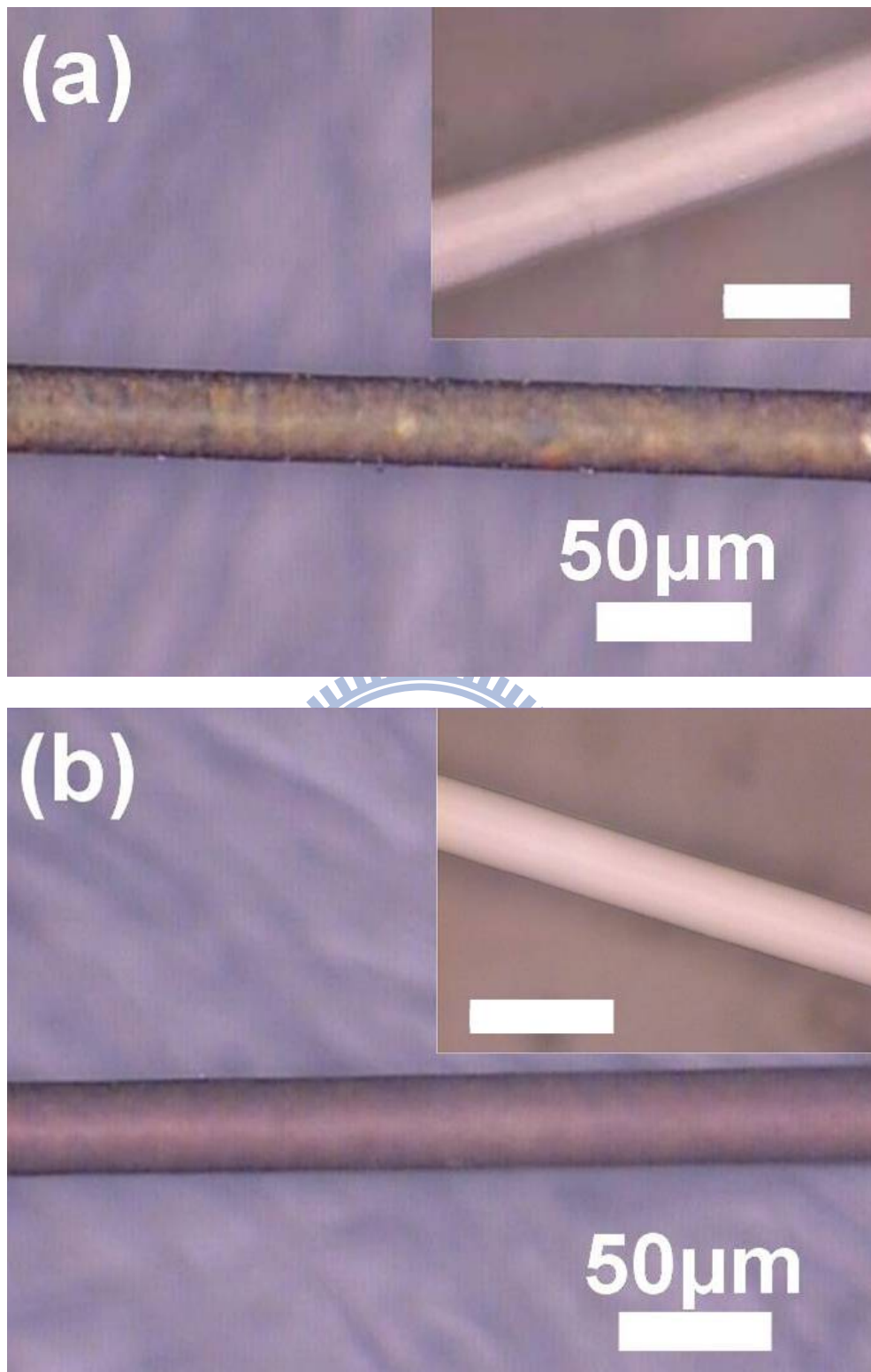


圖 5-11 管狀鎳的反蛋白石結構 OM 照片圖，PS 膠體球粒徑分別為(a) 460 與(b) 660 nm。插圖為管狀膠體晶體模板 OM 照片(scale bars = 100 μm)。

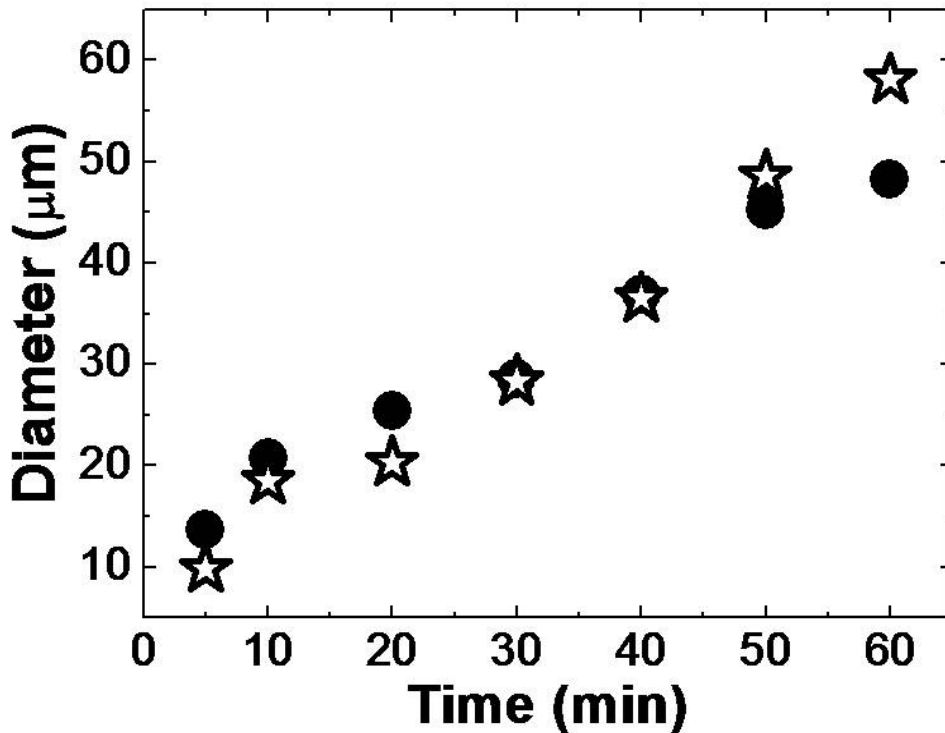


圖 5-12 管狀鎳之反蛋白石結構電鍍時間與其直徑關係圖。460 nm (☆) 和 660 nm (●)。

氫能為一不會產生 CO_2 的純淨能源，而產氫技術包含化學反應、生化反應以及電解水【110-112】等方式，其中電解水設備架設簡單、水源充足並透過外加電壓即可將水解離成氫氣與氧氣【113,114】。然而在電解水產氫氣與氧氣的應用上，有一必要的考量為當作催化活性的電極面積以及原料(水)的供應與產物(氫氣或氧氣)的排除將攸關著產氫與產氧的能力表現。由示意圖 5-13 得知，在固定電極基板面積時，隨著反蛋白石結構層數的增加其表面積亦會增加。並且透過圖 5-13 可以進一步觀察到層與層之間皆因最密堆積的配位數關係，而有著 12 個小的孔洞使生成物或反應物在各方向皆容易逃離或進入反蛋白石結構的電極面，進而

達到充分的催化面積反應，而此概念亦被應用在感測器、電化學元件及電池上【115-117】。

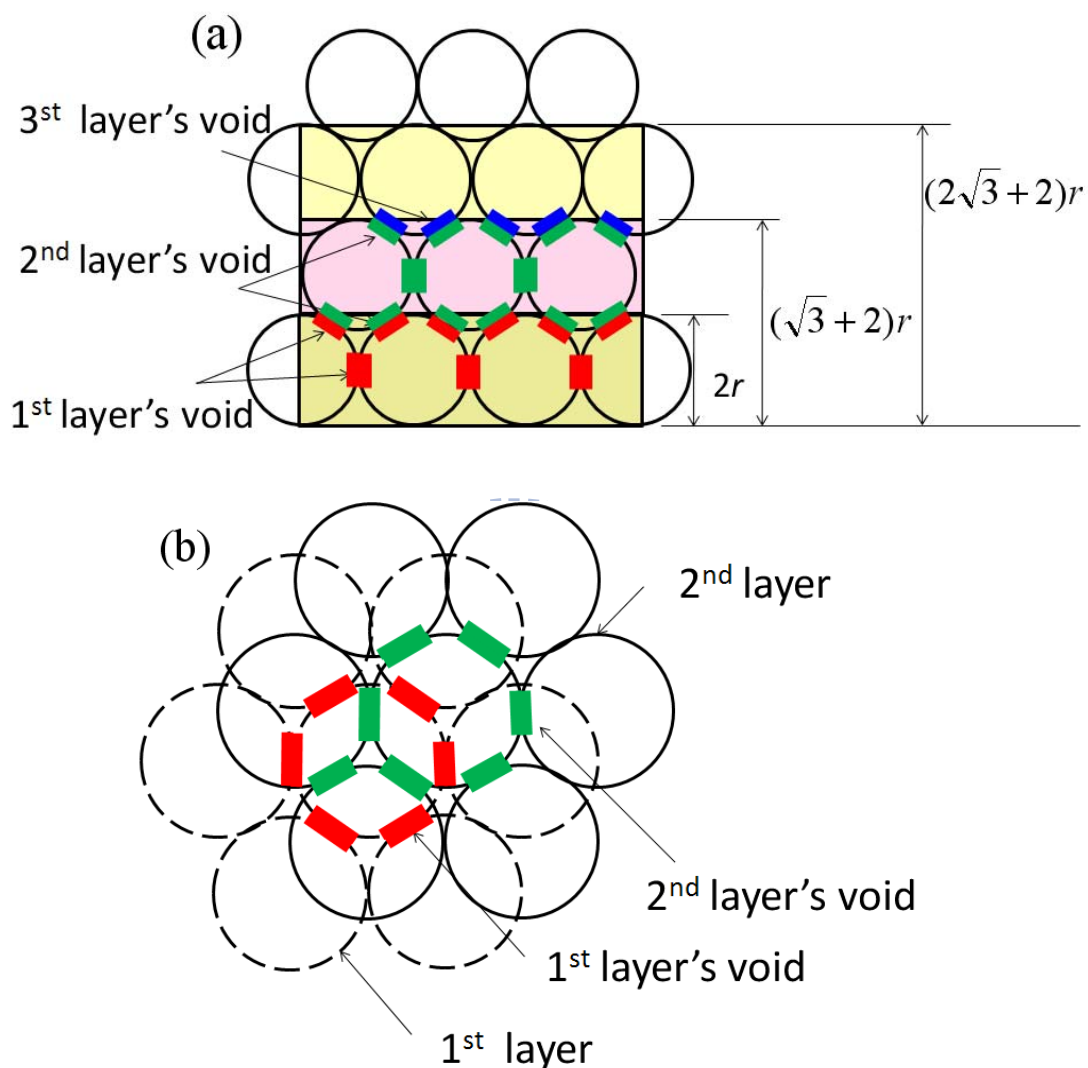


圖 5-13 完美最密堆積排列之反蛋白石結構，有效活性面積之結構圖，
(a)剖面圖、(b)上視圖。

而反蛋白石結構之層數總面積的計算方式其步驟分別為：(1)計算求得基板面積所擁有的球數目，(2)計算所有球數的總面積，(3)考慮並計算因球與球接觸區域所產生小孔洞的總面積，(4)將總球數的總面積減掉小

孔洞的總面積。

圖 5-14 為利用電泳自組裝技術製作之 PS 膠體晶體結構，並以此結構當作模板進而以電鍍的方式將金屬鎳鍍入膠體晶體結構的空隙內部，其結果如圖 5-15 所示。並且藉由圖 5-15 的結果可以觀察到，在製作反蛋白石結構的層數控制上只要簡單的改變製程時間，便可獲得所需層數的反蛋白石結構，而此概念因為製程的簡單化亦將有助於產業界上的直接應用。

在進行電解水研究中，主要是於室溫下以 1 M 的 KOH 水溶液並以掃描速率為 5 mV/s 的 i - V 極化現象進行不同層數之鎳的反蛋白石結構，其活性面積對電解水能力探討。由圖 5-16 可以觀察到利用不同層數之鎳的反結構進行電解水反應時，其 OER (Oxygen Evolution Reaction) 與 HER (Hydrogen Evolution Reaction) 的結果。圖 5-16 與表 5-1 的結果告訴我們，當鎳的反蛋白石結構層數增加時，其電解水的性能也隨之增加。並且由表 5-1 可以得到一個有用的訊息，即反蛋白石結構的層數皆有效的利用到催化面積。活性面積增加其催化活性亦會越好，此為理所當然的概念。然而在先前的研究【118】中發現，並非催化面積越大時，其催化活性就會有越好的表現，其結果如圖 5-17 與圖 5-18 所示。由 SEM 圖 5-17 與圖 5-18 可以觀察出，以 AAO 為模板所製作出的鎳奈米線其表面積遠遠大於鎳的反蛋白石結構。

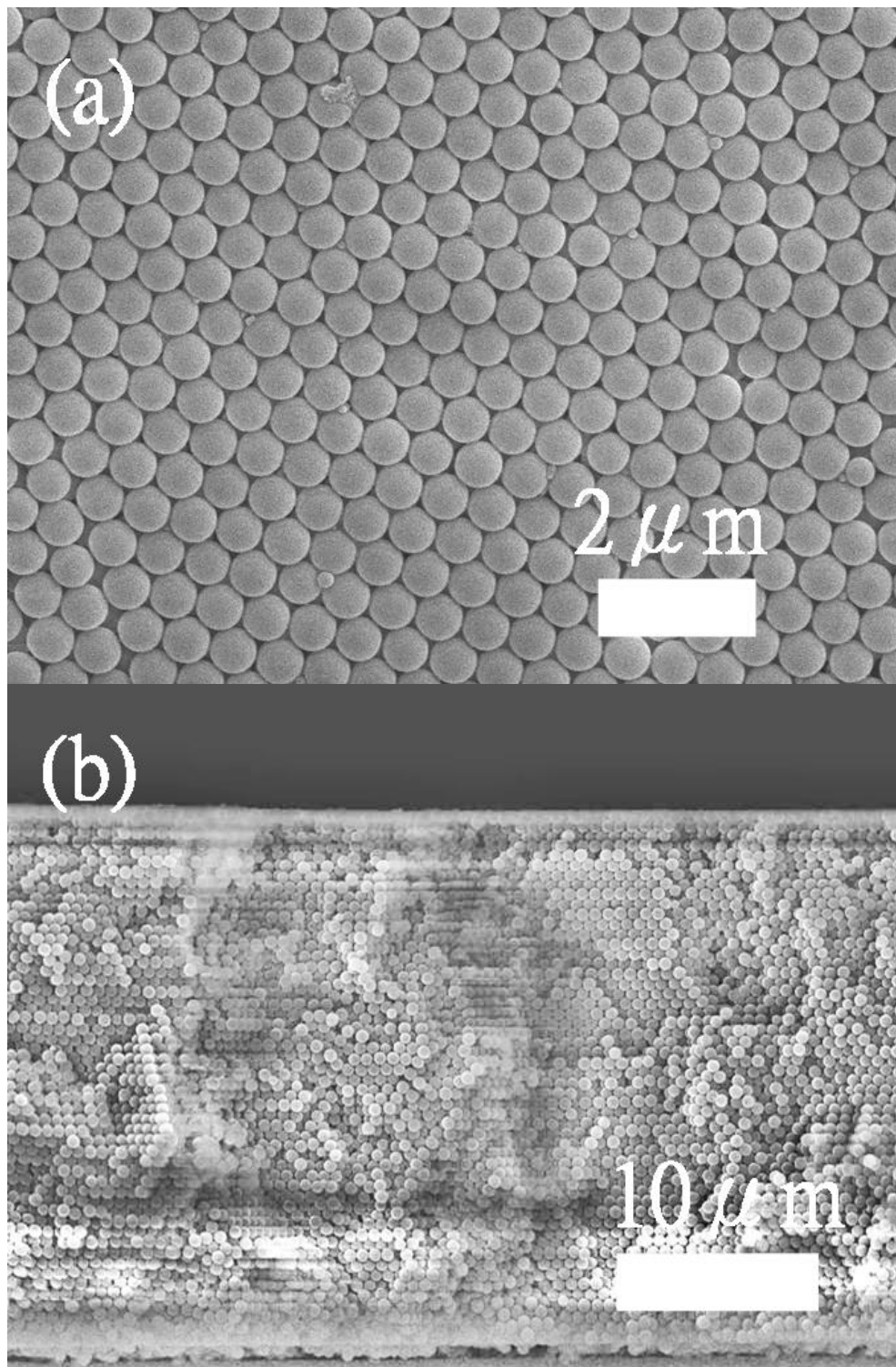


圖 5-14 以非均勻電場之電泳方式進行 PS 膠體粒子自組裝，(a) SEM 上視圖與 (b) SEM 側視剖面形貌圖。

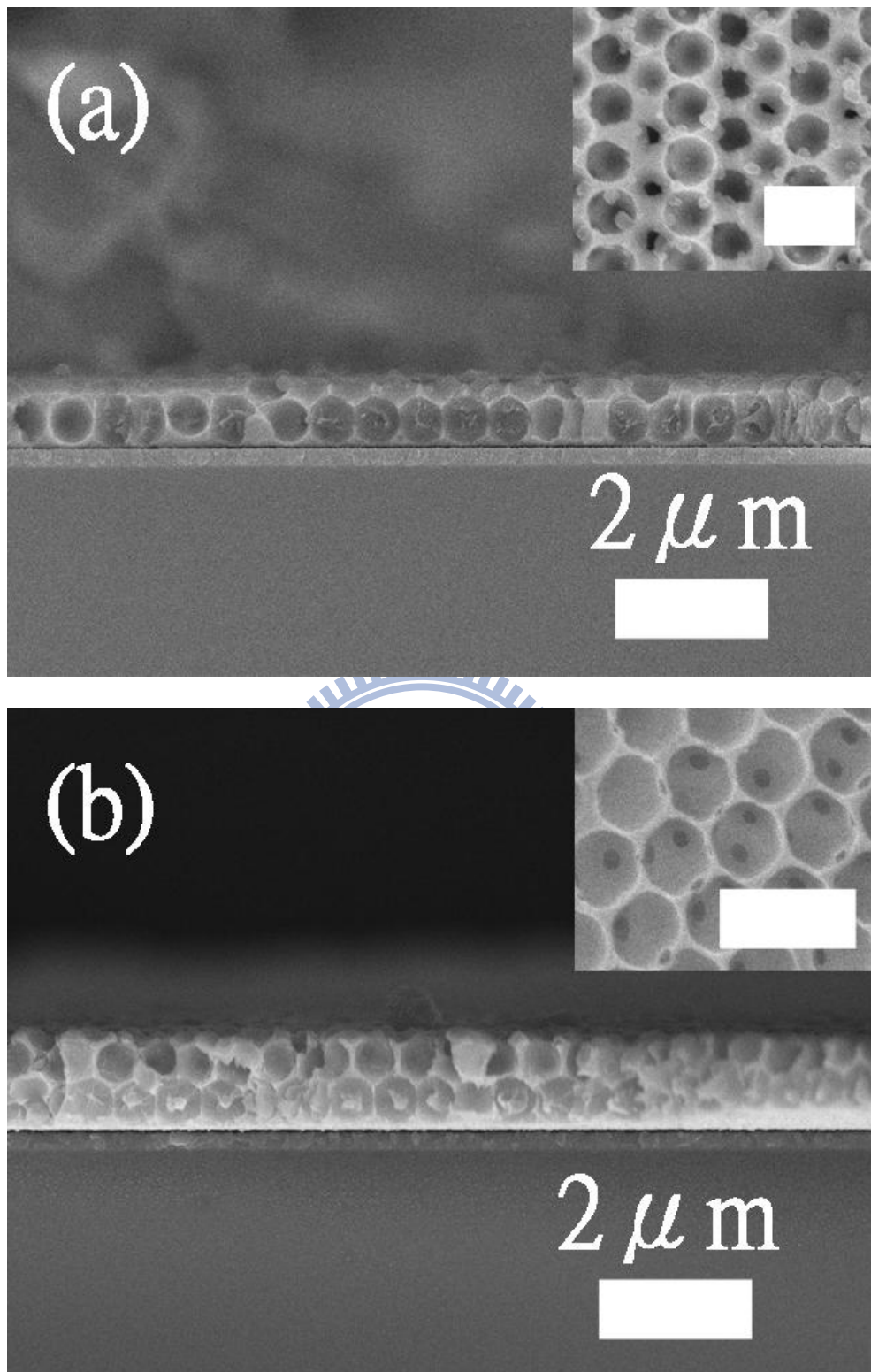


圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白
石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e)
60 以及(f) 150 min。

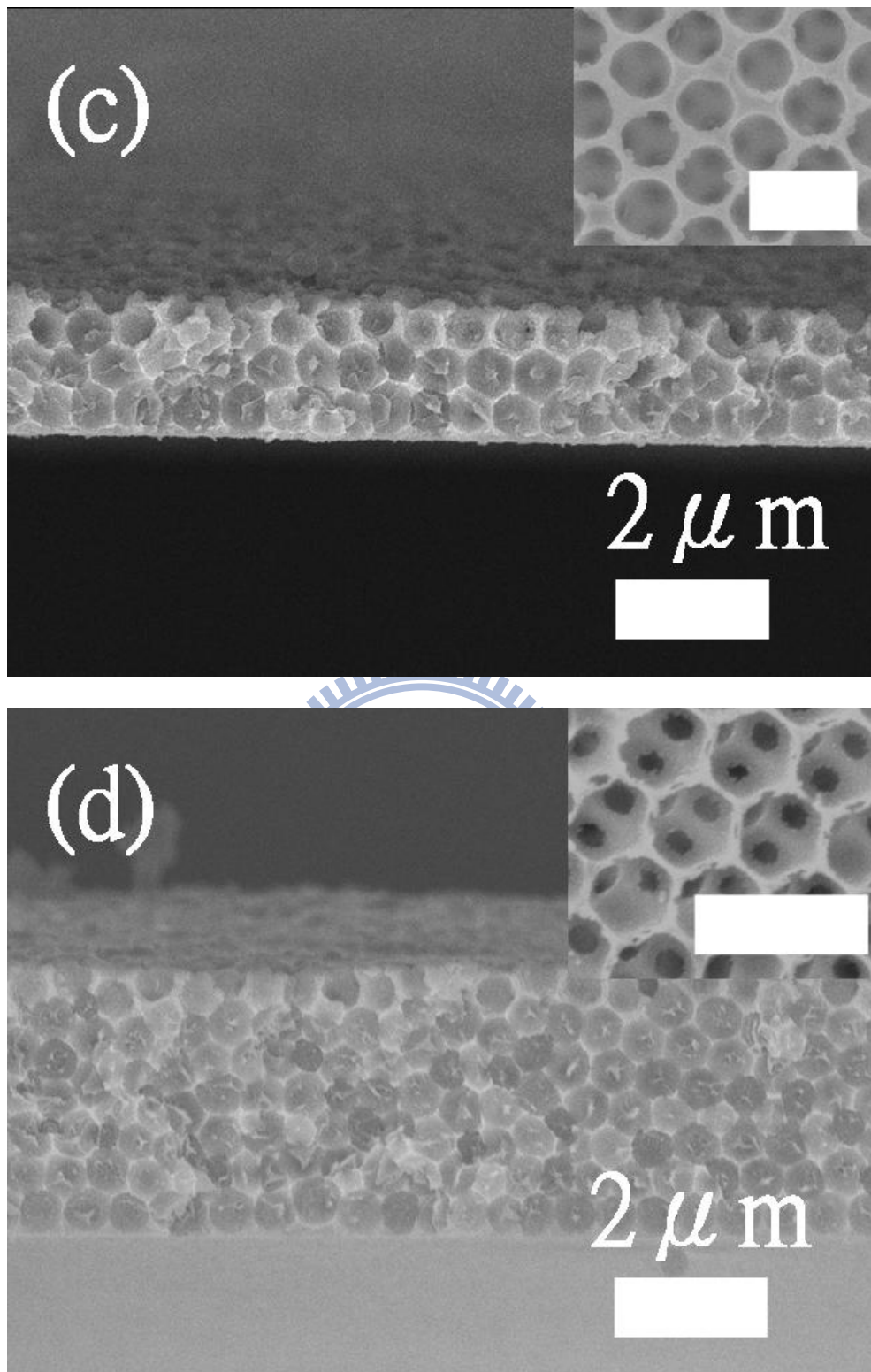


圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e) 60 以及(f) 150 min。 (續)

