

超疏水氧化鋅反蛋白石結構製備及其電濕潤之應用

研究生：陳儷尹

指導教授：吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘 要

本研究成功地以簡單快速的方法製備氧化鋅反蛋白石 (ZnO Inverse Opal, ZIO) 結構，並利用其奈米結構加上低表面能分子的修飾，展現出明顯的介電濕潤 (Electro-Wetting on Dielectric; EWOD) 效應。以無乳化聚合法合成出粒徑 720 nm 的聚苯乙烯 (PS) 微球，並利用電泳沉積法 (Electrophoretic Deposition, EPD) 製備 fcc 整齊排列的 PS 膠體晶體。接著以定電位電鍍 ZnO 至膠體晶體孔隙中。將 PS 球移除後，即可獲得有序排列的 ZIO 結構。以單分子層吸附的方式，將 FAS-17 吸附於 ZIO 結構表面，可得到具有超疏水 (Superhydrophobic) 性質的 ZIO 結構。將水珠滴在超疏水 ZIO 結構上，外加交流電壓，隨著電壓增加，觀察水珠形貌的改變，可發現 ZIO 結構由超疏水性轉變為親水性。此外，藉由製備不同厚度的反結構，可以得到不同 EWOD 效果，且從電位和接觸角的關係中，能夠看出液滴在外加電位時，突破能量的障礙，由 Cassie 轉換為 Wenzel 的狀態。

Fabrication of Superhydrophobic Zinc Oxide Inverse Opals for Electrowetting Applications

Student: Li-Yin Chen

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Polystyrene (PS) microspheres were synthesized by an emulsifier-free polymerization method with narrow particle size distribution. Electrophoretic deposition (EPD) technique was adopted to produce large-scaled PS colloidal crystals with reduced defects on ITO substrates. Subsequently, ZnO was electroplated into the interstitial voids within colloidal crystals. After the removal of PS template with sintering and chemicals, ZnO inverse opals were successfully formed. Both opal and inverse opal films exhibited characteristic photonic band gaps.

ZnO inverse opals were surface-modified by fluoroalkylsilane (FAS-17) to render desirable super-hydrophobicity and self-cleaning effect, showing a contact angle (CA) of 160° and small sliding angle (SA). The surface experienced a dramatic change in wettability from super-hydrophobic to hydrophilic states when the electric potential was applied across the solid/liquid interface. We explored various electro-wetting effects on a variety of thickness. The threshold between Cassie and Wenzel models for the liquid droplets was determined by analyzing the electro-wetting curves.

誌謝

回憶起碩士生涯，要感謝的人非常多。首先，感謝指導教授吳樸偉博士，謝謝您帶領我進入一個如此歡樂融洽的大家庭，且不論在學術上或人生規劃上，給予我方向與協助，受益良多！接著，感謝實驗室的學長姐們，雲閔、勝結、逸凡、玉塵學長，在生活上常給予我寶貴且受用的意見，境好學姐不辭辛勞地幫忙量測試片，育淇學長於電化學知識的交流，俊翰、苡叡學長在實驗上的傳承；以及好同學們，立忠在英文上的指導，詠策、致源總是在需要幫忙時，伸出援手；團體成員于凡、儷曄，謝謝你們一路以來的陪伴，因為有你們，生活中總是充滿歡笑，總是能無所顧忌地跟你們分享所有的喜怒哀樂，互相打氣、加油，能與你們認識，真好！謝謝學弟妹們，婉瑩、曉琳、陳琪、冠傑、晨宏、亮余、柏翰、意德，在忙碌時，會貼心地幫忙分擔。

本論文得以完成，特別要謝謝范士岡教授實驗室於儀器上的借用，包容我總是使用到三更半夜，及邱誠樸學長和黃莉玲學妹等，在儀器操作上的協助，感謝你們耐心地指導。

謝謝父親陳東益先生，及黃立淇女士在求學之路，無論經濟及生活上，都讓我無後顧之憂，並給予我支持與鼓勵，在我幾度不知如何做決定時，引導我走向正確之路。最後，要感謝男友，我只能說，這一年來你真得辛苦了！謝謝你在有限的假期總是來陪伴我做實驗，幫忙我解決實驗上遇到的疑難雜症，並給予我最大的體貼、包容、關懷與協助。