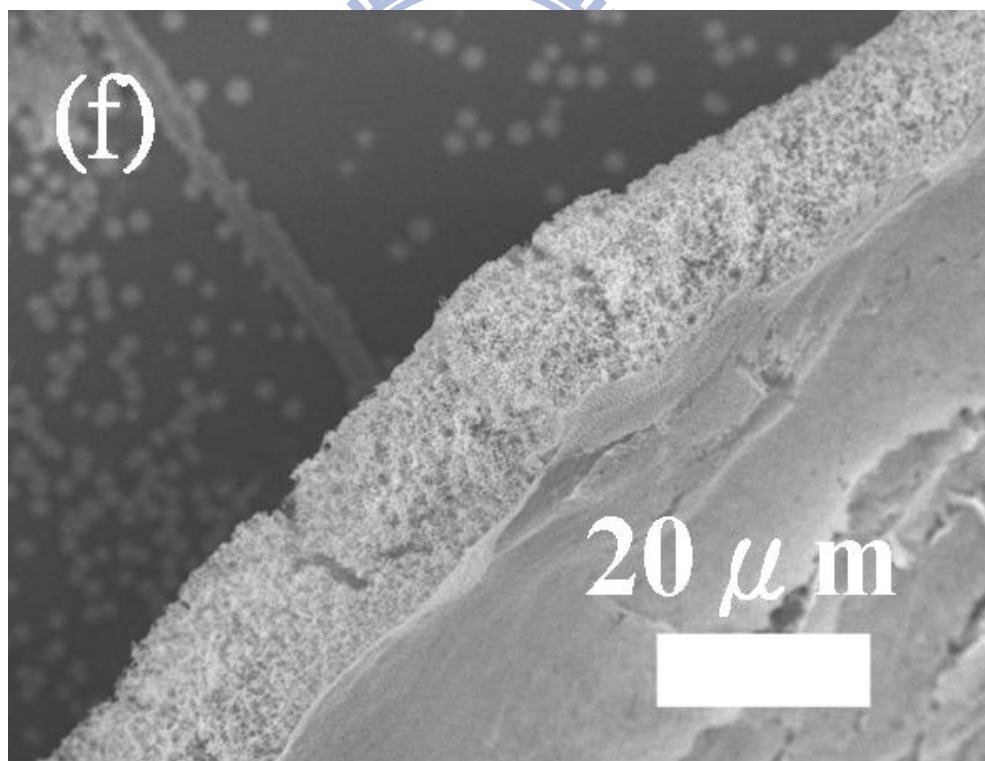
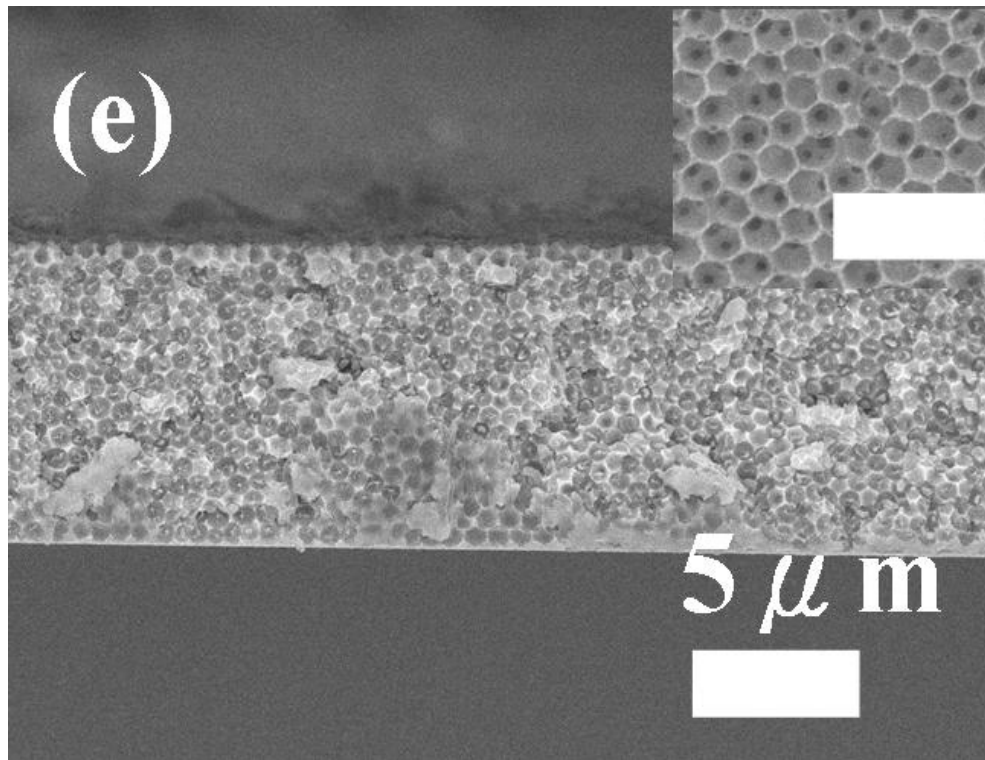


圖 5-15 以膠體晶體為模板進行不同電鍍時間所獲得之金屬鎳的反蛋白石結構，其 SEM 顯微形貌圖；(a) 10、(b) 15、(c) 20、(d) 30、(e) 60 以及(f) 150 min。 (續)

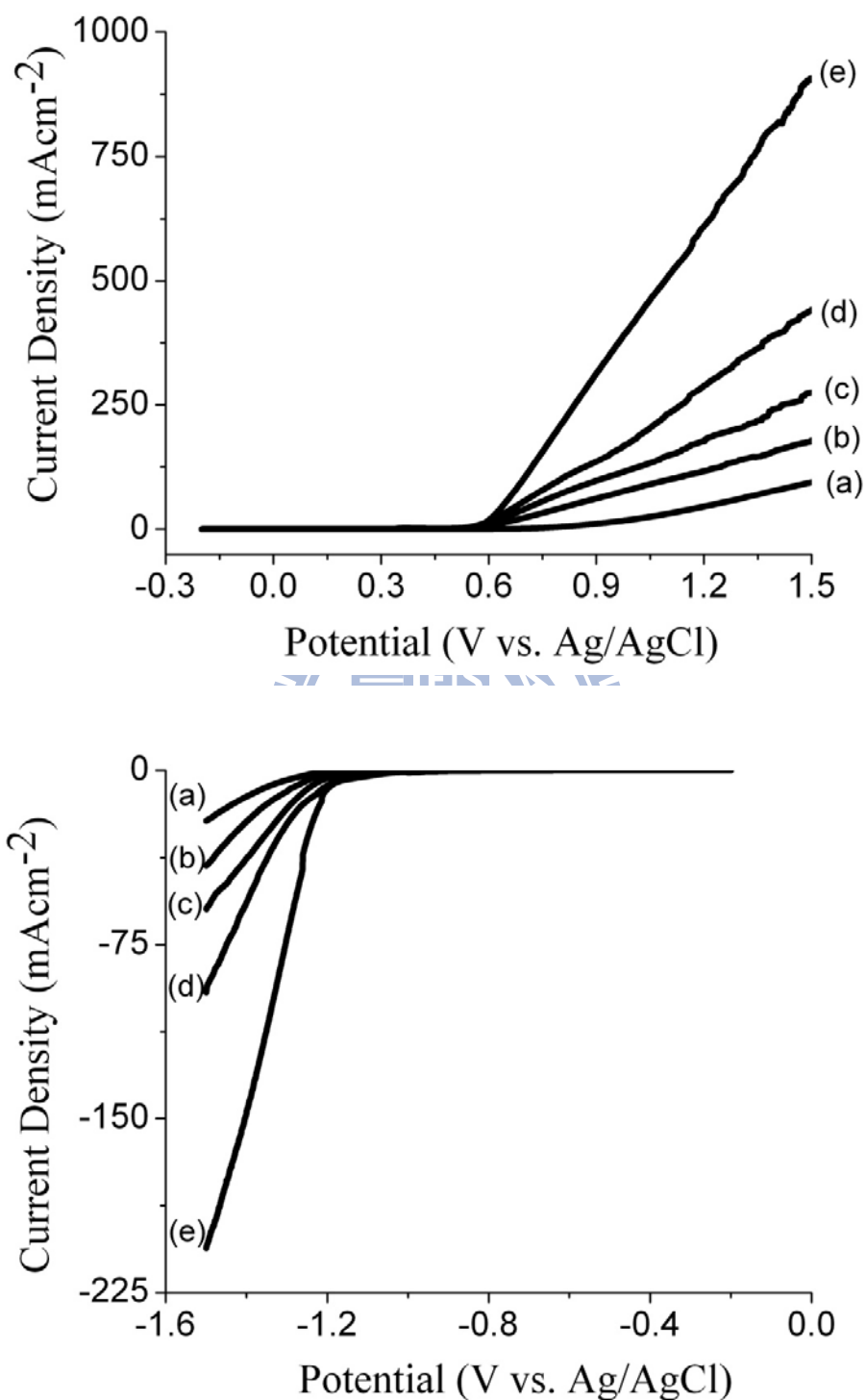


圖 5-16 不同鎳的反蛋白石結構層數與 *i*-V 極化曲線之關係圖，(a) OER 與(b) HER (掃描速率為 5 mV/s 的 1 M KOH 水溶液)。

然而有效活性面積的表現卻會隨著鎳的奈米線高度增加而降低，其可能的原因之一在於生成物與反應物之間的質量傳輸極為不容易【118,119】，因此會造成氣泡於奈米線上的堆積而使有效活性面積下降。反觀鎳的反蛋白石結構中，其以鎳為骨架做基礎所撐起的巨孔的中空結構，並有著 12 個孔洞方向可使生成物或反應物有效的達到進入或排除電極表面，因而充分的利用到整體的有效電極面積，達到最佳的催化活性效果。

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。

Sample	Height (μm)	Surface area (cm ²) ^{a)}	OER		HER	
			Measured current (mAcm ⁻²) ^{b)}	True current (mAcm ⁻²) ^{c)}	Measured current (mAcm ⁻²) ^{d)}	True current (mAcm ⁻²) ^{e)}
Ni Plate	N/A	1	94.7	94.7	21.7	21.7
1 layer	0.82	1.954	178.6	91.4	41.1	21.0
2 layers	1.25	2.979	275.3	92.4	59.6	20.0
3 layers	2.0	4.766	441.6	92.7	95.5	20.0
7 layers	3.8	9.955	907.2	91.1	206	20.7

a) surface area estimated.

b) current densities determined at 1.50 V (vs. Ag/AgCl).

c) values obtained from dividing the measured current densities by estimated surface areas

d) current densities determined at -1.50 V (vs. Ag/AgCl).

e) values obtained from dividing the measured current densities by estimated surface areas.

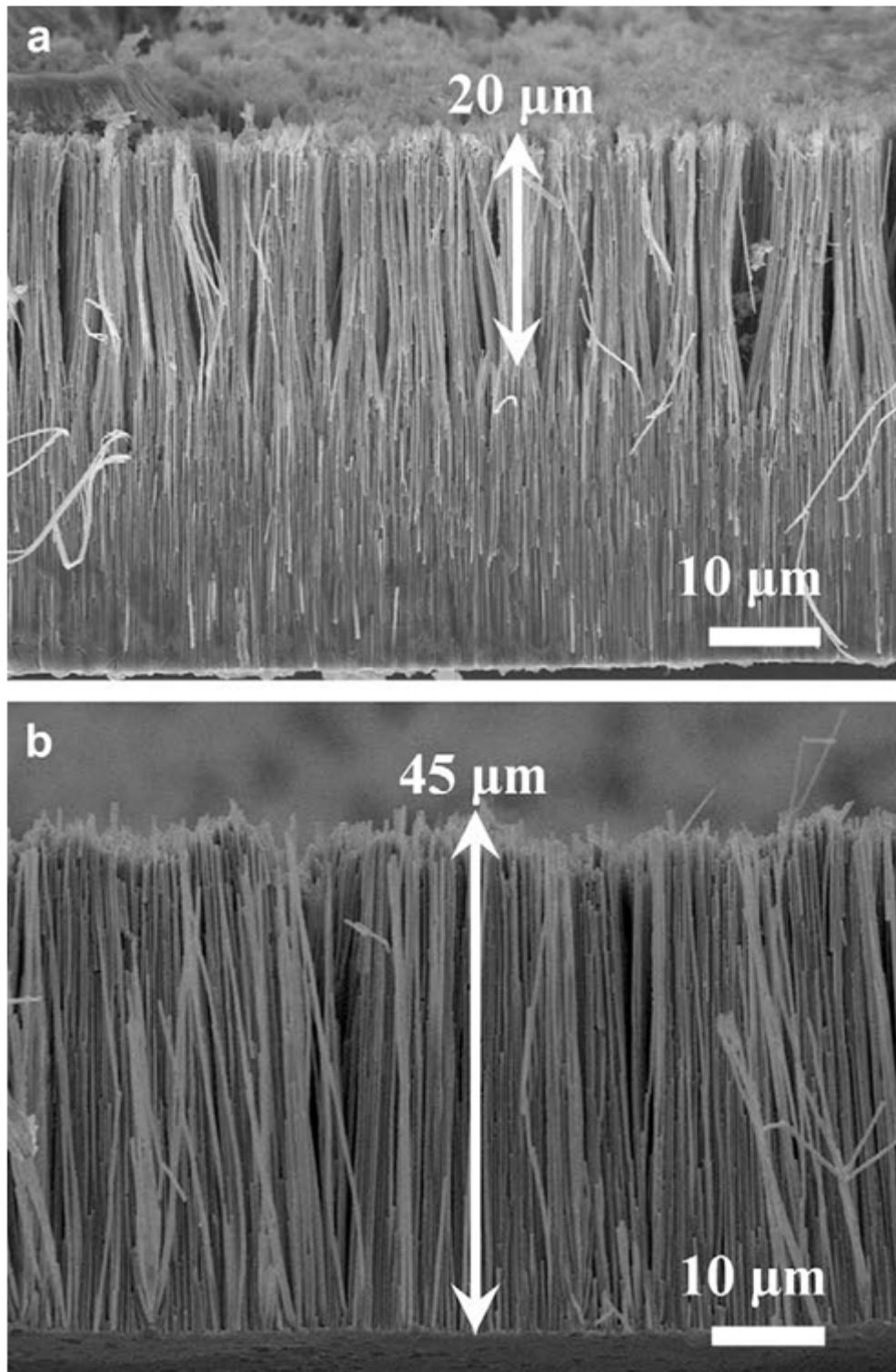


圖 5-17 以 AAO 為模板所製作的鎳奈米線陣列之 SEM 顯微形貌照片(a)
20 與(b) 45 μm 【118】。

Table 1 – Values for apparent and effective current densities for the Ni nanowires and planar Ni plate at selective potentials.

Sample	Surface area (cm ²) ^a	-1.20 V		-1.60 V	
		Apparent current (mA/cm ²)	Effective current (mA/cm ²)	Apparent current (mA/cm ²)	Effective current (mA/cm ²)
Planar Ni plate	1	4.16	4.160	39.39	39.390
20 μm nano-wires	126.1	16.44	0.130	78.94	0.626
35 μm nano-wires	220.3	27.00	0.123	186.28	0.846
45 μm nano-wires	283.1	30.20	0.108	282.23	0.997

a Based on geometric calculation from equation (1).

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】。

由文獻【120】中可以知道，電極面積越大時其整體的電解水催化活性越好。但在鎳的奈米線結構中，因為結構的支撐不足而使機械強度下降，導致整個鎳的奈米線結構於實際電解水應用上容易造成試片的損毀。然而結構的完整規則排列性亦影響到機械性質的優劣，並且蜂窩狀之結構具有優異的機械性質表現【121,122】。而目前所製作的鎳之反結構，便是以多層狀的蜂窩組織結構排列呈現之。因此在圖 5-19 的電解水 life time 測試上可觀察到，即使在長時間的電解水反應，其反應電壓訊號呈現出平穩的狀態，並未觀察到因結構的破壞使整個電解水 life time 能力表現呈現出弱化的趨勢。

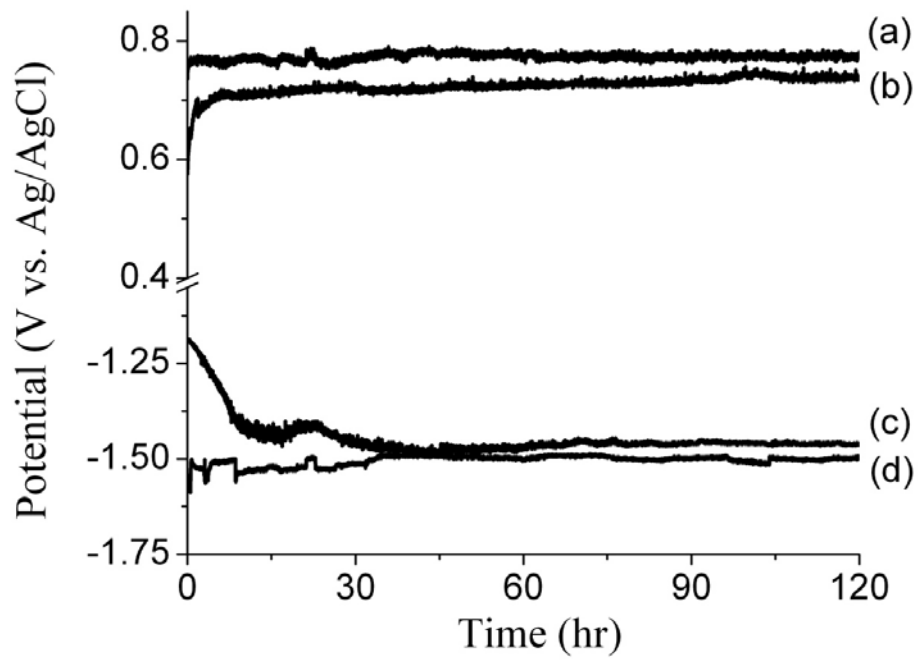


圖 5-19 定電流對鎳平板的(a) OER 與(b) HER 以及 3 層高度之鎳的反蛋白石結構之(c) OER 和(d) HER 長時間性能測試。

5-4 小結

1. 本研究成功的利用電泳自組裝法及電鍍製備出金屬鎳之反蛋白石結構。藉由改變不同的製程時間，我們可以製作出不同層數之反蛋白石結構。
2. 所製備之金屬光子晶體則具有光子能隙邊界。
3. 以管狀膠體晶體為模板，透過電鍍的方式可製作出光子晶體光纖結構，並且其光纖長度可長達 250 μm 以上。
4. 使用於電解水的活性電極時，呈現出高效率與高機械性質的表現，此亦將光子晶體結構帶領到其他的領域應用範疇。



第六章 氧化鋅反蛋白石結構製備

6-1 前言

氧化鋅為具有直接與寬能隙結構(3.36 eV)之材料，在室溫下為六方對稱的纖鋅礦結構(Wurtzite Hexagonal)，且為無對稱中心的氧化物半導體，其晶格結構如圖 6-1 所示。然而它的光電(Optoelectronic)與壓電(Piezoelectric)性質被廣泛的研究探討【123,124】。由 Lin【125】所提出的氧化鋅缺陷能帶結構(如圖 6-2)，可得知氧化鋅的 E_g 為 3.36 eV。但氧化鋅於合成的過程中，O 離子或 Zn 離子的偏離 1:1 之劑量比會造成晶體的內部缺陷，因此在不同缺陷下會有不一樣的激發態，而造成其他顏色的光放射。更進一步可以發現，製備氧化鋅材料具有許多方式諸如化學法、化學磊晶法、化學氣相沉積、濕式化學法、水熱法、電鍍法等【126-131】。並且藉由不同的製備方法與參數的調控可以使具 Wurtzite Hexagonal 之氧化鋅形成特殊的幾何形狀，如奈米線結構、奈米柱結構、奈米緞帶結構以及奈米花狀結構等【123】。

氧化鋅除了特有光電與壓電特性外，亦被使用於其他特殊用途之感應器(Sensor)如:溼度、溫度、磁塑(Magnetoelastic)、生物分子螢光偵測(Biomolecular Fluorescence Detection)以及敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell)等領域被大量的研究與發展【124,132-136】。由此

可知，氧化鋅為一應用非常廣泛的材料。而電鍍法為一簡單、廉價且快速的製程技術，如何將電鍍法引入並製作出有序規則排列的氧化鋅反蛋白石結構，是一有趣且具實用化的探討。

利用電鍍方式將氧化鋅材料電鍍入 PS 自組裝層的間隙中，所得到的氧化鋅反蛋白石結構已有些許研究【105,137-140】。如文獻【105,137】純粹探討當水與乙醇的比例改變時，電鍍所獲得的氧化鋅反蛋白石結構層之完整性。Yan 團隊【105】指出電解液使用的乙醇劑量越多時，氧化鋅反蛋白石結構的不完整性也越明顯，並推測氧化鋅鍍層的不完整性是受到電解液導電度變差所影響。然而當電解液在不加入乙醇時又因受到 PS 為疏水性材料的影響，以致於電鍍液無法完全滲入 PS 膠體晶體內部，因此無法獲得品質良好的氧化鋅反蛋白石結構。而文獻【138】則探討定電壓下不同電鍍溫度對氧化鋅反蛋白石結構完整性的影響，並指出電鍍溫度的高低會決定氧化鋅的鍍率。文獻【139】則是不同電流密度對電鍍氧化鋅反蛋白石結構完整性的觀察。他們認為電鍍氧化鋅反蛋白石結構時，氧化鋅的均質鍍膜最佳條件在電流密度為 10 mA/cm^2 時，會得到較平整的反蛋白石結構。文獻【140】說明氧化鋅反蛋白石結構具有增大 PL 強度訊號的能力。其研究結果指出氧化鋅與空氣所形成的三明治結構，會誘發介電禁錮效應(Dielectric Confinement Effect)而使 PL 強度的訊號會增大。然而，上述的研究並未呈現出氧化鋅反蛋白石結構

的電鍍速率，並且缺少探討長與短時間下的 PS 奈米球移除之熱處理溫度對氧化鋅反蛋白石結構材料內部 Zn 與 O 缺陷的變化與是否對 O 原子造成逸散現象。然而卻可藉由前人研究的貢獻【137,139】可得到的結論，少許配比的 EtOH/Water 及低電流密度條件下進行電鍍製程時，將可獲得較佳品質的氧化鋅反蛋白石結構以及強 PL 訊號放射能力。因此，在本章節中將進一步降低水醇比例與電流密度，探討以水醇(90-10 vol%) 混合所製備出來的 $Zn(NO_3)_2$ 電鍍液在 1 mA/cm^2 條件下製作氧化鋅反蛋白石結構品質的好壞，並觀察其鍍層速率以及透過固定熱處理溫度(500°C)以不同熱處理時間進行 PS 球移除，進而利用 XRD 觀察氧化鋅反蛋白石結構的結晶相變化、以拉曼量測(Micro-Raman Analyzer)探討氧化鋅反蛋白石結構內部原子晶格震動的現象、光致發光光譜(Photoluminescence Spectrometer)之氧化鋅反蛋白石結構於 UV 放射強度訊號的變化情形，最後將使用 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 進行氧化鋅反蛋白石結構材料內部 Zn 與 O 的比例變化。

6-2 實驗方法

6-2.1 膠體晶體之製備

將 1 g 的 PS 奈米微球均勻的分散於 100 mL 的乙醇溶液中，並且控制此懸浮液的 pH 值~8，以獲得具有穩定懸浮效果的電泳懸浮液。接著

以電場強度 10 V/cm 的條件下進行電泳自組裝 10 min，將可獲得最密堆積結構的 PS 奈米微球組裝層於 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的 ITO 載體上，且其自組裝層厚度約 $14 \mu\text{m}$ (約 29 層)。

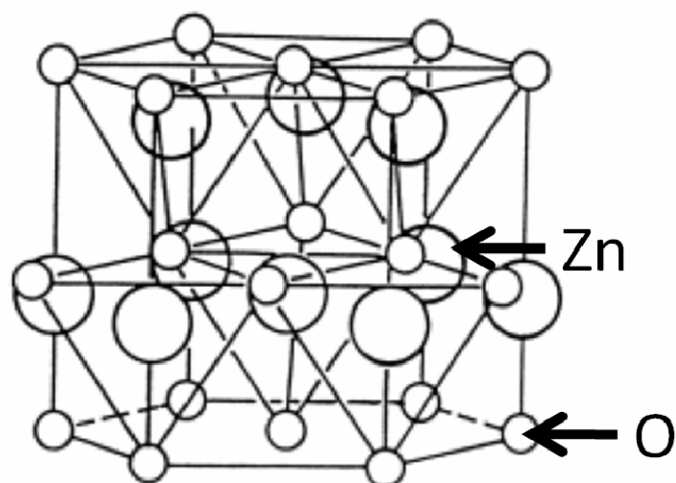


圖 6-1 氧化鋅為 Wurtzite Hexagonal 的晶體結構示意圖。

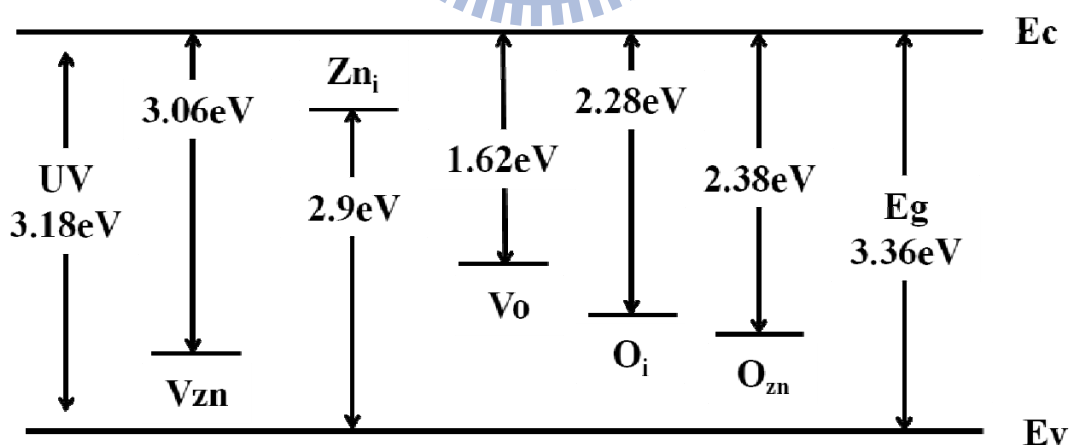


圖 6-2 Lin 指出的氧化鋅能帶結構示意圖【125】。

6-2.2 氧化鋅反蛋白石結構製作

氧化鋅電鍍液的製備主要是以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 加入水(90 vol%)與乙醇(10 vol%)的混合溶液中，進而調配成 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 電鍍液。於 50 °C 的空氣環境下進行乾燥處理後的 PS 自組裝結構放入氧化鋅電鍍液中，以定電流(1 mA/cm²)方式於 70 °C 的水浴槽環境中進行氧化鋅電鍍(自組裝結構放置於陰極)。在電鍍製程過後，將具有氧化鋅膜的 PS 膠體晶體，於大氣環境下放入 500 °C 的燒結爐中進行 PS 球的移除作業，最後可以獲得具有週期性且可控制層數之氧化鋅反蛋白石結構。

6-2.3 氧化鋅反蛋白石結構材料性質量測

PS 膠體晶體與氧化鋅反蛋白石結構的表面形貌是由 FE-SEM JSM-6700 觀察。XRD 的繞射圖形量測主要是以 XRD Siemens D5000 CuK_α X-ray ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)所獲得。微拉曼分析儀是由 LabRAM HR 800 with Ar laser (514 nm)進行量測分析。光激發光光譜儀是以 Kimmon IK Series He-Cd laser (325 nm)進行觀察與探討。X-Ray Photoelectron Spectroscopy 使用 Thermo Microlab 350 (X-Ray 為 Mg K_α)進行偵測。

6-3 結果討論

6-3.1 電泳自組裝膠體晶體

垂直式電泳法【95】製作膠體晶體，其製程相較於其他自組裝方式

快速。然而必須注意的是，當膠體粒子表面帶電位(Zeta Potential)過高時，會造成粒子的電泳遷移率(Electrophoresis Mobility)加速，因此適當的控制膠體粒子的表面電位是必須與絕對的。另外，外加電場亦會增加膠體粒子於液體中的移動速度，如電泳移動速率公式 $v = E \times \mu$ (v : 膠體粒子移動速度; E : 電場強度; μ : 電泳遷移率)所示。膠體粒子的移動速度正比於電場強度與電泳遷移率，因此在適當的電場強度與表面帶電位量條件下，可以獲得完美的膠體晶體結構，且其結果如圖 6-3 所示。

在 PS 膠體晶體浸入氧化鋅電解液的實驗中，經過實驗的反覆觀察發現，當膠體晶體層厚度太薄時，將使自組裝層在氧化鋅電鍍液中瓦解。但當膠體晶體厚度太厚，則是使氧化鋅電鍍液不容易滲透入 PS 自組裝層的孔隙中，或是滲透不均勻以致後續電鍍完所得到的反蛋白石結構不完整而此結果與先前製作鎳的反蛋白石結構雷同【141,142】。考量上述因素，在本論文研究中觀察發現當基板為 ITO 時，以電泳時間 10 min 所獲得的自組裝層厚度約 14 μm 之膠體晶體作為電鍍氧化鋅的模板，可以得到再現性良好且平整的氧化鋅反蛋白石結構。

圖 6-4 顯示固定電流密度 1 mA/cm^2 所獲得電鍍氧化鋅反蛋白石結構過程的 V-t 關係曲線圖。在電鍍沉積氧化鋅其反應式為【138】：

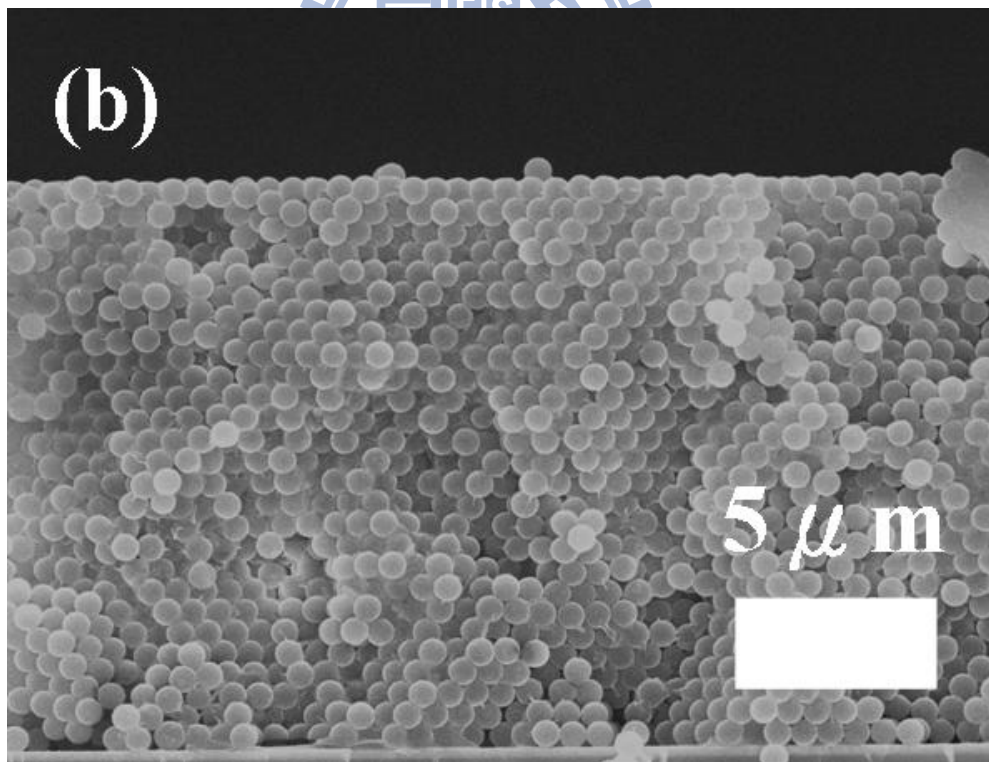
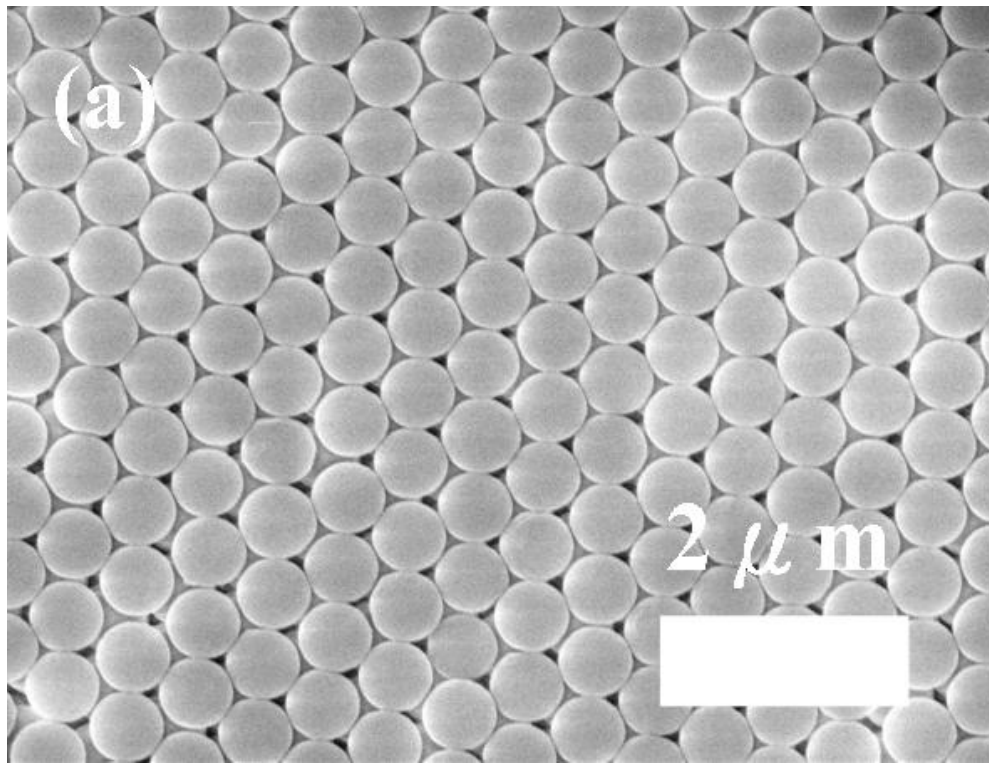
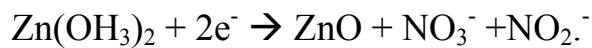
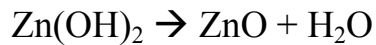
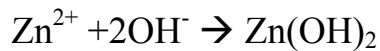
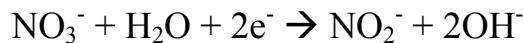


圖 6-3 利用垂直式電泳裝置於電場強度 10 V/cm ，電泳時間 10 min 所獲得之膠體晶體顯微結構，(a)上視圖與(b)側視圖。



在此圖 6-4 的 V-t 訊號關係中分別取出四個不同的電鍍區域來進行探討。第一個時間階段為圖 6-4(a) 的部份，電壓訊號將隨著時間的增加而急劇的下降。Liu【138】利用定電壓實驗進行電鍍氧化鋅鍍膜指出，電流訊號急速下降為 ITO 電極表面與電解液之間的電雙層間的電荷放電與累積所造成。然而在 Liu 的實驗之 *i-t* 訊號關係圖之結果顯示，電流訊號急速下降僅短短的十幾秒即結束，接著是成核成長所造成的電流上升訊號曲線圖。而本研究中卻發現在電壓訊號最低點處可以得到第一層的氧化鋅反蛋白石結構，其表面形貌如圖 6-5(a) 所示。由實驗上的 SEM 顯微形貌觀察，推測在電壓訊號急速下降的過程中，氧化鋅膜成核需要較大的能量而成長中的氧化鋅所需能量相對較低所致。當經過電壓訊號最低點後，電壓會平穩且緩慢的增加，如圖 6-4(b) 部分所示。在形成第一層氧化鋅反蛋白石結構後，因為 PS 膠體晶體空間侷限的影響，使氧化鋅膜成長空間被限制為固定的 26% 體積比。由於氧化鋅為半導體材料的緣故，因此可進一步的由 $V = I \times R$ 與 $R = \rho \times t / A$ 可以得知，在固定面積的條件下電阻將隨著鍍層厚度的增加而升高，因而使的電壓訊號有增

加的趨勢。由此可知氧化鋅鍍層於 PS 膠體晶體中隨著厚度緩慢增加時，其電阻值也會隨之增加，進而得到穩定且緩慢增大的電壓訊號。在實驗中的反覆觀察發現，可藉由此 V-t 訊號趨勢走向間接判斷 PS 膠體晶體自組裝品質的好壞以及氧化鋅鍍層成長的厚度均勻度與穩定性。圖 6-4(c) 則指出當氧化鋅反蛋白石結構的電鍍層快接近封孔時，電壓會有劇烈且明顯的訊號變化發生。此原因可歸咎於，在最上層膠體晶體已經不再有 26 % 體積因子的侷限現象，其圖 6-5(c) 的 SEM 可以表示出最上層的氧化鋅反蛋白石結構接近封孔的表面形貌。最後，在圖 6-4(d) 可以獲得的電壓訊號有不穩定飆升的現象，藉由圖 6-5(d) SEM 的上視圖結果推測，可能是因為表面不再有 PS 膠體晶體的空間侷限影響情況下，表面的氧化鋅平面鍍層有著其他顯微形貌的枝狀結構產生，以致於造成的電壓訊號跳動劇烈現象。圖 6-5 所有的 SEM 顯微結構皆於空氣環境下燒結 30 min 以去除 PS 奈米微球，而獲得的氧化鋅反蛋白石結構試片。並於自組裝層高度 14 μm 且使用 PS 奈米微球粒徑 720 nm 的膠體晶體結構中，經由 SEM 影像形貌所測得的厚度與電鍍時間可以獲得一個固定的電鍍速率為 266 nm/min。並且由圖 6-5(d) 可以看出，氧化鋅鍍層高度超過 PS 自組裝結構時，其鍍層間的界面為一表面平整界面，由此可說明本實驗所選用的電鍍液配方與電鍍條件，可平整且穩定製作所需的氧化鋅反蛋白石結構。

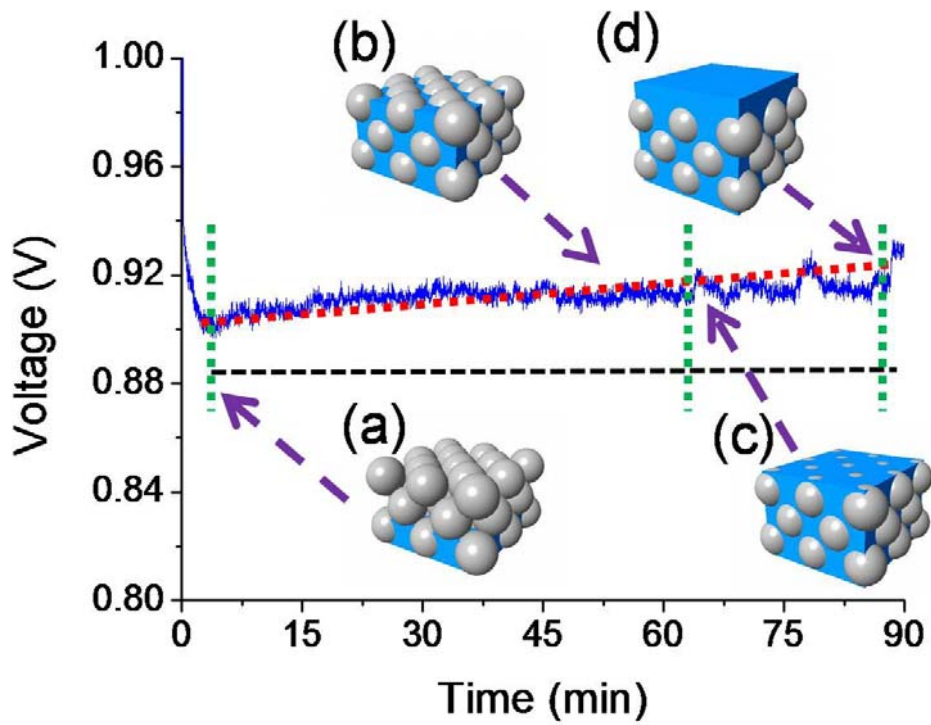


圖 6-4 定電流(1 mA/cm^2)條件下所測得之電壓訊號值與氧化鋅鍍層高度變化之相互對應關係圖。

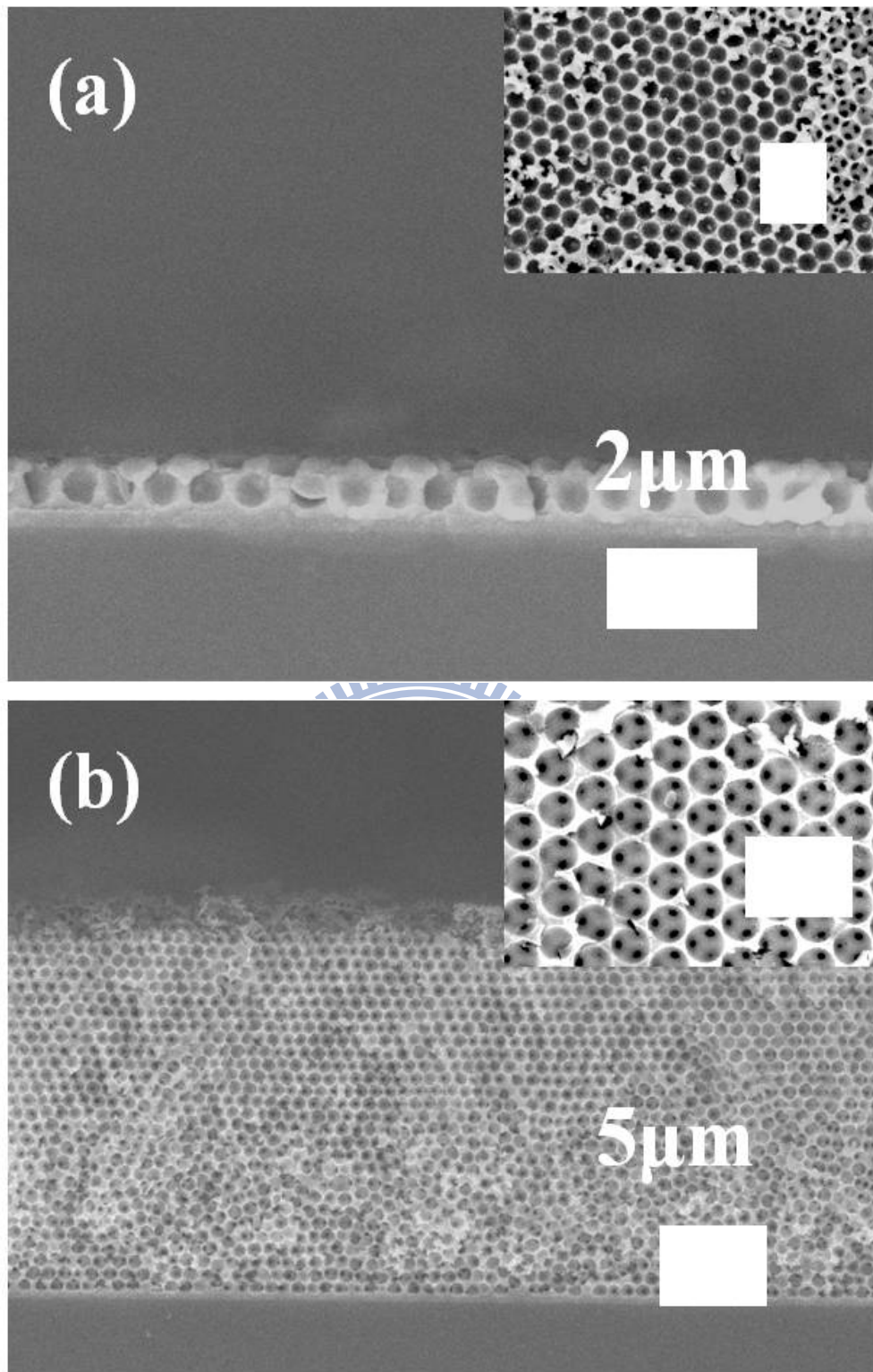


圖 6-5 定電流下所測得之電壓訊號值區域(a)~(d)與氧化鋅鍍層高度之 SEM 顯微結構側視圖，其右上角為該結構的上視圖(scale bar = 1 μm)。