目錄

| | |
|------------------------|-----|
| 中文摘要 | i |
| 英文摘要 | ii |
| 誌謝 | iii |
| 目錄 | iv |
| 圖目錄 | vii |
| 第一章 前言 | 1 |
| 第二章 文獻回顧 | 3 |
| 2-1 光子晶體 | 3 |
| 2-2 自組裝技術 | 4 |
| 2-2-1 電雙層與DLVO理論 | 8 |
| 2-2-2 電泳沉積機制 | 10 |
| 2-3 氧化鋅製備 | 11 |
| 2-4 超疏水現象 | 13 |
| 2-4-1 接觸角簡介 | 14 |
| 2-4-2 平板及粗糙表面 | 16 |
| 2-5 奈米結構之介電濕潤應用 | 18 |



| | |
|--------------------------------|----|
| 第三章 超疏水氧化鋅反蛋白石結構的製備..... | 23 |
| 3-1 實驗流程..... | 23 |
| 3-1-1 實驗藥品 | 24 |
| 3-1-2 實驗儀器 | 25 |
| 3-2 聚苯乙烯微球的合成 | 27 |
| 3-3 電泳自組裝聚苯乙烯微球 | 28 |
| 3-4 電鍍氧化鋅 | 28 |
| 3-5 移除聚苯乙烯微球 | 29 |
| 3-6 表面疏水處理 | 29 |
| 第四章 實驗結果與討論..... | 30 |
| 4-1 懸浮液的製備..... | 30 |
| 4-1-1 聚苯乙烯微球的合成..... | 30 |
| 4-1-2 懸浮液的穩定性..... | 32 |
| 4-2 電泳法自組裝膠體晶體 | 33 |
| 4-2-1 電場對電泳自組裝的影響..... | 34 |
| 4-2-2 時間對電泳自組裝的影響..... | 37 |
| 4-3 電鍍法製備 ZnO 反蛋白石(ZIO)結構..... | 39 |
| 4-3-1 PS 膠體晶體模版對電鍍形貌的影響 | 40 |
| 4-3-2 電鍍 ZnO 的動力學行為..... | 42 |



| | |
|------------------------------------|----|
| 4-3-3 不同電位對 ZIO 形貌上的影響 | 44 |
| 4-3-4 不同電位對 ZIO 結構性質上的影響 | 49 |
| 4-3-5 不同電鍍時間對 ZIO 的影響 | 52 |
| 4-4 聚苯乙烯微球的移除 | 56 |
| 第五章 ZIO 結構的疏水性質及介電濕潤現象 | 58 |
| 5-1 ZIO 結構的疏水性質 | 58 |
| 5-1-1 ZnO 表面的疏水處理 | 58 |
| 5-1-2 重力效應及 Wenzel/Cassie 模型 | 60 |
| 5-2 超疏水 ZIO 結構的介電濕潤效應 | 63 |
| 5-3 電解質溶液對介電濕潤效果的影響 | 70 |
| 第六章 結論 | 72 |
| 參考文獻 | 73 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2.1 首先發現的光子能隙圖 | 3 |
| 圖 2.2 第一個具有絕對能隙的光子晶體..... | 4 |
| 圖 2.3 重力沉降法示意圖 | 5 |
| 圖 2.4 膠體粒子於液/氣界面自組裝的機制..... | 6 |
| 圖 2.5 垂直拉伸法的裝置示意圖 | 7 |
| 圖 2.6 物理侷限法的裝置圖 | 7 |
| 圖 2.7 電雙層示意圖 | 9 |
| 圖 2.8 懸浮液中兩粒子間作用力和距離的關係圖 | 10 |
| 圖 2.9 在電泳沉積過程中，電雙層扭曲變形的機制..... | 11 |
| 圖 2.10 ZnO 結構示意圖..... | 12 |
| 圖 2.11 蓮葉表面之微觀結構..... | 14 |
| 圖 2.12 表面張力與重力效應和尺度的關係圖..... | 14 |
| 圖 2.13 液滴的接觸角示意圖 | 15 |
| 圖 2.14 滾動角量測示意圖 | 16 |
| 圖 2.15 (a)Cassie 狀態，(b)Wenzel 狀態 | 17 |
| 圖 2.16 二氧化矽奈米柱的 SEM 圖 | 20 |
| 圖 2.17 奈米碳管的 SEM 剖面圖..... | 20 |