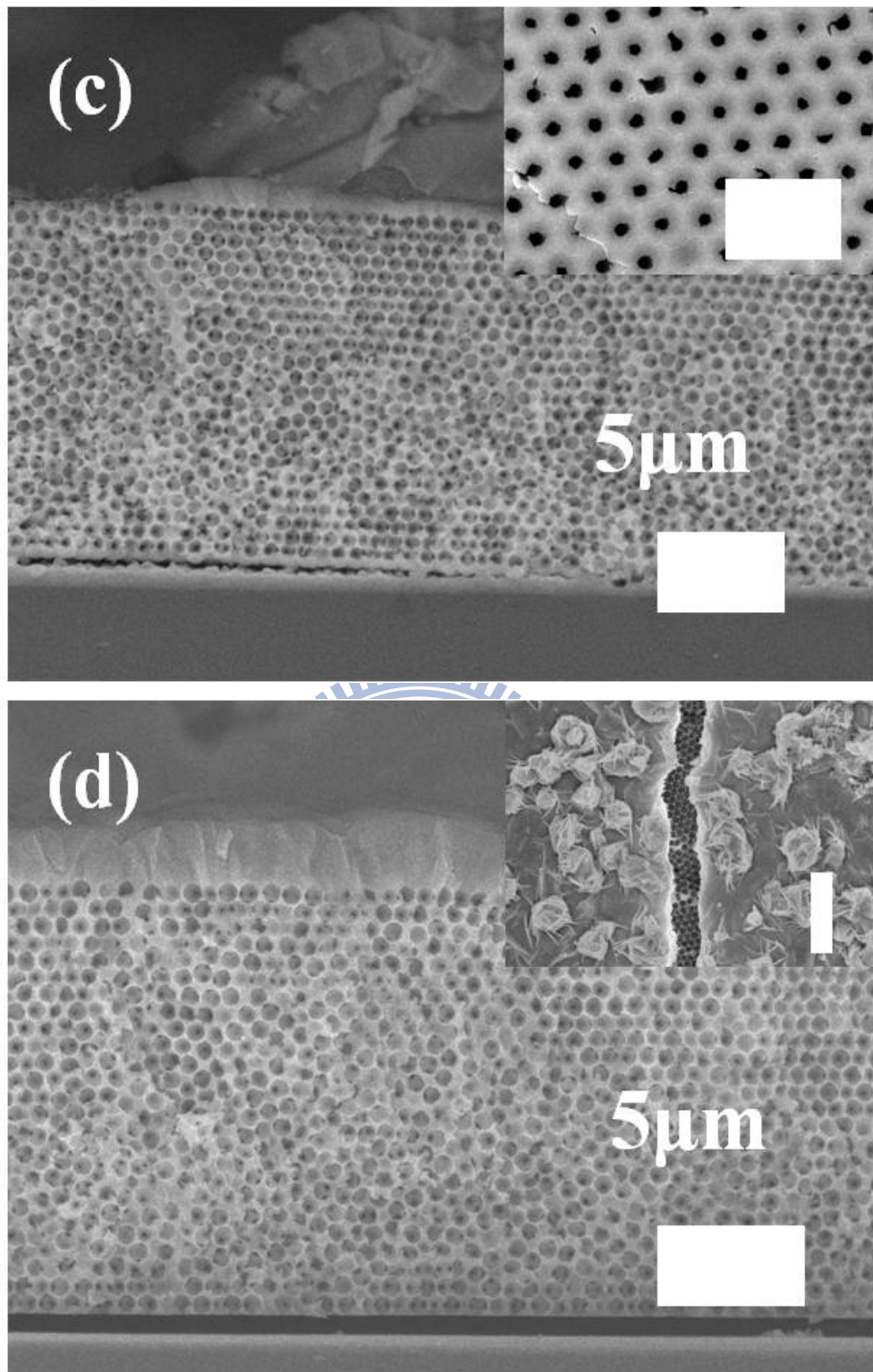


圖 6-5 定電流下所測得之電壓訊號值區域(a)~(d)與氧化鋅鍍層高度之 SEM 顯微結構側視圖，其右上角為該結構的上視圖(scale bar = 1 μm) (續)。

6-3.3 氧化鋅反蛋白石的 XRD 晶相結構檢測

圖 6-6(a)為氧化鋅反蛋白石結構於電鍍 15 min 後進行 PS 奈米球移除，所獲得的 SEM 顯微結構照片其鍍層高度約為 4 μm ，並可再次驗證本論文研究所使用的電鍍配方，其氧化鋅反蛋白石結構的鍍層速率約為 266 nm/min。而圖 6-6(b)為 15 min 電鍍後，於 500 $^{\circ}\text{C}$ 的空氣環境下以不同的熱處理時間移除 PS 奈米球，其 XRD 繞射圖形的變化。從 XRD 的繞射圖形(JCPDS 361451)可以知道此為典型的 Wurtzite 相氧化鋅多晶結構，且其晶格常數 a 軸為 3.248 \AA 與 c 軸為 5.206 \AA 。然而在不同的高溫移除 PS 奈米球時間下，此 XRD 繞射圖形中並未有明顯的改變，此顯示出即使在長時間的熱處理下，氧化鋅反蛋白石結構並未發現有明顯的晶相變化。

6-3.4 氧化鋅反蛋白石結構的 Raman 特性觀察

在圖 6-7 的 Raman 光譜結果發現，所製備的氧化鋅反蛋白石結構中所獲得的三個主要波峰分別為 334, 438 及 578 cm^{-1} 。由文獻【143-146】可以得知此氧化鋅反蛋白石結構為空間群(Space Group) $C6V4$ 的 Hexagonal Wurtzite 相。由 Brillouin zone 的 Γ point，可以得知氧化鋅正常的晶格震動模式為： $\Gamma=A_1+2B_1+E_1+2E_2$ ，其中的 E_1 、 E_2 與 A_1 為第一拉曼活性模數(The First Order Raman Active Modes)，而 B_1 模態是不會存在於拉曼光譜中。在波段 438 cm^{-1} (E_2 (high)) 為氧化鋅具有的 Hexagonal

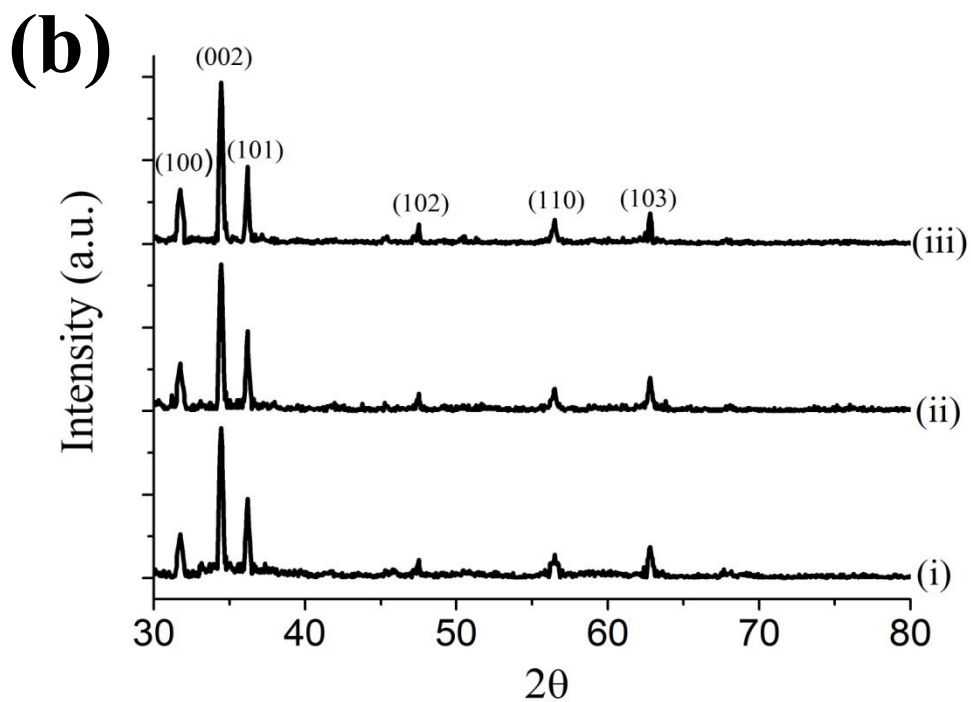
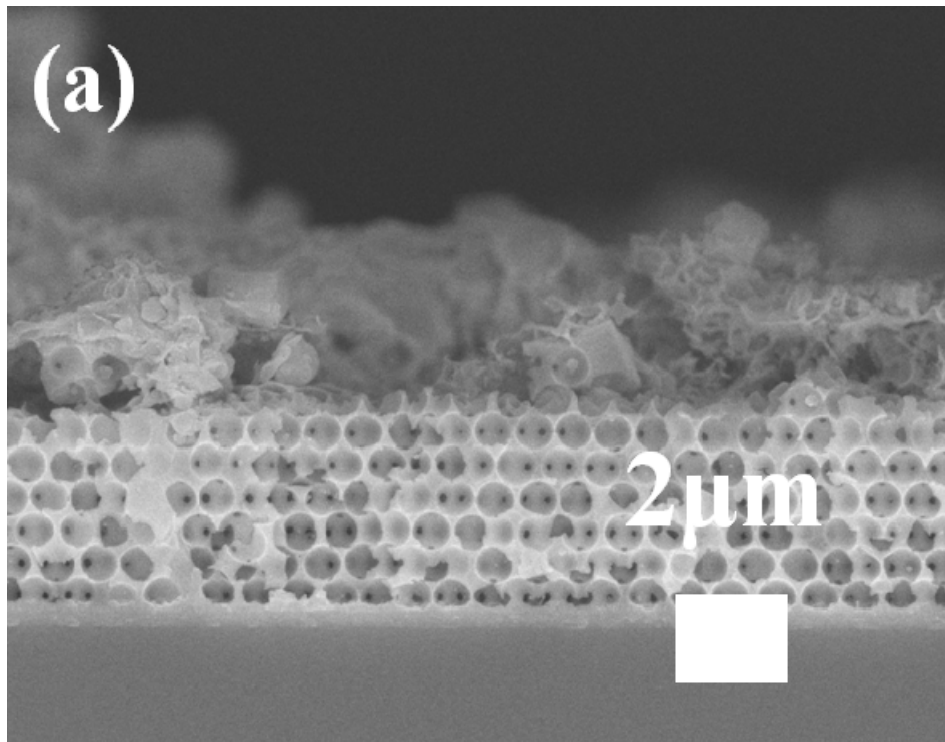


圖 6-6 (a)電鍍 15 min 所獲得的氧化鋅反蛋白石顯微形貌、以及(b)氧化鋅反蛋白石結構於 500 °C 且不同燒結時間所獲得的 XRD 繞射圖，(i) 30、(ii) 60、(iii) 180 min。

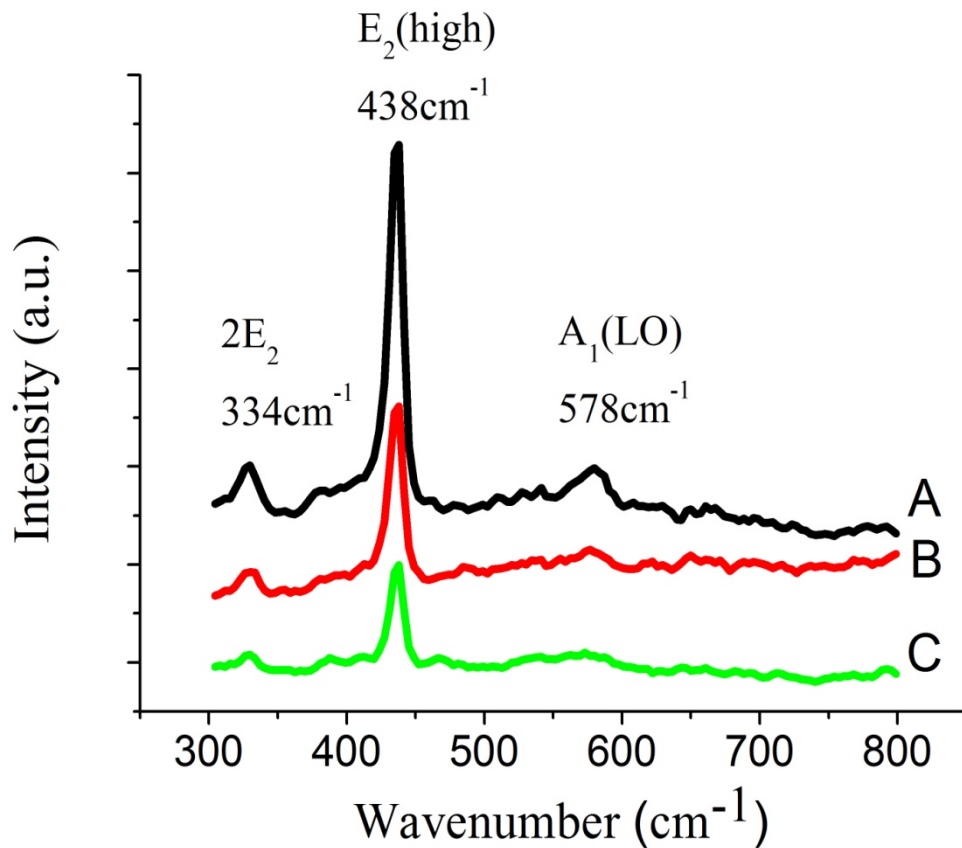


圖 6-7 氧化鋅反蛋白石結構於 500 °C 且不同燒結時間所獲得的拉曼光譜圖，(A) 30、(B) 60、(C) 180 min。

Wurtzite 相其非極化光聲子模態。而 334 cm^{-1} (2E_2) 波峰被認為是多重聲子影響所造成的第二次序拉曼訊號【147】。並且， 578 cm^{-1} 被大部分的研究歸咎於是 A_1 或 E_1 對稱的 LO 聲子訊號【148,149】。

然而，有些學者認為此波峰(578 cm^{-1})為缺陷，如 oxygen vacancies、Zn interstitials 或是其他缺陷的結合所產生的訊號【150,151】。Exarhos 與 Sharma【152】分別指出兩個可能的原因：一為熱誘發所造成的結晶面重新排列(Crystallite Reorientation)，二為聲子模態於晶格不純物所造

成的選擇性共鳴增強(Resonance Enhancement of Selective Phonon Modes Result from Lattice Impurities)。Exarhos 指出當氧化鋅之間的劑量比偏離 1:1 時，激態的鋅離子將會誘發 LO 波段的共振現象，而使 LO 波段的訊號強度增強。因此本論文研究將再藉由 PL 的觀察結果與利用 XPS 進行氧化鋅反蛋白石結構內部氧缺陷的探討，進而比對 Exarhos 所指出的氧化鋅內部鋅與氧的化學劑量比偏離 1:1 的情況下，LO 波段會有明顯的共振現象。

6-3.5 氧化鋅反蛋白石的光激發光特性

圖 6-8 指出氧化鋅反蛋白石結構在 500 °C 的高溫下且不同的熱處理時間，其 PL 的變化情形。氧化鋅反蛋白石結構於雷射光照射時，顯示出一個高強度訊號分別發生在 382 nm 與 388 nm 波段。而此為紫外光放射，並且有兩個小波峰 500 與 637 nm 於熱處理移除時間 30 及 60 min 獲得，在燒結時間增加至 180 min 時此兩個小波峰有明顯下降且逐漸消失的現象。Studeninkin 【153】指出氧化鋅薄膜的深層放射(Deep-Level Emission)為 UV (380 nm)、green (510 nm)與 yellow-orange (640 nm)區段。在本論文研究中以 PL 測試可發現，PS 奈米球移除的熱處理時間增加時，其氧化鋅反蛋白石結構的 UV 放射訊號除了會有紅移現象外，其強度也會隨之減弱。氧化鋅反蛋白石結構的 UV 放射主要是源自於自由激子於 near band edge emission。而可見光放射可能的原因被某些研究歸咎為本

質缺陷放射，如 zinc vacancy (V_{Zn})、oxygen vacancy (V_o)、interstitial zinc (Zn_i)、interstitial oxygen (O_i)以及 anti-site oxygen (O_{Zn})【154】。然而在可見光波段的放射學理上仍然有著許多的爭議與矛盾【143,155】。並且在 Fonoberov 與 Balandin【156】的報告中已詳細的探討 UV 放射紅移現象 (Red Shift)的兩個可能原因，即禁錮激子(Confined Excitons)或表面的離子鍵能與施體激子(Surface-Bound Ionized Acceptor-Exciton Complexes)的混合所致。而在 Mei【154】提到當熱處理溫度增加時，其研究發現氧化鋅的 UV 放射亦有紅移現象。Seong【157】指出氧化鋅材料經過高溫的燒結時，其氧化鋅材料內部的氧在高溫下會造成逸散，而使氧化鋅化學劑量比遠離 1:1 的情況，如在熱處理溫度到達 700 °C 時，將氧化鋅試片再以 PL 測試，可發現可見光波段會有波峰再次形成。由本論文研究的 Raman 結果可以知道，氧化鋅反蛋白石結構隨著 PS 奈米球的移除熱處理時間增加，其 A_1 (LO)訊號會有降低的趨勢，然而再與實驗結果的 PL 相互比較後，發現 green (510 nm)與 yellow-orange (640 nm)區段的訊號強度會隨之降低。而此論文研究結果與文獻【150,151】所提出的 A_1 (LO) 為缺陷訊號結果一致。因此，本論文研究將再以 XPS 更進一步的探討與觀察熱處理時間對氧化鋅反蛋白石結構內部鋅與氧劑量比的變化現象。

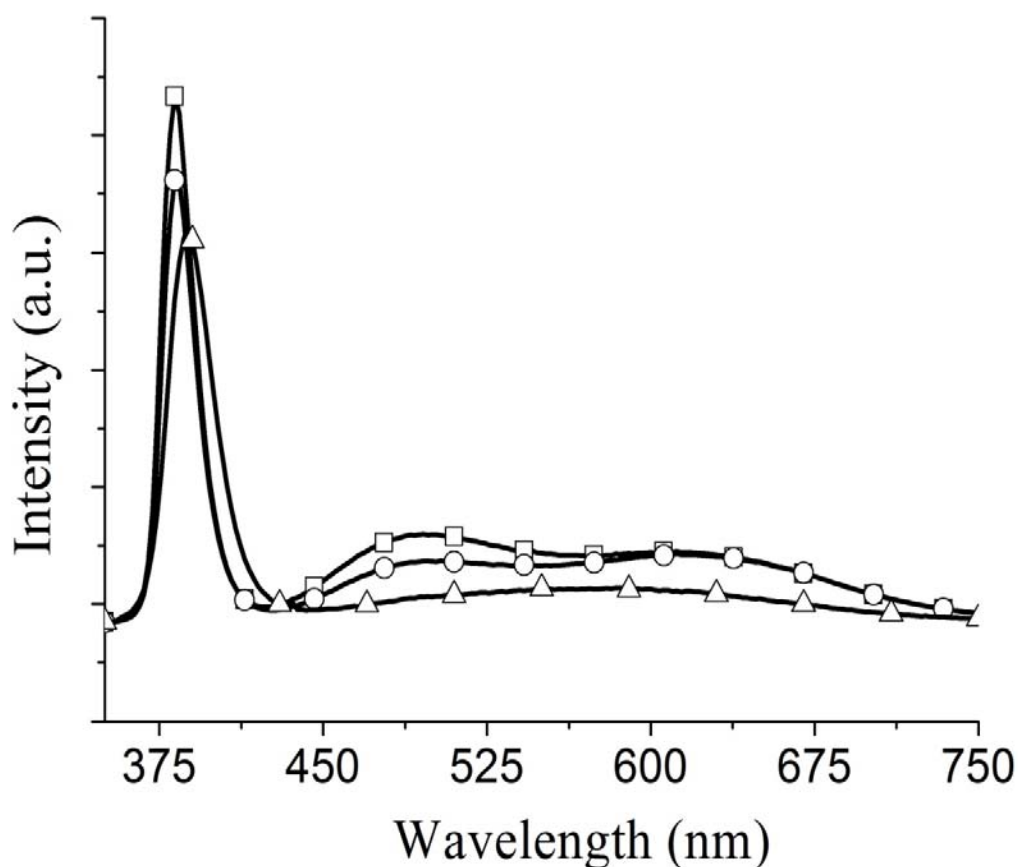


圖 6-8 氧化鋅反蛋白石結構於不同 PS 奈米球熱移除時間 30 (□)、60 (○) 與 180 min (△) 下所獲得的光激發光光譜圖。

6-3.6 氧化鋅反蛋白石結構之 XPS 分析與探討

氧化鋅反蛋白石所獲得的 XPS 能譜圖結果顯示於圖 6-9 與圖 6-10 中。圖 6-9 中為在不同的 PS 奈米球熱移除時間下，氧化鋅反蛋白石結構所獲得的 1022.5 eV 與 1045 eV 訊號分別為 Zn^{2+} 於 $2p_{3/2}$ 與 $2p_{1/2}$ 的軌域【157】。圖 6-10 為氧化鋅反蛋白石於不同的 PS 奈米球熱移除時間所得到的內部的 O_{1s} 軌域變化從 532.6 eV 到 532 eV 與 531.4 eV。Seong【157】

提到在 500 °C 下進行熱處理， Zn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 軌域越往高能方向偏移時，氧化鋅材料內部的氧缺陷將會越少，此意味著有較多的鋅與氧原子鍵結在一起。在 XPS 實驗中亦觀察到，當 PS 奈米球熱移除時間增加時， Zn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 軌域往高能方向偏移會更明顯，此也因為鋅與氧鍵結的大量形成，造成 PL 光譜測試時，500 與 637 nm 波峰會逐漸消失，Raman 的 LO 訊號逐漸縮小的結果。並且本實驗的 XPS 光譜 Binding Energies 的趨勢與 Khallaf 的研究結果【158】相符合，而 Khallaf 亦指出氧化鋅經過時效處理後，其 Zn $2P_{3/2}$ 軌域將會微量的偏移，然而此現象皆顯示此 Binding Energy 為氧化鋅的特性。亦有文獻【159-161】指出 531.8 eV 為 O^{2-} 在氧化鋅內部的氧缺陷位置，532.6 eV 為氧化鋅薄膜的表面的氧分解或是氧的化學吸附所造成，而 530.2 eV 為鋅與氧之間的鍵結能。

由圖 6-10 所示可以看出，在圖(a)與圖(b)中，氧與鋅的鍵結能 O_a 跟氧的缺陷能 O_b 作相對強度比較時，會隨著 PS 奈米球熱移除時間的增加而增大。而以圖(c)與圖(a)、(b)比較其 O_a 與 O_b 的相對強度時有些微的差異，但由 O_c 來比對時可發現 O_c 的變化有明顯的增大，此意謂著在空氣環境下進行的熱處理時間在 60 min 以前，氧化鋅反蛋白石結構會對其表面的進行大量的氧分解或是氧的化學吸附。從圖 6-10 (a) ~ (c)可發現另一現象，即長時間的熱處理，會使氧化鋅反蛋白石結構於空氣中吸附或解離較多的氧氣，但當熱處理時間拉長時， O_c 將明顯的增加達並到飽和，

而使多餘的氧離子擴散入氧化鋅反蛋白石結構內部的氧缺陷位置，因而造成圖(c)的鋅與氧鍵結能特別的明顯。利用 XPS 進行氧化鋅內部的氧離子與鋅離子鍵結的探討，其研究結果顯示氧化鋅反蛋白石結構在較長久的熱處理時間時，鋅與氧會形成大量的氧化鋅鍵結，是以其 PL 於 500 與 637 nm 的波峰訊號會傾向消失，與 Raman 測試所獲得 LO 區段的變化會有明顯變弱的結果。

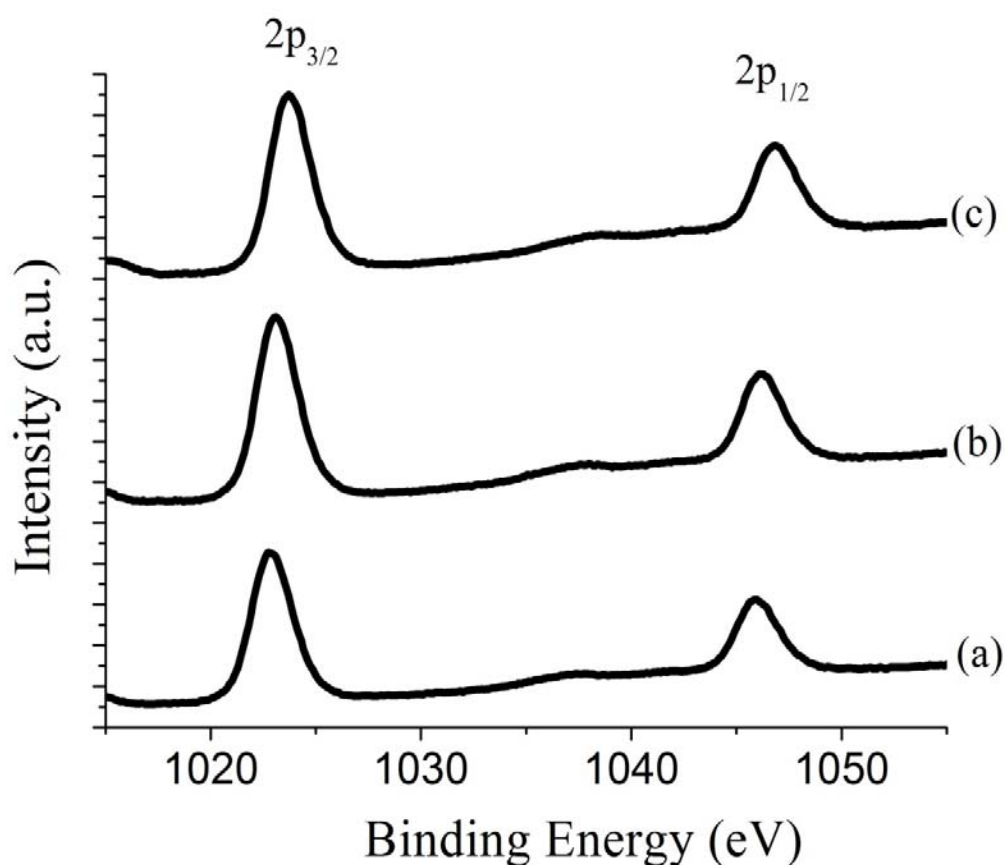


圖 6-9 氧化鋅反蛋白石結構於不同的 PS 奈米球熱移除時間下，所獲得 XPS 的 Zn²⁺ 訊號位置，(a) 30、(b) 60、(c) 180 min。

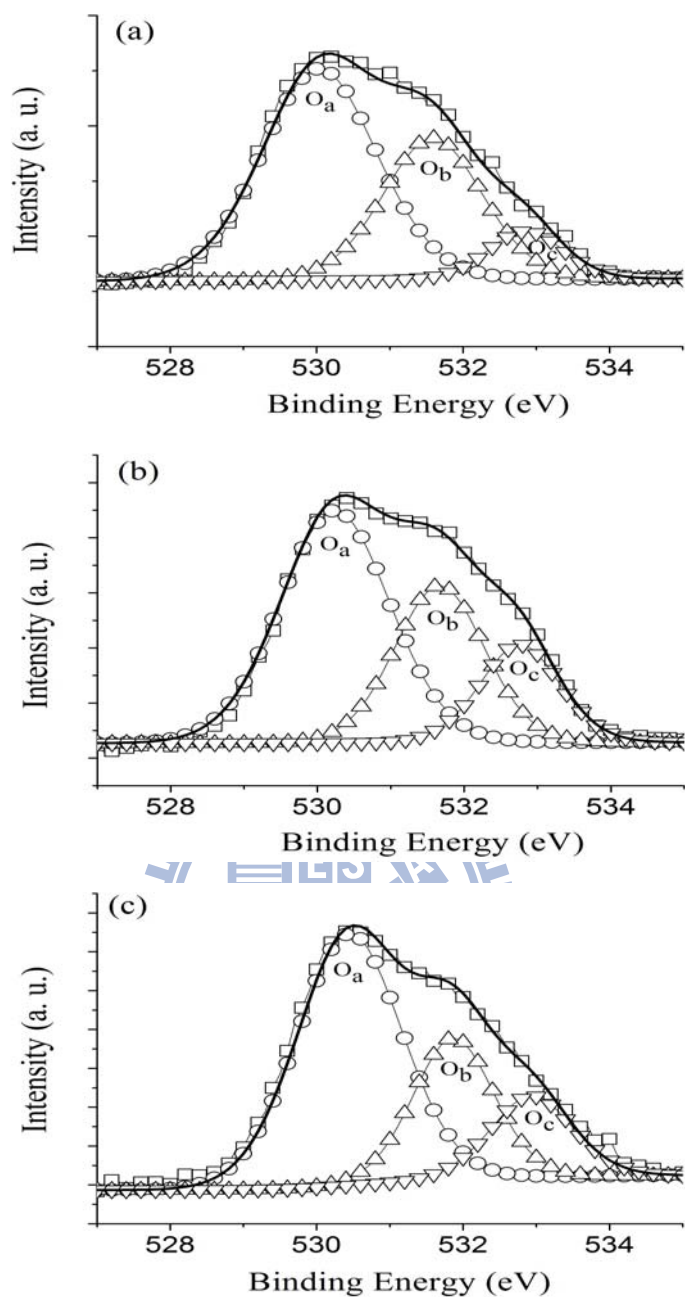


圖 6-10 氧化鋅反蛋白石結構於不同的 PS 奈米球熱移除時間下，所獲得 XPS 的 O_{1s} 軌域情況及其 fitted 結果。PS 奈米球熱移除時間分別為(a) 30、(b)60 以及(c)180 min。其中， O_a 為 530.2 eV (○)、 O_b 為 531.8 eV (△)、 O_c 為 532.6 eV (▽)、實驗結果 (□)與 Fitting 結果 (—)。

6-4 小結

1. 電泳方式自組裝膠體晶體為一快速方式，然而外加電場強度與膠體粒子表面帶電位量皆會影響最密堆積的完整性。
2. 在電鍍氧化鋅薄膜於膠體晶體空隙中，其電鍍速率為 266 nm/min 且其結構為六方晶結構，並藉由電壓訊號的穩定性可判斷電鍍膜品質的優劣。
3. 在不同的 PS 奈米球移除熱處理時間下，XRD 繞射圖形並未觀察出任何不同的變化，但在 Raman 與 PL 測試中發現，不同的燒結時間會影響氧化鋅內部聲子震動行為，並且增加燒結時間所獲得的 UV 發射光譜強度會變弱與紅移現象。
4. 以 XPS 檢測不同的燒結時間對氧化鋅的影響，可以發現燒結時間的增加會增加氧化鋅表面吸附氧離子以及氧離子擴散入氧化鋅材料內部，形成化學劑量比更接近 1:1 的氧化鋅材料。
5. 本研究開發出一個較快速的製備氧化鋅反蛋白石結構之方法，是以濕式製程之電泳與電鍍的結合並配合適當的熱處理，可以在 4 小時內成功製備出較少缺陷的氧化鋅反蛋白石結構。

第七章 膠體晶體於 LED 光萃取效率之應用

7-1 前言

近年來綠色產業之一的發光二極體(Light Emitting Diode; LED)由於低成本、低能源消耗以及使用壽命長等優點，已被列入為重點科技的一環並且逐漸的取代傳統白熾光源技術。然而除了高功率 LED 具有高亮度的應用外，一般性的 LED 其亮度仍然普遍的不足。因此，如何使 LED 具有更高的發光效率，是現今學術與產業界於 LED 的重點研究之一。

LED 元件亮度高低與否，通常皆以外部量子效率(External Quantum Efficiency; η_{ext})量化之。所謂的外部量子效率為每秒由半導體元件內部射出的光子數量除以每秒流進半導體元件的電子數目。而外部量子效率又可為內部量子效率 (Internal Quantum Efficiency; η_{int}) 與光萃取效率 (Extraction Efficiency; $\eta_{\text{extraction}}$) 的乘積，即 $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{extraction}}$ 【162】。其中，內部量子效率為主動層(Active Layer)每秒發射的光子量除以每秒流入半導體元件的電子數目，內部量子效率與磊晶品質息息相關；在磊晶技術的日漸進步下，藍光 LED 的內部量子效率可接近到 100%【163】。另一方面，光萃取效率為主動層光子產生量與成功離開半導體元件內部之光子量的比值。藉由斯涅爾定律(Snell's Law)可以得知當光由具有高折射率的半導體材料射入低折射率的空氣介質時，會受到臨界角度的影

響而形成光的全反射現象。如同文獻紀載【162-165】指出 GaN-based 的 LED 折射率 2.5，空氣折射率為 1，其全反射臨界角經由計算可得知為 23° ，因此其整體的光逃脫量只有 4%。由上述可知 LED 實際出光量相當的低，因此如何增加光的萃取效率實為一重要的研究議題。

高亮度的 LED 中，其光萃取效率與製程(此處的製程指的是外部或基材底部形貌及元件結構的改變)有著極為密切的關係。有研究指出將 LED 元件頂端製作成半球型【166】或倒圓錐形【167】可增加光的萃取效率，並且有另外一派的研究則著重於 LED 表面粗化製程【168-172】。然而半球型以及倒錐形結構於製程上極為複雜且花費頗高，而表面粗化的研究【163,173,174】往往呈現出 LED 經過表面粗化製程後，其對電性的表現將會有較為顯著的不良影響。而表面粗化製程另一缺點為 LED 表面奈米結構的不規則性以致於出光亮度不均勻。近幾年來亦有部分學者，利用濕式製程將 ZnO nanorod 直接成長至 LED 元件之表面【175-177】，雖此技術亦可大幅增加光萃取效率，卻同樣面臨 ZnO nanorod 排列的不規則性，造成出光效率的均勻度問題。現今另一新的技術則是利用 2D 光子晶體結構來增加 LED 的光萃取效率【178-180】。在光子晶體於 LED 的應用上一般製程方式不外乎有：電子束微影技術、奈米印微影技術以及全像微影技術等。上述技術其缺點為設備昂貴、製程速率緩慢，並不適合使用於低成本考量的 LED 產業上。由於 ZnO 之折射率介於 LED 發

光層與空氣之間，且文獻中有許多 ZnO 奈米結構之製備方法，所以如何將低成本的自組裝技術與電鍍 ZnO 成功應用於 LED 元件上將是論文研究的重點。

7-2 研究動機

由於半導體與空氣之間的折射率有著相當大的差異，如能在兩者之間加入一奈米幾何結構的中間層，且其折射率介於半導體與空氣之間的材料，其優點有：(a)幾何結構中的高與低密度介質之間的體積比例，將會影響有效折射率的值，並藉著連續性的改變，連結兩端的半導體與空氣，有效降低界面介電常數的差異所造成的反射現象，如此一來將有助於 LED 內部光萃取的機會，以及(b)藉幾何形狀結構的變化，將使法線方向隨幾何形狀變化進而影響光的入射角度永遠小於臨界角度，因此提升 LED 的光萃取效率。在本論文研究中將利用電泳製程快速自組裝單層 PS 光子晶體，接著運用電鍍技術將 ZnO 電鍍入單層 PS 球之間的空隙中，形成凹透鏡狀的 ZnO 鍍膜。選用 ZnO 主要原因為其具有良好導熱性、熱穩定性及適合的折射率，將來甚至可藉由摻雜雜質元素後製作成透明導電玻璃，因此 ZnO 應用於 LED 上為極具有商業潛力的材料。最後將探討 ZnO/PS microspheres 複合奈米透鏡結構應用在 LED 元件上的光萃取效率及其電性的影響。

7-3 實驗方法

LED 各層間的複合物半導體材料是以 MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 方式製作，其元件結構由底部到頂部為 sapphire substrate/undoped GaN (30 nm)/n-GaN (3 μm ; doped Si)/MQW /p-GaN (2000 \AA ; doped Mg)。最後以 E-Beam Evaporator 方式製作 Cr/Au 電極於 LED 元件上。再以 mask 覆蓋電極，避免後續電泳自組裝與電鍍製程影響到電極表面而造成電性量測上的誤差。

利用電泳自組裝技術將 PS 奈米球(780 nm)以有序且最密堆積的方式單層排列於 2" 的 GaN-based 之 LED 元件表面上。其電泳參數為電場強度 5 V/cm、pH \sim 7、懸浮液濃度 0.25 g/100 mL (水醇體積比 4:1)、電泳溫度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、電泳時間 300 sec。將電泳完的 GaN-based 之 LED 元件，置入 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中使 LED 晶圓表面緩慢乾燥(30 min)即可獲得品質優良的單層膠體晶體結構。其後將具有膠體晶體結構的 2" GaN-based 之 LED 元件放置入 70 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 電鍍液，其成分為 90 vol% 的水與 10 vol% 的乙醇混合溶液，接著以定電流 1 mA/cm^2 的方式進行電鍍 90 sec。將具有奈米複合透鏡結構之 GaN-based LED 元件進行光激發光光譜儀(Photoluminescence Spectrometer; PL)量測，觀察其發光強度以及利用 Keithley 2400 進行 LED 元件的 i - V 測試。最後利用 SEM 觀察 ZnO 與 PS 光子晶體結構所形成複合奈米透鏡之 GaN-based LED 元件的表面

形貌。圖 7-1 為 LED 元件製作示意圖。

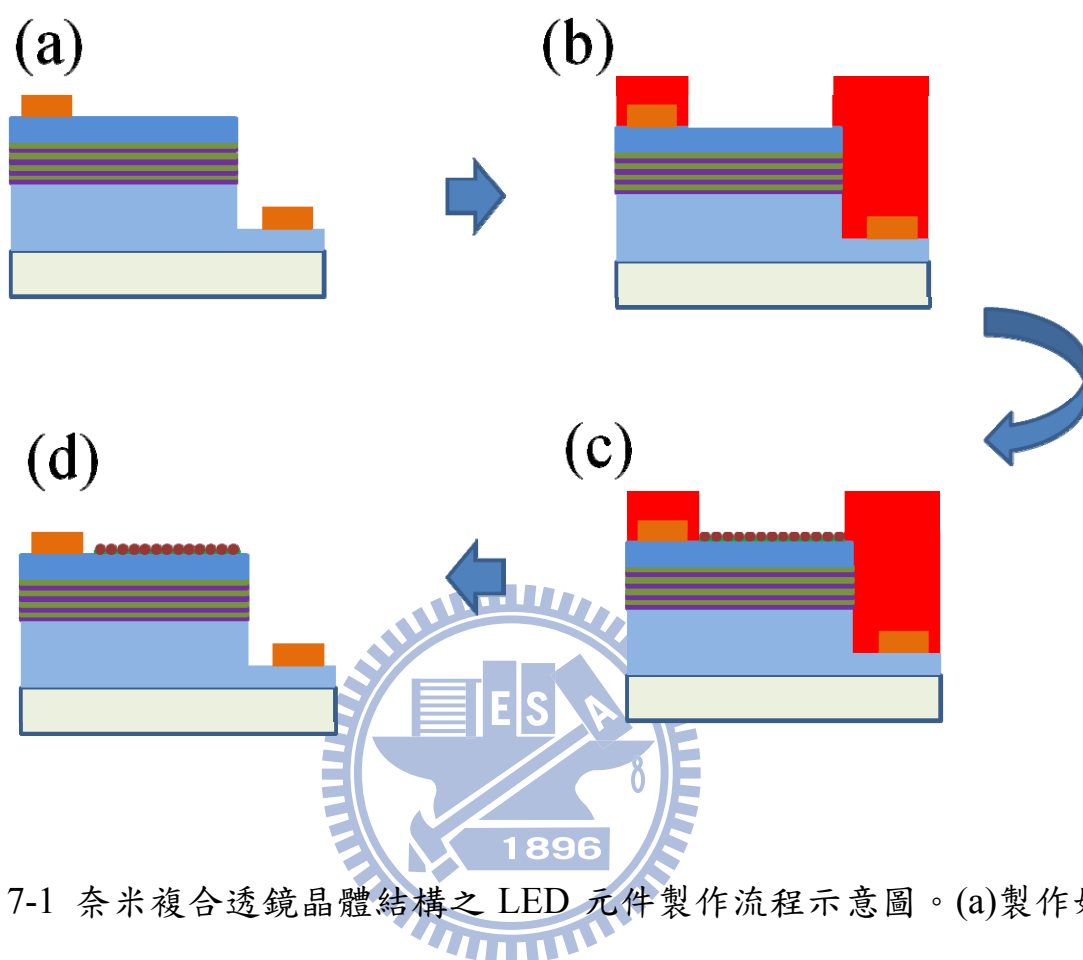


圖 7-1 奈米複合透鏡晶體結構之 LED 元件製作流程示意圖。(a)製作好的 LED 元件，(b)利用 mask 保護電極避免後續 PS 球自組裝或 ZnO 電鍍於電極上，(c)利用電泳方式自組裝 PS 奈米球於 LED 元件上，再經過乾燥處理後接著電鍍 ZnO 於 PS 球與球之間空隙，(d)移除 mask 以方便後續電性量測。其元件結構由底部到頂部為 sapphire substrate/undoped GaN (30 nm)/ n-GaN (3 μm)/MQW/p-GaN (2000 \AA)。

7-4 結果與討論

7-4.1 電泳自組裝 PS 光子晶體

利用電泳自組裝法製作 2D 膠體晶體結構之裝置示意圖(圖 7-2) 如下所示。在本研究中將改以水平裝置電泳法進行 PS 奈米球的自組裝，工作電極置於上方(即 LED 晶片放置上方，且其導電面朝下)。由於 PS 奈米球除了受電場作用所形成的向上運動外亦受到重力的影響所產生的向下移動，因而造成電泳速率降低進而達到製作有序單層膠體晶體之目的。圖 7-3 則是利用水平電泳裝置自組裝 2D 膠體晶體結構之 SEM 顯微形貌照片。

7-4.2 電鍍 ZnO 材料入 PS 膠體晶體之空隙

在電鍍 ZnO 之前，表面具有 PS 膠體晶體結構之 LED 元件必須進行低溫(90 °C)時效(annealing)處理，其目的是為了使 PS 奈米球彼此之間的接觸點因頸縮而有較好的黏結能力，避免當元件進入電鍍液的同時造成單層的 PS 自組裝層有剝離現象。由圖 7-4 SEM 顯微照片之上視圖與側視圖中可以發現，PS 球與球之間的底部縫隙被 ZnO 所填滿以及圖 7-5(a)為 LED 晶片未自組裝圖片與圖 7-5(b)為具有複合奈米透鏡結構之 LED 晶圓照片，由照片中可以看到的是利用電泳與電鍍製程可製作大面積的複合奈米透鏡結構於晶圓上，此也顯示電泳自組裝並結合電鍍是具

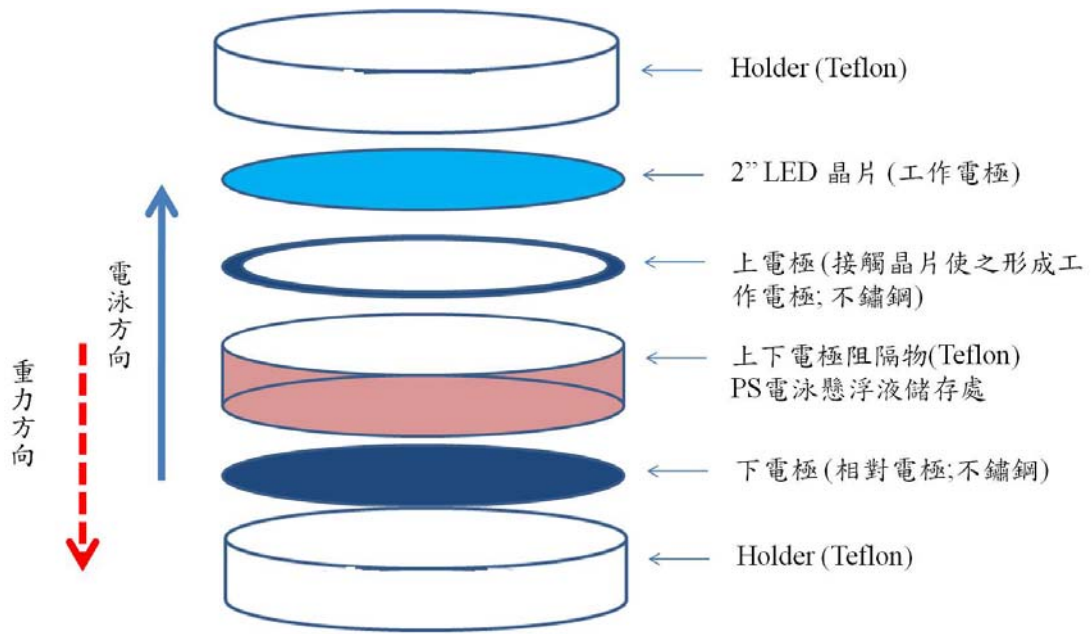


圖 7-2 水平式電泳裝置各部位分解概要圖。

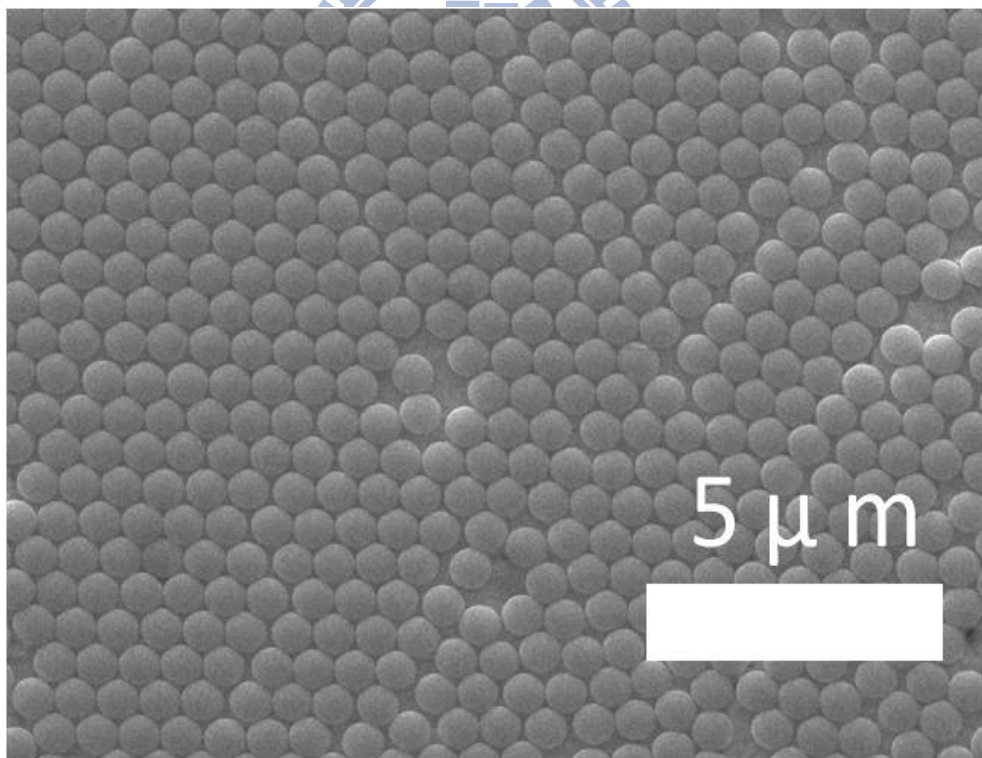


圖 7-3 在電泳 5 V/cm 條件下並藉由乾燥速率的控制，所獲得的自組裝單層 PS 膠體晶體於 LED 元件上之 SEM 顯微形貌圖。

備著產業製程化的優勢。

7-4.3 LED 元件之 PL 光強度測試

在 Ee 的研究【164,181】中，其 LED 元件結構與本章結構類似，而最強 PL 訊號大於傳統 LED 光強度約 2.67 倍。Ee 所使用的材料均為無導電特性之 SiO₂ 奈米球(n=1.46)與 PS (n=1.58)膜並且其結構的有效折射率為 1.43，而在本論文研究中所使用的 ZnO (n=1.9)其折射率較高於 SiO₂ 或 PS，因此可以發現本論文所選用的 ZnO 材料製作出來的複合奈米透鏡結構其有效折射率為 1.58。是以本論文研究的奈米複合透鏡之 LED 元件的 PL 光強度約為傳統式 LED PL 光強度的 3.2 倍，其結果如圖 7-6 所示。