| | |
|--|----|
| 圖 2.18 ZnO 薄膜經 UV 光照射後的 OM 圖 | 21 |
| 圖 2.19 ZnO 奈米柱兩種不同形貌的 SEM 圖 | 21 |
| 圖 3.1 實驗流程圖 | 23 |
| 圖 3.2 EWOD 量測儀器示意圖 | 26 |
| 圖 3.3 合成 PS 微球的儀器裝置圖 | 27 |
| 圖 3.4 電泳自組裝膠體晶體裝置圖 | 28 |
| 圖 3.5 電化學沉積氧化鋅裝置圖 | 29 |
| 圖 4.1 聚苯乙烯微球的 SEM 圖 | 32 |
| 圖 4.2 濃度為 5 g/L 的 PS 球懸浮液在不同 pH 值下對應的 zeta 電位 | 33 |
| 圖 4.3 不同電場電泳自組裝 PS 球的 SEM 圖 | 35 |
| 圖 4.4 不同電場下電泳自組裝 PS 球的 Near-IR 反射圖譜 | 37 |
| 圖 4.5 外加 3 V/cm 的電場下，不同沉積時間的層數圖 | 38 |
| 圖 4.6 外加 3V/cm 的電場下，不同沉積時間的 SEM 圖 | 39 |
| 圖 4.7 (a)(b)分別為在電場 5 V/cm 和 3 V/cm 下電泳自組裝的 PS 模板，(c)(d) 分別為(a)(b)進行電鍍後所得的 ZIO 之 SEM 圖 | 41 |
| 圖 4.8 在 0.05 M 硝酸鋅鍍液，溫度 65 °C，10 mV/s 進行線性伏安掃描時的 i-V 關係圖 | 42 |
| 圖 4.9 不同電鍍電位下，電流和時間的關係圖 | 44 |
| 圖 4.10 為 PS-ZnO 複合結構 | 44 |

| | |
|---|----|
| 圖 4.11 不同電位下，電鍍出的 ZIO 結構的 SEM 形貌圖 | 46 |
| 圖 4.12 以電位-0.8 V 在不同時間下製備的 ZnO 結構 SEM 圖 | 47 |
| 圖 4.13 為相同電鍍時間，不同電位下製備得的 ZnO 反結構(a)-0.9 V，(b)-1 V， (c)-1.1 V，(d)-1.2 V | 48 |
| 圖 4.14 為不同電位下電鍍出的 ZIO 的 XRD 圖 | 50 |
| 圖 4.15 以不同外加電壓製備 ZIO 結構之 PL 光譜圖 | 51 |
| 圖 4.16 ZnO 本質缺陷的能階圖 | 51 |
| 圖 4.17 以-1 V 製備之 ZIO 結構厚度對時間關係圖 | 53 |
| 圖 4.18 以-1 V 電位製備的 ZIO 結構於不同沉積時間之 SEM 圖 | 53 |
| 圖 4.19 以-1 V 製備之 ZIO 結構之 Near-IR 圖譜 | 54 |
| 圖 4.20 ZnO 鍍層大於 PS 球模板厚度之 SEM 圖 | 55 |
| 圖 4.21 (a)(b)以乙酸乙酯直接除去 PS 球模板之 ZnO 鍍層及(c)(d)高溫及化學 法移除 PS 球之 ZnO 鍍層 | 57 |
| 圖 5.1 FAS-17 在 ZnO 表面單分子層組裝的機制圖 | 58 |
| 圖 5.2 液滴於表面修飾後的 ZnO 平板 | 58 |
| 圖 5.3 液滴於表面(a)修飾前及(b)修飾後的 ZIO 結構上之 OM 圖 | 59 |
| 圖 5.4 表面改質後 ZnO 之 XPS 分析圖 | 60 |
| 圖 5.5 水珠在(a)Wenzel，(b)Cassie 狀態時的行為示意圖 | 61 |
| 圖 5.6 (a)(b)為以-0.8 V，15 分鐘及-1 V，30 分鐘製備出之 ZIO 結構的接觸 | |