在圖 7-6 中另一個訊息顯示出，製作膠體晶體表面結構時，LED 元件所發射的光波長度由原先 460 nm 波長藍移至 450 nm。LED 的 PL 光譜測試發生波長移動現象亦於 Tripathy 的研究中【182】發現。Tripathy 指出藍移現象是因為不同材料之間的界面因干涉的影響所產生的反射變化所致。此也佐證本論文研究中複合奈米透鏡因其空間結構材料不同所造成的藍移結果。而在 ZnO nanorod 結構之 LED 元件亦有相似藍移的情況發生【175】。

在 LED 元件的 PL 發光強度測試中可以發現傳統的 LED 元件，

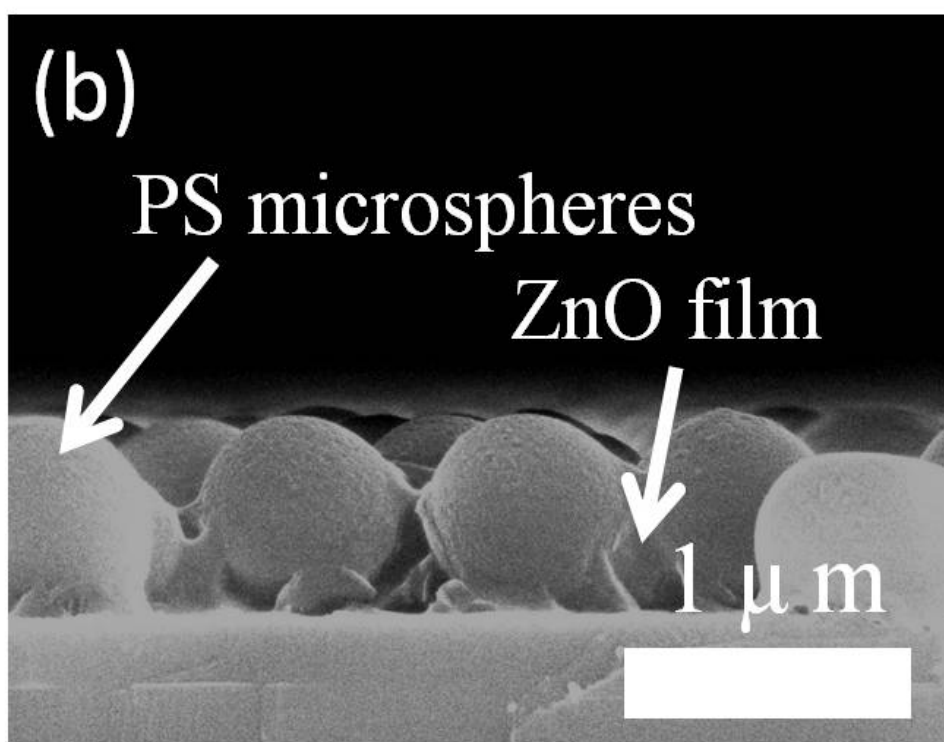
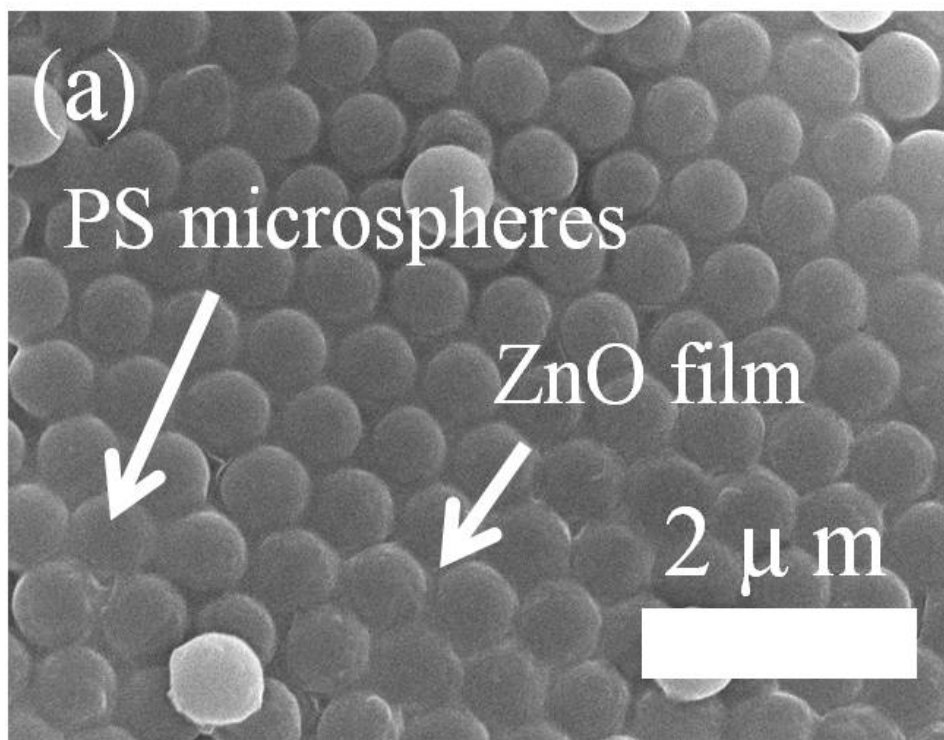


圖 7-4 (a)複合奈米透鏡之 SEM 顯微結構形貌之上視圖與(b)側視結構形貌。

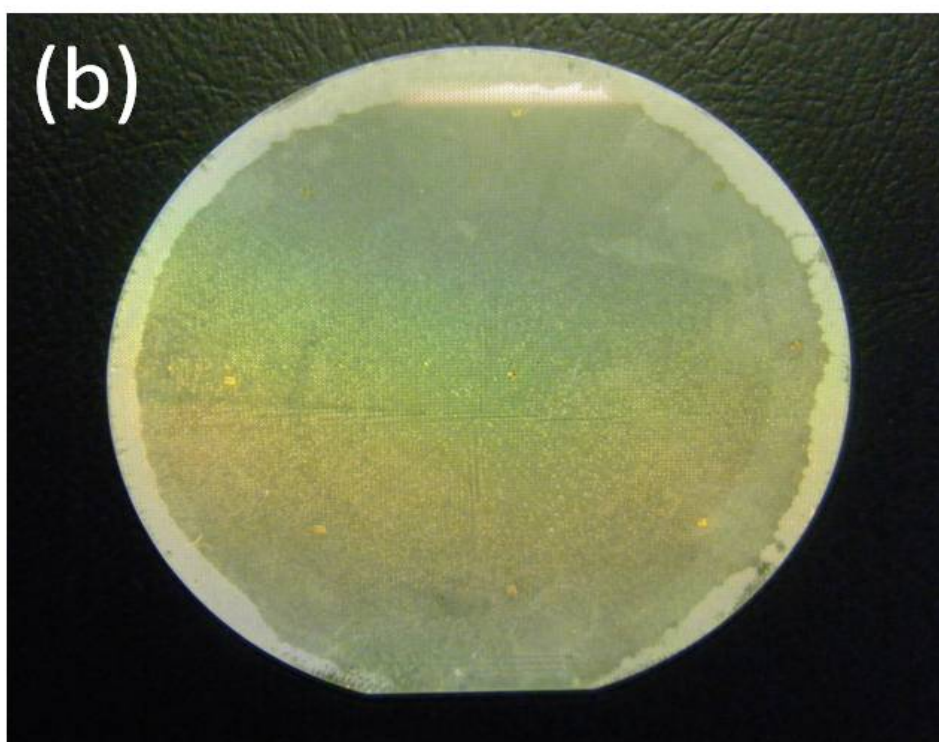
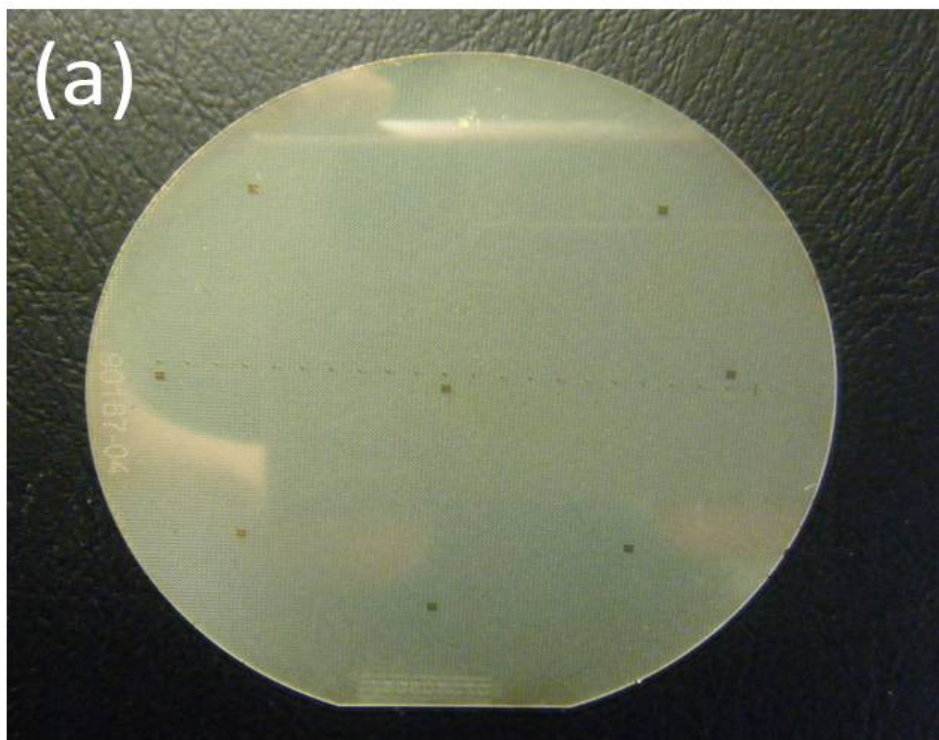


圖 7-5 (a)為 2" LED 元件晶圓以及(b)經過電泳自組裝 PS 光子晶體與電鍍 ZnO 後之 LED 晶圓照片圖。

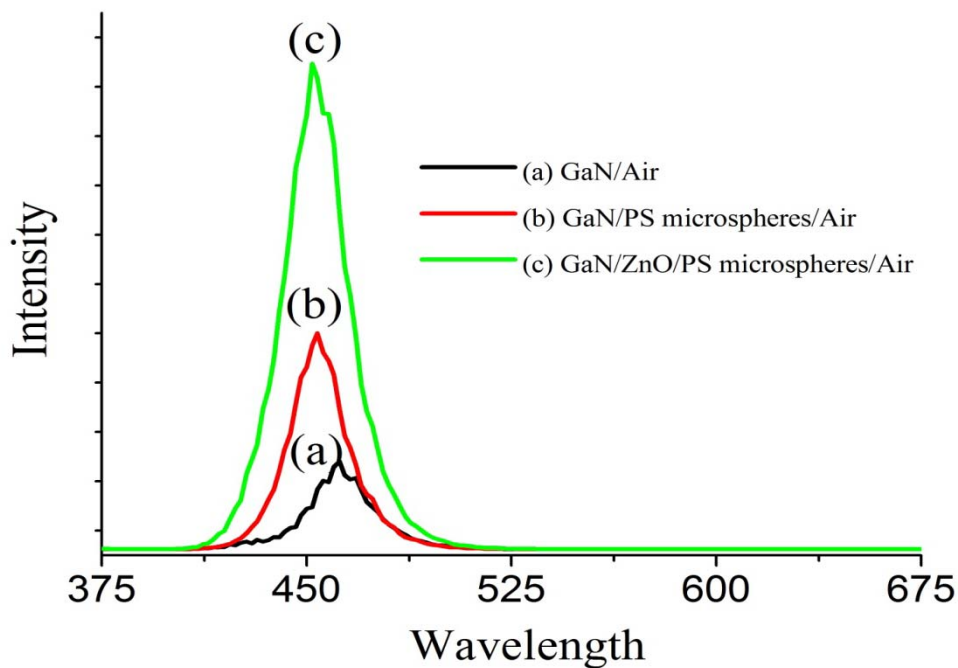


圖 7-6 不同表面結構之 LED 元件的 PL 測試光強度結果。(a)傳統 LED 表面、(b)自組裝單層 PS 光子晶體以及(c)具有複合奈米透鏡結構之光子晶體 LED 元件。

光譜強度有類似多峰分布的鋸齒情況。Fujii 在其研究中提起【170】，由於 LED 元件為三明治結構，GaN/air 與 GaN/metal 會形成兩個反射鏡面，而產生 Fabry-Perot 腔【181-183】所造成干涉條紋所致。然而 Fujii 在 LED 表面粗化處理後，所量測到的光譜曲線也相對的較為平滑，並且表面粗化的結果會改善反射鏡面的影響進而提升光的萃取效率。本論文研究所製作的複合奈米透鏡結構於 LED 元件上，其 PL 現象亦表現出較為平滑光譜曲線而此結果與 Fujii 的研究結果雷同，此也顯示出利用複合奈米透鏡結構可以降低反射鏡面的影響進而可以有效的將光散射出來。

複合奈米透鏡結構對 LED 元件之所以會有良好的光萃取效率，可藉下面的示意圖(圖 7-7) 討論之。由涅斯特方程式($\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$; n_1 : 高折射率介質; n_2 : 低折射率介質; θ_c : 臨界角度)可以得知，光由 GaN ($n=2.5$) 半導體進入 ZnO ($n=1.9$) 時，全反射臨界角為 55° ，ZnO 與 PS 全反射臨界角為 62.5° ，而 PS 與空氣的全反射臨界角則為 43.6° 。又因為球型結構的關係使得臨界角度的法線方向會隨著球面位置而改變，因此造成光的入射角度小於臨界角度而增加了光的萃取效率。

如經由光射出錐(Light Escape Cone)的方式進行分析，便可演算出光萃取效率的多寡【184】。其公式之概要圖描述如圖 7-8(a)及(b)所示，當光由半導體內部射入空氣時，在光的入射角小於臨界角的條件下，可形成一圓錐體區域。而光在半導體表面所形成的表面積可為：

$$A = \int dA = \int_0^{\theta_c} 2\pi r \sin \theta \times r d\theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta_c) \quad (7-1)$$

並且假設點光源的光輸出功率為 P_{source} ，因此半導體的出光功率比值將可為：

$$\frac{P_{escape}}{P_{source}} = \frac{2\pi r^2 (1 - \cos \theta_c)}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta_c) \quad (7-2)$$

其中 $4\pi r^2$ 為半徑 r 之球形表面積。具高折射率之半導體材料，其臨界角很小的情況下，可將上式的餘弦相展開成冪級數改寫為：

$$\frac{P_{escape}}{P_{source}} \cong \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{\theta_c^2}{2} \right) \right] = \frac{1}{4} \theta_c^2 \quad (7-3)$$

由 GaN 與空氣的臨界角度約為 23° ，因此套入(7-3)式可以反推得知光的萃取效率只僅僅 4%。

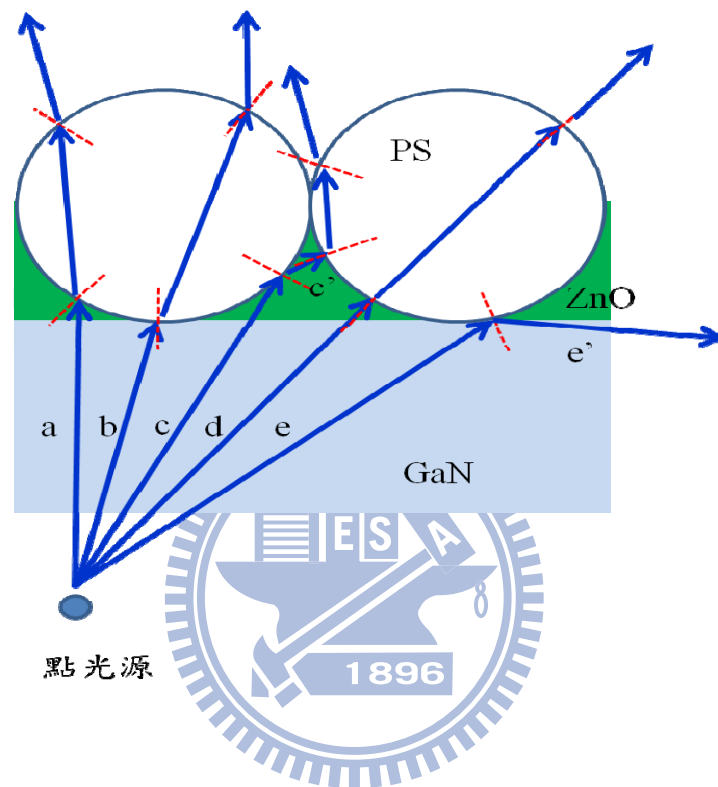


圖 7.7 LED 所產生之光線由半導體內部射入複合奈米透鏡結構之折射現象示意圖。紅色虛線為介質間之法線。a-e 為光線由不同角度射入 PS microspheres/ZnO 結構表示圖 (a-d 為所入射之角度皆小於 GaN/ZnO 之臨界角度 55° ，e 則為光的入射角度大於 GaN/ZnO 之臨界角度 55°)。

研究中將近一步的以有效折射率的觀點進行模擬計算探討，何以在複合奈米透鏡結構可以使得 LED 元件的光萃取效率大幅提升。

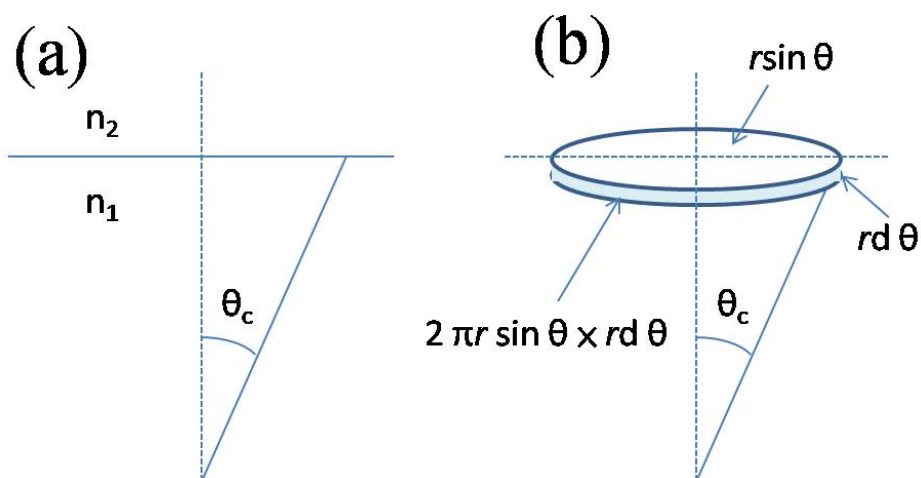


圖 7.8 (a)半導體與空氣之間臨界角示意圖及(b)點光源所產生的光圓錐，
 投影至半導體高度(r)之面積示意圖。

模擬計算選用 Mohammadi 所提出的有效折射率公式(7-4) 【185】
 套入，即可獲得球體區間體積與介質材料(Air or ZnO)之間的有效折射率
 數值。

$$n_{eff} = n_1 + \Phi(n_2 - n_1) \frac{\sin x}{x} \quad (7-4)$$

n_{eff} 為有效折射率， n_1 為 PS 的折射率， n_2 為 ZnO 或 Air 之折射率， Φ 為
 體積因子。其中 $x = \frac{a\Delta nd}{\lambda}$ 是 Mie scattering 的代表項式，其物理意義為球
 體粒子大於光波尺度下，粒子對光波散射行為。 a 為常數項， $\Delta n = (n_1 - n_2)$ ，
 λ 則為真空中的光波長。藉由運算後得到下圖 7-9 之結果，發現隨著球
 體與 Air (or ZnO) 體積之比例，將呈現出一連續折射率關係，由此亦可
 解釋出複合奈米透鏡結構因內部連續折射率特性造成光的萃取效率提

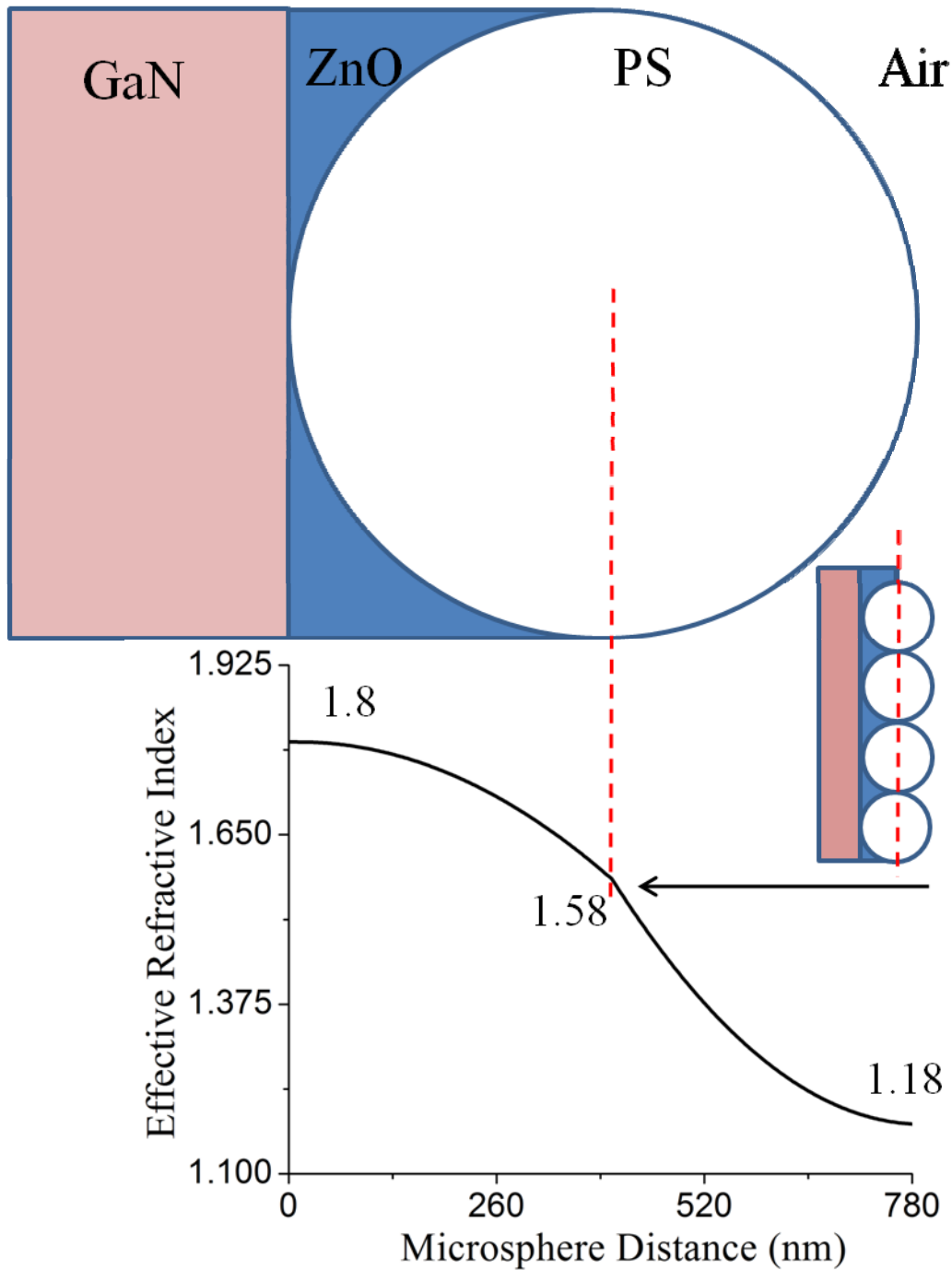


圖 7-9 ZnO/PS microspheres 與 PS microspheres/Air 在不同體積比例下所模擬計算的複合奈米透鏡結構之有效折射率曲線圖。插圖示意出 PS microspheres 之間的接觸點可視為 PS film，且於模擬計算的結果相吻合，即球接觸點位置之有效折射率為 1.58。

升的原因。如由一般有效折射率公式(7-5)進行計算其 ZnO/PS microsphere/Air 的整體平均有效折射率可得知為 1.58。

$$n_{eff} = \left[V_{ps} \times n_{ps}^2 + (1 - V_{ps}) \times n_{air}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7-5)$$

透過(7-5)可整理出表 7-1，其為複合奈米透鏡結構之光萃取效率與 GaN/Air 以及 Ee 研究結果【181】做相互之間的比較。無論是本研究或是 Ee 的研究，其計算的光萃取效率結果與所測試到的 PL 強度數值十分接近。

由上述討論可以得知，複合奈米透鏡為一有效的光萃取結構，然而一般表面粗化結構變化之製程會對 LED 元件的電性產生不良影響，因此將接著探討 LED 元件經由電泳與電鍍過後的濕式製程，是否會對 LED 元件造成對電性不良的影響。圖 7-10 *i*-*V* 偏壓曲線圖可看出，LED 元件經由電泳與電鍍 ZnO 製程後，其 *i*-*V* 特徵曲線並未與傳統 LED 結構有明顯的變化。因此，在電極保護妥當的條件下，利用電泳與電鍍技術製作複合奈米透鏡結構於 LED 元件上，並不會對 p-GaN 的電性行為產生顯著的電阻值增加情況。

表 7-1 ZnO/PS microspheres 對 GaN/Air 與 Ee 研究之光萃取效率比較

	n_{eff}	θ_c	$\eta_{\text{extraction}}$	增加 $\eta_{\text{extraction}}$	PL 測試 $\eta_{\text{extraction}}$
			計算(%)	計算(倍)	(倍)
Air 【162-165】	1	23	4	1	1
PS/SiO₂ 【181】	1.43	38.8	11.5	2.88	2.69
ZnO/PS /Air	1.58	43.6	14.5	3.63	3.2

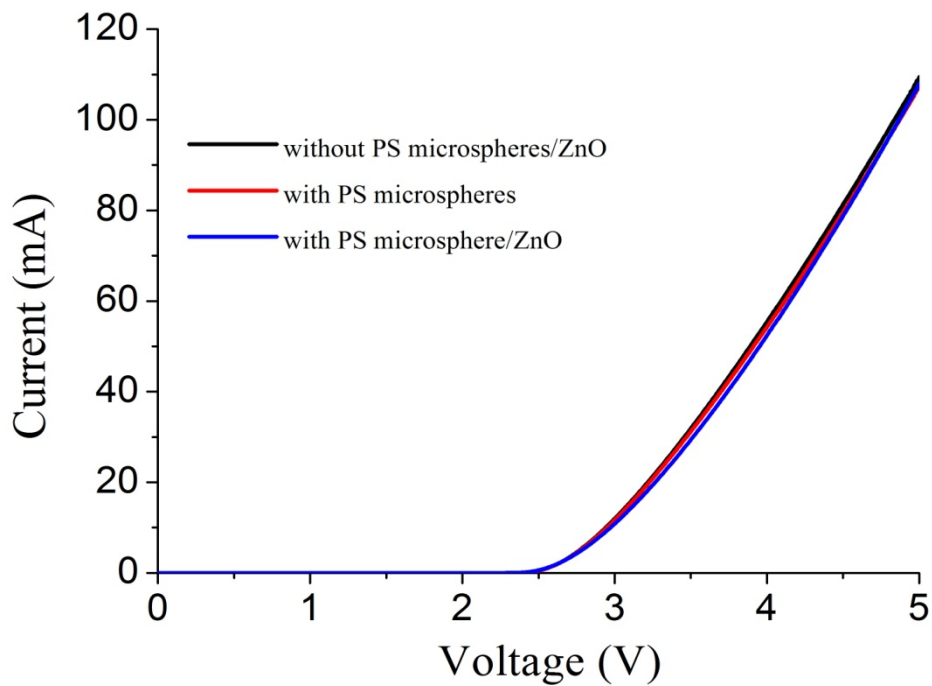


圖 7-10 傳統結構、PS 光子晶體結構與複合奈米透鏡結構之 LED 元件

其 i - V 順偏壓曲線圖。

7-5 小結

1. 利用電泳自組裝可透過裝置的設計有效做到均勻最密堆積之單層膠體結構。
2. 複合奈米透鏡結構對於 LED 元件的光萃取效率有著顯著的提升，且計算值與 PL 測試值十分接近。
3. 利用濕式製程於 LED 元件的光萃取效率為一快速製程外，其成本遠低於半導體設備，且 LED 元件的電性測試並不會受到顯著的不良影響。



第八章 總結

在本論文研究中，整理出以電泳方式自組裝膠體晶體與電鍍法製作反蛋白石結構之結論：

5. 藉由 pH 改質劑的調控可使 SiO₂ 或 PS 之電泳懸浮液，改變其粒子表面的 Zeta Potential 大小進而增加粒子懸浮性的穩定度，並且在後續的電泳自組裝扮演關鍵角色。
6. 藉由非均勻電場可以得到大面積的最密堆積結構外，亦可非均勻電場的電泳製作立體管狀之膠體晶體。以管狀膠體晶體為模板，透過電鍍的方式可製作出反蛋白石結構之光子晶體光纖，並且其光纖長度可長達 250 μm 以上，此亦是半導體製程所難以製作的光子晶體光纖長度。
7. 利用電泳方式自組膠體晶體所獲得的光能隙分析結果與理論計算一致，因此可判定非均勻電場的電泳自組裝所獲得的膠體晶體結構，其為一大面積與高品質的最密堆積層。
8. 使用於電解水的活性電極時呈現出高效率與高機械性質的表現，此亦將光子晶體從光學元件探討進而跨入其他領域應用範疇。
9. 在氧化鋅反蛋白石結構的製作其電鍍速率為 266 nm/min，並藉由電壓訊號的穩定性可判斷膠體晶體排列的規則性與反蛋白石結構製作

的優劣。

10. 氧化鋅反蛋白石結構於不同熱處理時間下，其 XRD 繞射圖形並未觀察出任何不同的變化。但在 Raman 與 PL 測試中發現，不同的燒結時間會影響氧化鋅內部聲子震動行為，並且增加燒結時間所獲得的 UV 發射光譜強度會變弱與紅移現象。再藉由 XPS 檢測不同的燒結時間對氧化鋅的影響，可以發現燒結時間的增加會增加氧化鋅表面吸附氧離子以及氧離子擴散入氧化鋅材料內部，形成化學劑量比更接近 1:1 的氧化鋅材料。
11. 利用電泳自組裝光子晶體除可以快速製作 3D 結構外，亦可透過裝置的特殊設計有效做到均勻的單層最密堆積結構。
12. 利用電泳自組裝與電鍍之濕式製程於 LED 元件的光萃取效率為一快速製程外，其成本遠低於半導體設備，且 LED 元件的電性測試並不會受到顯著的不良影響。且其複合奈米透鏡結構對於 LED 元件的光萃取效率有著顯著的提升能力。

參考文獻

1. R. F. Louh and Y. H. Hsu, "Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique", *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 79, 226-229.
2. C. K. Lin, T. J. Yang, Y. C. Feng, T. T. Tsung, and C. Y. Su, "Characterization of electrophoretically deposited nanocrystalline titanium dioxide films", *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200, 3184-3189.
3. M. J. Santillán, A. Caneiro, N. Quaranta, and A.R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ substrates for intermediate temperature solid oxide fuel (IT-SOFC)", *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, 1125-1132.
4. L. Besra, C. Compson, and M. Liu, "Electrophoretic deposition on non-conducting substrates the case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application", *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 130-136.
5. M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyake, "Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC", *Journal of Power Sources*, 2007, 165, 102-107.
6. G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. B. Liao, Y. Chen, H. H. Hu, and Z. M. Liu, "Synthesis and photonic bandgap characterization of colloidal crystals with planar defects", *Journal of Optics A*, 2009, 11, 085104-085112.
7. G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. B. Liao, H. H. Hu, and Y. Chen, "High-quality photonic crystal heterostructures fabricated by a modified self-assembly method", *Applied Optics*, 2009, 48, 2480-2484.
8. F. Piret and B. L. Su, "High quality photonic opaline structure in one night and their optical reflectance", *Chemical Physics Letters*, 2008, 454, 318-322.
9. K. Baert, K. Song, R. A. L. Vallée, M. V. D. Auweraer, and K. Clays, "Spectral narrowing of emission in self-assembled colloidal photonic superlattices", *Journal of Applied Physics*, 2006, 100, 123112.
10. C. Jin, Z. Y. Li, M. A. McLachlan, D. W. McComb, R. M. D. L. Rue, and N. P. Johnson, "Optical properties of tetragonal photonic crystal synthesized via template-assisted self-assembly", *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 116109.
11. E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid state physics and

- electronics”, *Physical Review Letters*, 1987, 58, 2059-2062.
12. S. John, “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices”, *Physical Review Letters*, 1987, 58, 2486-2489.
 13. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. V. Driel, “Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres”, *Nature*, 2000, 405, 437-440.
 14. H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, and A. Stein, “Influence of processing conditions on structures of 3D ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating”, *Chemistry of Materials*, 2001, 13, 4314-4321.
 15. G. V. Freymann, S. John, M. S. Dobrick, E. Vekris, N. Tétreault, S. Wong, V. Kitaev, and G. A. Ozin, “Tungsten inverse opals The influence of absorption on the photonic band structure in the visible spectral region”, *Applied Physics Letters*, 2004, 84, 224-226.
 16. Q. Luo, Z. Liu, L. Li, S. Xie, J. Kong, and D. Zhao, “Creating highly ordered metal alloy alloy and semiconductor macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying”, *Advanced Materials*, 2001, 13, 286-289.
 17. D. K. Hwang, H. Noh, H. Cao, and R. P. H. Chang, “Photonic bandgap engineering with inverse opal multistacks of different refractive index contrasts”, *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 091101.
 18. J. C. Hong, J. H. Park, C. Chun, and D. Y. Kim, “Photoinduced tuning of optical stop bands in azopolymer based inverse opal photonic crystals”, *Advanced Functional Materials*, 2007, 17, 2462-2469.
 19. G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson, H. Idriss, and D. S. Waterhouse, “Physical and optical properties of inverse opal CeO₂ photonic crystals”, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 1183-1190.
 20. Y. Zhang, H. Liang, X. Y. Gao, and Y. Liu, “Three-dimensionally ordered macro-porous CuO-CeO₂ used for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gases”, *Catalysis Communications*, 2009, 10, 1432-1436.
 21. X. Huang, Z. Yang, L. Sun, Q. Xie, B. Li, J. Zhou, and L. Li, “Synthesis and characterization of potassium bismuth titanate inverse opal photonic crystals by sol-gel technique”, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114, 23-25.

22. E. Bovero and F. C. J. M. V. Veggel, "Wavelength redistribution and color purification action of a photonic crystal", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2008, 130, 15374-15380.
23. B. Li, J. Zhou, R. Zong, M. Fu, and L. Li, "Temperature tunable photonic bandgap in PLZT inverse opals", *Journal of Electroceramics*, 2008, 21, 711-714.
24. Z. Yang, X. Huang, G. Yang, Q. Xie, B. Li, J. Zhou, and L. Li, "Preparation and photonic bandgap properties of lead lanthanum titanate inverse opal photonic crystals", *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468, 295-298.
25. N. Yoshiaki, U. Keisei, J. Saulius, M. Vygantas, M. Hiroaki, M. Mitsuru, and M. Masashi, "Tunable single-mode photonic lasing from zirconia inverse opal photonic crystals", *Optics Express*, 2008, 16, 13676-13684.
26. Z. F. Liu, T. Ding, G. Zhang, K. Song, K. Clays, and C. H. Tung, "Ternary inverse opal system for convenient and reversible photonic bandgap tuning", *Langmuir*, 2008, 24, 10519-10523.
27. F. Piret, M. Singh, C. G. Takoudis, B. L. Su, "Optical properties in the UV range of a Ta₂O₅ inverse opal photonic crystal designed by MOCVD", *Chemical Physics Letters*, 2008, 453, 87-91.
28. M. Qi, E. Lidorikis, P. T. Rakich, S. G. Johnson, J. D. Hoannopoulos, E. P. Ippen, and H. I. Smith, "A three-dimensional optical photonic crystal with designed point defects", *Nature*, 2004, 429, 538-542.
29. M. Ren, R. Ravikrishna, and K. T. Valsaraj, "Photocatalytic degradation of gaseous organic species on photonic band-gap titania", *Environmental Science & Technology*, 2006, 40, 7029-7033.
30. G. Guan, R. Zapf, G. Kolb, Y. Men, V. Hessel, H. Loewe, J. Ye, and R. Zentel, "Low temperature catalytic combustion of propane over Pt-based catalyst with inverse opal microstructure in a microchannel reactor", *Chemical Communications*, 2007, 260-262.
31. G. Guan, R. Zapf, G. Kolb, V. Hessel, H. Löwe, J. Ye, and R. Zentel, "Preferential CO oxidation over catalysts with well-defined inverse opal structure in microchannels", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 797-801.
32. W. Ueda, M. Sadakane, and H. Ogihara, "Nano-structuring of complex metal oxides for catalytic oxidation", *Catalysis Today*, 2008, 132, 2-8.
33. S. Li, J. Zheng, W. Yang, Y. Zhao, and Y. Liu, "Preparation and characterization of

- three-dimensional ordered macroporous rare earth oxide-CeO₂”, *Journal of Porous Materials*, 2008, 15, 589-592.
34. H. H. Chen, H. Suzuki, O. Sato, and Z. Z. Gu, “Biosensing capability of gold-nanoparticle immobilized three-dimensionally ordered macroporous film”, *Applied Physics A*, 2005, 81, 1127-1130.
 35. M. Honda, K. Kataoka, T. Seki, and Y. Takeoka, “Confined stimuli-responsive polymer gel in inverse opal polymer membrane for colorimetric glucose sensor”, *Langmuir* 2009, 25(14), 8349-8356.
 36. Y. Bai, W. Yang, Y. Sun, and C. Sun, “Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode”, *Sensors and Actuators B*, 2008, 134, 471-476.
 37. H. Li, L. Chang, J. Wang, L. Yang, and Y. Song, “A colorful oil-sensitive carbon inverse opal”, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 5098-5103.
 38. A. Sutti, C. Baratto, G. Calestani, C. Dionigi, M. Ferroni, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Inverse opal gas sensors Zn(II)-doped tin dioxide systems for low temperature detection of pollutant gases”, *Sensors and Actuators B* 2008, 130, 567-573.
 39. C. Y. Kuo, S. Y. Lu, S. Chen, M. Bernards, and S. Jiang, “Stop band shift based chemical sensing with three-dimensional opal and inverse opal structures”, *Sensors and Actuators B*, 2007, 124, 452-458.
 40. Y. J. Lee, C. E. Heitzman, W. R. Frei, H. T. Johnson, and P. V. Braun, “Transformation of hydrogel-based inverse opal photonic sensors from FCC to L1₁ during swelling”, *The journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 19300-19306.
 41. M. W. Perpall, K. P. U. Perera, J. DiMaio, J. Ballato, S. H. Foulger, and D. W. Smith, Jr., “Novel network polymer for templated carbon photonic crystal structures”, *Langmuir*, 2003, 19, 7153-7156.
 42. W. S. Chae and P. V. Braun, “Templated mesoporous silica colloids with controlled internal structures”, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 5593-5597.
 43. X. Chen, L. Wang, Y. Wen, Y. Z., J. Wang, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, “Fabrication of closed-cell polyimide inverse opal photonic crystals with excellent mechanical properties and thermal stability”, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 2262-2267.
 44. S. Lee, K. Teshima, M. Fujisawa, S. Fujii, M. Endo, and S. Oishi, “Fabrication of

- highly ordered macroporous $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, 3628-3633.
45. Y. Li, W. Cai, B. Cao, G. D. F. Sun, C. Li, and L. Jia, “Two-dimensional hierarchical porous silica film and its tunable superhydrophobicity”, *Nanotechnology*, 2006, 17, 238-243.
 46. J. P. Hoogenboom, D. Derks, P. Vergeer, and A. V. Blaaderen, “Stacking faults in colloidal crystals grown by sedimentation”, *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117, 11320-11328.
 47. W. Lee and P. V. Braun, “Epitaxially grown colloidal crystals of silica microspheres on patterned substrate of triangular arrays”, *Materials Science and Engineering* 2007, C27, 961-967.
 48. Z. Liang, A. Susa, and F. Caruso, “Gold nanoparticle-based core-shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof”, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3176-3183.
 49. L. Liu, P. Dong, R. Liu, Q. Zhou, X. Wang, G. Yi, and B. Cheng, “Preparation and self-assembly of uniform $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite submicrospheres”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288, 1-5.
 50. J. Li, R. Xing, W. Huang, and Y. Han, “A self-assembly approach to fabricate the patterned colloidal crystals with a tunable structure”, *Colloids and Surfaces A*, 2005, 269, 22-27.
 51. P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li, and D. Zhang, “Synthetic SiO_2 Opals”, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 437-441.
 52. K. Yu, A. J. Hurd, A. Eisenberg, and C. J. Brinker, “Syntheses of silica/polystyrene-block-poly (ethylene oxide) films with regular and reverse mesostructures of large characteristic length scales by solvent evaporation induced self assembly”, *Langmuir*, 2001, 17, 7961-7965.
 53. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness”, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2132-2140.
 54. Y. H. Ye, F. LeBlanc, A. Haché, and V. V. Truong, “Self assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality”, *Applied Physics Letters*, 2001, 78, 52.
 55. Y. Masuda, T. Itoh, M. Itoh, and K. Koumoto, “Self-assembly patterning of colloidal crystals constructed from opal structure or NaCl structure”, *Langmuir*, 2004, 20,

5588-5592.

56. D. D. Brewer, J. Allen, M. R. Miller, J. M. D. Santos, S. Kumar, D. J. Norris, M. Tsapatsis, and L. E. Scriven, "Mechanistic principles of colloidal crystal growth by evaporation induced convective steering", *Langmuir*, 2008, 24, 13683-13693.
57. G. Lozano and H. Miguez, "Growth dynamics of self assembled colloidal crystal thin films", *Langmuir*, 2007, 23, 9933-9938.
58. D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. E. Scriven, "Opaline photonic crystals how does self-assembly work", *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1393-1399.
59. S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O O. Park, "Three-Dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals", *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1367-1369.
60. H. Cong and W. Cao, "Colloidal crystallization induced by capillary force", *Langmuir*, 2003, 19, 8177-8181.
61. R. C. Hayward, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns", *Nature*, 2000, 404, 56-59.
62. A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, and G. A. Ragoisha, "Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals A technique for rapid production of high-Quality opals", *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2721-2726.
63. M. Holgado, F. G. Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Mesegure, and C. López, "Electrophoretic deposition to control artificial opal growth", *Langmuir* 1999, 15, 4701-4704.
64. W. M. Choi and O O. Park, "The fabrication of micropatterns of a 2D colloidal assembly by electrophoretic deposition", *Nanotechnology*, 2006, 17, 325-329.
65. M. Böhmer, "in situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition", *Langmuir*, 1996, 12, 5747-5750.
66. M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Field-induced Layering of Colloidal Crystals", *Science*, 1996, 272, 706-709.
67. Y. Solomentsev, M. Böhmer, and J. L. Anderson, "Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition a hydrodynamic model", *Langmuir*, 1997, 13, 6058-6068.

68. E. Kumacheva, R. K. Golding, M. Allard, and E. H. Sargent, "Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces effect of confinement", *Adv. Mater.*, 2002, 14, 221-224.
69. N. V. Dziomkina, M. A. Hempenius, and G. J. Vancso, "Symmetry control of polymer colloidal monolayers and crystals by electrophoretic deposition onto patterned surfaces", *Adv. Mater.*, 2005, 17, 237-240.
70. T. B. Jones, "Electrostatics and the lab on a chip", *Electrostatics 2003, 2004*, 179, 1-10.
71. Z. Yu, G. Xiang, L. Pan, L. Huang, Z. Yu, W. Xing, and J. Cheng, "Negative dielectrophoretic force assisted construction of ordered neuronal networks on cell positioning bioelectronic chips", *Biomedical Microdevices*, 2004, 6, 311-324.
72. M. P. Hughes, "AC electrokinetics applications for nanotechnology", *Nanotechnology*, 2000, 11, 124-132.
73. H. Sano, H. Kabata, O. Kurosawa, and M. Washizu, "Dielectrophoretic chromatography with cross-flow injection", *Fifteenth IEEE international conference on micro electro mechanical systems, technical digest*, 2002, 11-14.
74. P. Gascoyne, C. Mahidol, M. Ruchirawat, J. Satayavivad, P. Watcharasit, and F. F. Becker, "Microsample preparation by dielectrophoresis isolation of malaria", *Lab Chip*, 2002, 2, 70-75.
75. H. Fudouzi, M. Kobayashi, and N. Shinya, "Assembling 100nm scale particles by an electrostatic potential field", *Journal of Nanoparticle Research*, 2001, 3, 193-200.
76. J. Y. Huang, Y. S. Lu, and J. A. Yeh, "Self-assembled high NA microlens arrays using global dielectricphoretic energy wells", *Optics Express*, 2006, 14, 10779-10784.
77. S. Gangwal, O. J. Cayre, and O. D. Velev, "Dielectrophoretic assembly of metallodielectric janus particles in AC electric fields", *Langmuir*, 2008, 24, 13312-13320.
78. S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, and O. D. Velev, "Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar ac electric field", *Langmuir*, 2004, 20, 2108-2116.
79. Á. V. Delgado, "Interfacial electrokinetics and electrophoresis", *Marcel Dekker Inc.*, 2002.
80. 張有義，郭蘭生編著 D. J. shaw 原著，"膠體及界面化學入門(Introduction to

- colloid and surface chemistry 4/e)", 高立圖書有限公司, 2004.
81. D. Myers, "Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications,– 2nd (ed.)", Wiley-Vch, 1999, ISBN 0-471-3306-4.
 82. S. N. Heavens, "Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics," in *Advanced Ceramic Process and Technology*, J. G. P. Binner (Ed.), 1990, 1, 255-283.
 83. <http://www.ee.ucla.edu/labs/photon/>
 84. E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, "Photonic band structure the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms", *Physical Review Letters*, 1991, 67, 2295-2299.
 85. 盧贊文, 李柏聰, "光通訊波長二維光子晶體雷射發展簡介", *物理雙月刊* 2005, 二十七卷五期, 693.
 86. T. C. Lu, S. W. Chen, T. T. Kao, and T. W. Liu, "Characteristics of GaN-based photonic crystal surface emitting lasers", *Applied Physics Letters*, 2008, 93, 111111.
 87. T. C. Lu, S. W. Chen, L. F. Lin, T. T. Kao, C. C. Kao, P. Yu, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "GaN-based two-dimensional surface-emitting photonic crystal lasers with AlN/GaN distributed Bragg reflector", *Applied Physics Letters*, 2008, 92, 011129.
 88. 蔡雅芝, "淺談光子晶體", *物理雙月刊*, 1999, 二十一卷四期, 445.
 89. 黃苡叡, "電泳自組裝技術製作氧化矽微球之三維結構光子晶體", 逢甲大學, 碩士論文, 2004.
 90. 丁志帆 "整合液高分子乳液之合成及其應用", 成功大學, 碩士論文, 2002.
 91. S. A. Chen and S. T. Lee, "Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization: styrene/hydrophilic comonomer (acrylamide) system", *Macromolecules*, 1991, 24, 3340-3351.
 92. S. A. Chen and S. T. Lee, "Limiting conversion for systems of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene", *Macromolecules*, 1992, 25, 1530-1533.
 93. F. Tang and X. Huang, "Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions", *Ceramics international*, 2000, 26, 93-97.
 94. C. Y. Chen, S. Y. Chen, and D. M. Liu, "Electrophoretic Deposition Forming of Porous Alumina Membranes", *Acta Materialia*, 1999, 47, 2717-26.
 95. Y. J. Huang, C. H. Lai, and P. W. Wu, "Fabrication of Large-Area Colloidal Crystals by Electrophoretic Deposition in Vertical Arrangement", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11, P20-P22.

96. R. Asmatulu, S. Kim, F. Papadimitrakopoulos, and H. Marcus, "Parallel-plate conductive electrodes for the fabrication of larger 2D colloidal photonic crystals", *Journal of Fluids Engineering*, 2009, 131, 051401.
97. L. Besra and M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition", *Progress in Materials Science*, 2007, 52, 1-61.
98. M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces", *Langmuir*, 1997, 13, 6375-6381.
99. C. H. Lai, Y. J. Huang, P. W. Wu, and L. Y. Chen, "Rapid Fabrication of Cylindrical Colloidal Crystals and Their Inverse Opals", *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157, P23-P27.
100. C. H. Lai, Y. L. Yang, L. Y. Chen, Y. J. Huang, P. W. Wu, and Y. T. Huang, "Cylindrical Colloidal Crystals with a Dispersive Photonic Band Gap", to be submitted to *Optical Express*.
101. R. M. Almeida and S. Portal, "Photonic band gap structures by sol-gel processing", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2003, 7, 151-157.
102. N. Matsuura, S. Yang, P. Sun, and H. E. Ruda, "Development of highly-ordered, ferroelectric inverse opal films using sol-gel infiltration", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2005, A81, 379-384.
103. H. Miguez, E. Chomski, F. G. Santamaria, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. V. Driel, "Photonic bandgap engineering in germanium inverse opals by chemical vapor deposition", *Advanced Materials*, 2001, 13, 1634-1637.
104. Stein, F. Li, and N. R. Denny, "Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles", *Chem. Mater.*, 2008, 20, 649-666.
105. H. Yan, Y. Yang, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, S. Fu, and F. Li, "Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition", *Electrochemistry Communications*, 2005, 7, 1117-121.
106. N. Pérez, A. Hüls, D. Puente, W. G. Viñas, E. Castaño, and S. M. Olaizola, "Fabrication and characterization of silver inverse opals", *Sensors and Actuators B*, 2007, 126, 86-90.
107. J. Hu, M. Abdelsalam, P. Bartlett, R. Cole, Y. Sugawara, J. Baumberg, S. Mahajan, and G. Denuault, "Electrodeposition of highly ordered macroporous iridium oxide

- trough self-assembled colloidal templates”, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 3855-3858.
108. M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay, “Field-induced Layering of Colloidal Crystals”, *Science*, 1996, 272, 706-709.
109. Y. Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, and P. C. Searson, “Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures”, *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154 (2), D65-D69.
110. Y. Cai, A. B. Anderson, J. C. Angus, and L. N. Kostadinov, “Hydrogen evolution on diamond electrodes and its dependence on surface C-H band strengths”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8 (9), E62-E65.
111. M. J. Cuetos, X. Gómez, A. Escapa, and A. Morán, “Evaluation and simultaneous optimization of bio-hydrogen production using 3^2 factorial design and the desirability function”, *Journal of Power Sources*, 2007, 169, 131-139.
112. R. K. Shervdani and A. Lasia, “Studies of the hydroge evolution reaction on Ni-P electrodes”, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (2), 511-519.
113. W. Hu, “Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25, 111-118.
114. Y. L. Lo and B. J. Hwang, “Characterization of the electroless Ni-Mo-P/SnO₂/Ti electrodes with heat-treatment for oxygen evolution in alkaline solution”, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 2158-2164.
115. Y. Y. Song, D. Zhang, W. Gao, and X. H. Xia, “Nonenzymatic glucose detection by using a three-dimensionally ordered, macroporous platinum template”, *Chemistry : a European journal*, 2005, 11, 2177-2182.
116. Y. Liu, J. Chen, V. Misoška, G. F. Swiegers, and G. G. Wallace, “Preparation of platinum inverse opals using self-assembled templates and their application in methanol oxidation”, *Materials Letters*, 2007, 61, 2887-2890.
117. D. Tonti, M. J. Torralvo, E. Enciso, I. Sobrados, and J. Sanz, “Three-dimensionally ordered macroporous lithium manganese oxide for rechargeable lithium batteries”, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4783-4790.
118. P. C. Chen, Y. M. Chang, P. W. Wu, and Y. F. Chiu, “Fabrication of Ni nanowires for hydrogen evolution reaction in a neutral electrolyte”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 6596-602.

119. S. Kim, N. Koratkar, T. Karabacak, and T. M. Lu, "Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes", *Applied Physics Letters*, 2006, 88, 263106.
120. D. E. Hall, "Alkaline water electrolysis anode materials", *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132, 41C-48C.
121. M. Yamashita and M. Gotoh, "Impact behavior of honeycomb structures with various cell specifications numerical simulation and experiment", *International Journal of Impact Engineering*, 2005, 32, 618-630.
122. M. Wang, X. Qiu, and X. Zhang, "Mechanical properties of super honeycomb structures based on carbon nanotubes", *Nanotechnology*, 2007, 18, 075711.
123. A. B. Djurišić, and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures", *small*, 2006, No. 8-9, 944-961.
124. F. Fang, J. Futter, A. markwitz, and J. Kennedy, "UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method", *Nanotechnology*, 2009, 20, 245502.
125. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, and G. Liao, "Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions", *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(3), G110-G113.
126. R. Bardhan, H. Wang, F. Tam, and N. J. Halas, "Facile chemical approach to ZnO submicrometer particles with controllable morphologies", *Langmuir*, 2007, 23, 5843-5847.
127. R. B. Peterson, C. L. Fields, and B. A. Gregg, "Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions", *Langmuir*, 2004, 20, 5114-5118.
128. H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu, "Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity", *Langmuir* 2004, 20, 5659-5661.
129. X. Wu, L. Zheng, and D. Wu, "Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route", *Langmuir*, 2005, 21, 2665-2667.
130. Y. Zhang, D. Lan, Y. Wang, and F. Wang, "Hydrothermal synthesis of 2D ordered macroporous ZnO films", *Frontiers of Chemistry in China*, 2008, 3(2), 229-234.
131. A. I. Inamdar, S. H. Mujawar, S. B. Sadale, A. C. Sonavane, M. B. Shelar, P. S. Scinde, and P. S. Patil, "Electrodeposited zinc oxide thin films: nucleation and

- growth mechanism”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91, 864-870.
132. J. H. He, S. Singamaneni, C. H. Ho, Y. H Lin, M. E McConney, and V. V Tsukruk, “A thermal sensor and switch based on a plasma polymer/ZnO suspended nanobelt bimorph structure”, *nanotechnology*, 2009, 20, 065502.
133. X. Feng, S. C. Roy, and C. A. Grimes, “Eliminating unwanted nanobubbles from hydrophobic solid/liquid interfaces: a case study using magnetoelastic sensors”, *Langmuir*, 2008, 24, 3918-3921.
134. A. Dorfman, N. Kumar, and J. I. Hahm, “Highly sensitive biomolecular fluorescence detection using nanoscale ZnO platforms”, *Langmuir*, 2006, 22, 4890-4895.
135. Y. Gao and M. Nagai, “Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to solar cells”, *Langmuir*, 2006, 22, 3936-3940.
136. K. Keis, J. Lindgren, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, “Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes”, *Langmuir*, 2000, 16, 4688-4694.
137. H. Yan, Y. Yang, Z. Fu, B. Yang, J. Zuo, and S. Fu, “Excitation power dependence of the near band edge photoluminescence of ZnO inverse opal and nanocrystal films”, *Journal of Luminescence*, 2008, 128, 245-249.
138. Z. Liu, Z. Jin, J. Qiu, X. Liu, W. Wu, and W. Li, “Preparation and characteristics of ordered porous ZnO films by a electrodeposition method using PS array templates”, *Semiconductor Science and Technology*, 2006, 21, 60-66.
139. K. H. Yeo, L. K. The, and C. C. Wong, “Process and characterization of macroporous periodic nanostructured zinc oxide via electrodeposition”, *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287, 180-184.
140. Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, J. Zuo, and S. Fu, “Enhanced photoluminescence from three-dimensional ZnO photonic crystals”, *Solid State Communications*, 2006, 139, 218-221.
141. Y. J. Huang, C. H. Lai, P. W. Wu, and L. Y. Chen, “A facile approach to fabricate Ni inverse opals at controlled thickness”, *Materials Letters*, 2009, 63, 2393-2395.
142. Y. J. Huang, C. H. Lai, P. W. Wu, and L. Y. Chen, “Ni inverse opal for water electrolysis in an alkaline electrolyte”, *Journal of the electrochemical society*, 2010, 157(3), P18-P22.
143. F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, and Y. Liu, “Seed layer free electrodeposition and

- characterization of vertically aligned ZnO nanorod array film”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, DOI 10.1007/s10008-009-0785-6.
144. Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, and J. Zuo, “Correlation between 577cm^{-1} raman scattering and green emission in ZnO ordered nanostructures”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88, 191909.
145. Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, Y. Xu, J. Zuo, and F. Li, “Photoluminescence and Raman studies of electrochemically as-grown and annealed ZnO films”, *Solid State Communications*, 2006, 138, 521-525.
146. J. Yang, X. Liu, L. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, J. Lang, M. Gao, and B. Feng, “Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477, 632-635.
147. C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke, and S. J. Chua, “Photoluminescent properties of copper doped zinc oxide nanowires”, *Nanotechnology*, 2004, 15, 856-861.
148. K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, “Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots”, *Applied Physics Letters*, 2005, 86, 053103.
149. Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yu, “Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth”, *Applied Physics Letters*, 2003, 83, 1689-1691.
150. Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, “Production and recovery of defects in phosphorus-implanted ZnO”, *Journal of Applied Physics*, 2005, 97, 013528.
151. Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, “Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam”, *Physical Review B*, 2005, 71, 115213.
152. G. J. Exarhos and S. K. Sharma, “Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films”, *Thin Solid Films*, 1995, 270, 27-32.
153. S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, “Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis”, *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 2287-2294.
154. Y. F. Mei, G. G. Siu, R. K.Y. Fu, P. K. Chu, Z. M. Li, and Z. K. Tang, “Room-temperature electrosynthesized ZnO thin film with strong (002) orientation and its optical properties”, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 2973-2977.

155. X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, "Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films", *Applied Physics Letters*, 2001, 78, 2285-2287.
156. V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, "Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: confined excitons versus surface bound impurity exciton complexes", *Applied Physics Letters*, 2004, 85, 5971-5973.
157. S. J. Kang, Y. H. Joung, H. H. Shin, and Y. S. Yoon, "Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition", *Journal of Materials Science*, 2008, 19, 1073-1078.
158. H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte, and L. Chow, "Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents", *Journal of Physics D*, 2009, 42, 135304.
159. P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, and C. M. Wang, "Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement", *Applied Physics A*, 2008, 90, 317-321.
160. K. R. Murali, "Properties of sol-gel dip coated zinc oxide thin films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, 2293-2296.
161. Y. S. Kim, W. P. Tai, and S. J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol gel process", *Thin Solid Films*, 2005, 491, 153-160.
162. T. S. Kim, S. M. Kim, Y. H. Jang, and G. Y. Jung, "Increase of light extraction from GaN based light emitting diodes incorporating patterned structure by colloidal lithography", *Applied Physics Letters*, 2007, 91, 171114.
163. M. K. Lee, C. L. Ho, and C. H. Fan, "High light extraction efficiency of gallium nitride light emitting diode with silicon oxide hemispherical microlens", *Applied Physics Letters*, 2008, 92, 061103.
164. Y. K. Ee, P. Kumnorkaew, R. A. Arif, H. Tong, H. Zhao, J. F. Gilchrist, and N. Tansu, "Optimization of light extraction efficiency of III-Nitride LEDs with self-assembled colloidal-based microlenses", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, 15, 1218-1225.
165. Y. K. Su, J. J. Chen, C. L. Lin, S. M. Chen, W. L. Li, and C. C. Kao, "GaN-based light-emitting diodes grown on photonic crystal-patterned sapphire substrates by nanosphere lithography", *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47, 6706-6708.

166. W. N. Carr and G. E. Pittman, "One-watt GaAs p-n junction infrared source", *Applied Physics Letters*, 1963, 3, 173-175.
167. M. R. Krames, M. O. Holcomb, G. E. Höfler, C. C. Coman, E. I. Chen, I. H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J. W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, "High-power truncated-inverted-pyramid $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaP}$ light-emitting diodes exhibiting $> 50\%$ external quantum efficiency", *Applied Physics Letters*, 1999, 75, 2365-2367.
168. H. W. Huang, C. C. Kao, J. T. Chu, H. C. Kuo, S. C. Wang, and C. C. Yu, "Improvement of InGaN-GaN light-emitting diode performance with a nano-roughened p-GaN surface", *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, 17, 983-985.
169. C. Huh, K. S. Lee, E. J. Kang, and S. J. Park, "Improved light-output and electrical performance of the p-GaN surface", *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 9383-9385.
170. T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaas, and S. Nakamura, "Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening", *Applied Physics Letters*, 2004, 855-857.
171. C. C. Kao, H. C. Kuo, K. F. Yeh, J. T. Chu, W. L. Peng, H. W. Huang, T. C. Lu, and S. C. Wang, "Light-output enhancement of nano-roughened GaN laser lift-off light-emitting diodes formed by ICP dry etching", *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19, 849-851.
172. C. Liao and Y. C. S. Wu, "InGaN-GaN light emitting diode performance improved by roughening indium tin oxide window layer via natural lithography", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, J8-J10.
173. C. L. Lee, S. C. Lee, and W. Lee, "Nonlithographic random masking and regrowth of GaN microhillocks to improve light-emitting diode efficiency", *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, L4-L7.
174. X. A. Cao, S. J. Pearton, A. P. Zhang, G. T. Dang, F. Ren, R. J. Shul, L. Zhang, R. Hickman, and J. M. Van Hove, "Electrical effects of plasma damage in p-GaN", *Applied Physics Letters*, 1999, 75, 2569-2571.
175. M. K. Lee, C. L. Ho, and P. C. Chen, "Light extraction efficiency enhancement of GaN blue LED by liquid-phase-deposited ZnO rods", *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20, 252-254.

176. C. H. Chao, W. H. Lin, C. H. Chen, C. H. Changjean, and C. F. Lin, “Tunable light extraction efficiency of GaN light emitting diodes by ZnO nanorod arrays”, *Semiconductor Science and Technology*, 2009, 24, 105017 (5pp).
177. K. K. Kim, S. Lee, H. Kim, J. C. Park, S. N. Lee, O. Park, S. J. Park, and S. W. Kim, “Enhanced light extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays grown using aqueous solution”, *Applied Physics Letters*, 2009, 94, 071118.
178. T. N. Oder, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, “III-nitride blue and ultraviolet photonic crystal light emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, 2004, 84, 466-468.
179. S. H. Kim, K. D. Lee, J. Y. Kim, M. K. Kwon, and S. J. Park, “Fabrication of photonic crystal structures on light emitting diodes by nanoimprint lithography”, *Nanotechnology*, 2007, 18, 055306.
180. D. H. Kim, C. O. Cho, Y. G. Roh, H. Jeon, Y. S. Park, J. Cho, J. S. Im, C. Sone, Y. Park, W. J. Choi, and Q. H. Park, “Enhanced light extraction from GaN-based light-emitting diodes with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns”, *Applied Physics Letters*, 2005, 87, 203508.
181. Y. K. Ee, R. A. Arif, N. Tansu, P. Kumnorkaew, and J. F. Gilchrist, “Enhancement of light extraction efficiency of InGaN quantum wells light emitting diodes using SiO₂/polystyrene microlens arrays”, *Applied Physics Letters*, 2007, 91, 221107.
182. S. Tripathy, S. L. Teo, V. K. X. Li, M. F. Chen, A. Dadgar, J. Christen, and A. Krost, “Light extraction from GaN-based LED structures on silicon-on-insulator substrates”, *Phys. Status Solidi*, 2010, C 7, No. 1, 88-91.
183. 郭浩中, 賴芳儀, 郭守義 著, “LED 原理與應用”, 五南出版, 2009, 158-159.
184. 陳隆建 著, “發光二極體之原理與製程 修訂版”, 全華圖書, 2008, 7-10 – 7-12.
185. M. Mohammadi, “Colloidal refractometry: meaning and measurement of refractive index for dispersion; the science that time forget”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 62, 17-29.

作者簡介

姓名：黃苡叡

出生日期：民國 67 年 03 月 02 日

(學)經歷：

國立交通大學材料與科學研究所 博士候選人	2006~2010
茂德科技股份有限公司半導體蝕刻製程工程師	2004 ~2006
私立逢甲大學材料與科學研究所 碩士	2002~2004
私立逢甲大學材料與科學研究所 學士	2000~2002
國立雲林工專材料與科學系 專科	1993~1998

A. 期刊論文

1. **Yi-Jui Huang**, Chun-Han Lai, and Pu-Wei Wu, “Fabrication of Large-Area Colloidal Crystals by Electrophoretic Deposition in Vertical Arrangement”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 11, No. 12, p. P20-P22 (2008).
2. **Yi-Jui Huang**, Chun-Han Lai, Pu-Wei Wu, and Li-Yin Chen, “A Facile Approach to Fabricate Ni Inverse Opals at Controlled Thickness”, *Materials Letters*, Vol. 63, No. 27, p. 2393-2395 (2009).
3. **Yi-Jui Huang**, Chun-Han Lai, Pu-Wei Wu, and Li-Yin Chen, “Ni Inverse Opals for Water Electrolysis in an Alkaline Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 3, p. P18-P22 (2010).
4. Chun-Han Lai, **Yi-Jui Huang**, Pu-Wei Wu, and Li-Yin Chen, “Rapid Fabrication of Cylindrical Colloidal Crystals and Their Inverse

Opals”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 157, No. 3, p. P23-P27 (2010).

5. Chun-Han Lai, Yu-Lin Yang, Li-Yin Chen, **Yi-Jui Huang**, Pu-Wei Wu, and Yang-Tung Huang, “Cylindrical Colloidal Crystals with a Dispersive Photonic Band Gap”, to be submitted to Optical Express.
6. **Yi-Jui Huang**, Pu-Wei Wu, Li-Yin Chen, Wan-Ying Chen, and Bo-Han Huang, “Facile Electrochemical Fabrication of ZnO Inverse Opals with Reduced Defects”, to be submitted to J. of The Electrochemical Society.
7. **Yi-Jui Huang** and Pu-Wei Wu, “Improved Extraction Efficiency of LED Device by a Composite Nano-Lens Structure”, to be submitted to Journal of The Electrochemical Society.
8. **Yi-Jui Huang**, Hong-Quan Nguyen, Pu-Wei Wu, Yi-Der Lu, and Edward Yi Chang, “Investigation of Effective Refractive Index for a Composite Nano-Lens Structure”, to be submitted to Electrochemical and Solid-State Letters.

B. 研討會論文

1. “Assembly of 3D Colloidal Crystal by Electrophoresis in Vertical Arrangement”, **Yi-Ray Huang**, Chun-Han Lai, and Pu-Wei Wu, XIVth International Sol-Gel Conference, Montpellier, France, Aug (2007).
2. “Fabrication of Cylindrical Colloidal Crystals by Electrophoresis”, Chun-Han Lai, Guan-Ting Liu, Pu-Wei Wu, and **Yi-Jui Huang**, 214th Meeting of the Electrochemical Society, Hawaii, USA, Oct (2008).

3. “電泳遷移率和電場對膠體晶體自組裝行為之研究” 黃苡叡、邱于凡、賴俊翰、吳樸偉, 中華民國材料年會 (2007).
4. “自組裝膠體晶體及其金屬反蛋白石結構之製備及光學特性分析” 賴俊翰、陳儷尹、吳樸偉、黃苡叡, 中華民國材料年會 (2009).

C. 專利申請

1. 複合奈米透鏡結構於 LED 元件製作與應用 (Fabrication and Application of Composite Nano-Nens Structure on LED Devices), 吳樸偉、黃苡叡 (校內審核中)。
2. 電泳自組裝單層光子晶體結構 (Fabrication of Monolayer Photonic Crystal Structure by Electrophoretic Self-Assembly), 吳樸偉、黃苡叡 (校內審核中)。
3. 電泳法製作管狀光子晶體 (Fabrication of Cylindrical Photonic Crystals by Electrophoresis), 吳樸偉、黃苡叡、賴俊翰 (校內審核中)。