| | |
|--|----|
| 角 OM 圖，(c)(d)分別為(a)(b)對應之 SEM 剖面圖..... | 62 |
| 圖 5.7 反結構中，單位孔洞示意圖，其中 r 和 R 分別為表面孔洞及 PS 球的半徑..... | 63 |
| 圖 5.8 EWOD 量測示意圖..... | 63 |
| 圖 5.9 不同厚度之 ZIO 於 EWOD 時的施加電位與接觸角的關係圖..... | 64 |
| 圖 5.10 不同厚度 ZIO 於 EWOD 時的 V^2 與 $\cos\theta$ 的關係圖..... | 65 |
| 圖 5.11 不同厚度之 ZIO 結構於 EWOD 量測時 OM 圖..... | 67 |
| 圖 5.12 ZIO 結構經過 EWOD 量測後的 SEM 圖..... | 68 |
| 圖 5.13 液滴於(a)Cassie 及(b)Wenzel 特性的表面上揮發之 OM 圖..... | 69 |
| 圖 5.14 未經 FAS-17 表面修飾的 ZIO 分別以 2 μ L 去離子水及 0.05 M 的氯化鉀溶液進行 EWOD 現象的量測，施加電位和角度變化的關係圖..... | 70 |
| 圖 5.15 未經 FAS-17 修飾的 ZIO 分別以(a) 2 μ L 去離子水及(b)0.05 M 的氯化鉀溶液進行電濕潤現象的量測，施加電位和角度變化的關係圖..... | 71 |

第一章 前言

超疏水現象最為人所知的即為蓮花效應，蓮葉表面的超疏水特性，使得落在上面的雨水會因為表面張力的關係，和蓮葉表面的接觸角大於 150° ，形成水珠。此時一旦蓮葉稍稍傾斜，水珠很快地就滾落，因此即使經過了一場大雨，蓮葉表面依然能夠保持乾燥的原因；當蓮葉表面有灰塵存在時，由於灰塵粒子和水珠間的吸附力較強，故水珠滾落的同時，也一併會將灰塵帶走，故這就是蓮花為何能夠出淤泥而不染的原因。蓮葉具有特殊的微觀結構，表面是由大小約 $5\sim 15$ 微米細微突起的表皮細胞構成，表皮細胞上又覆蓋著一層數奈米的蠟質結晶。因此，為了模擬蓮花超疏水的效果，人們不斷的發展及研究類似蓮花結構的人造材料[1,2]。

為了製作大量類似蓮葉的結構，半導體製程被廣泛的運用於製作微米柱狀陣列[3]，然而，微影製程在製作三維結構上十分費時，在設計上亦是一大挑戰。電泳自組裝成功的解決了製程上的問題；以電泳的方式，將奈米微球排列於基板上，再透過不同沉積的方式，填滿微球模板的空隙。沉積的方式有很多種，其中以電鍍最為廣泛應用。由於不需高真空環境，儀器裝置簡單，能夠節省花費和能源，又可以以快速且簡單的方法製備；在電化學製程中，藉由改變電鍍參數(溶液 pH 值、電位、電流、溫度)，可以控制膜的厚度、成長的優選方向及形貌。最後，將模板移除，留下反蛋白

石結構，即為多孔隙的周期性陣列。

「介電濕潤效應」是透過外加電壓控制表面親疏水的特性[4,5]，讓蓮花效應的應用更加廣泛。利用通電的方式，改變液滴在奈米結構上的濕潤行為，從超疏水轉換成親水的性質。目前未有利用反蛋白石奈米結構來探討其電濕潤現象的研究，而氧化鋅(ZnO)奈米結構在介電濕潤上的應用也很罕見[6]。因此，本研究結合電泳自組裝、電化學沉積製備 ZnO 反蛋白石(ZnO Inverse Opal ; ZIO)結構，並藉由外加電壓的改變來控制液滴在 ZIO 上的接觸角，並探討其介電濕潤的行為。



第二章 文獻回顧

2-1 光子晶體

光子晶體是由 Yablonovitch[7]和 John[8]同時於 1987 年提出的，當電磁波行經週期性排列的結構時，由於介電常數在空間上的週期性改變，使得某些波段會因為破壞性干涉而導致無法行進於結構中，因此即產生了所謂的光子能隙(Photonic Band Gap；PBG)，稱這種具有光子能隙的週期性結構為光子晶體(Photonic Crystals；PCs)。Yablonovitch 和 Gmitter[9]於 1989 年，製作了第一個人造的光子晶體，由實驗中觀察到有光子能隙的存在(圖 2.1 所示)，但是由於此結構具對稱性之故，使之只具有虛能隙的存在；隨後 Yablonovitch 在 1991 年[10]建立了一個具有絕對能隙的光子晶體(圖 2.2 所示)。

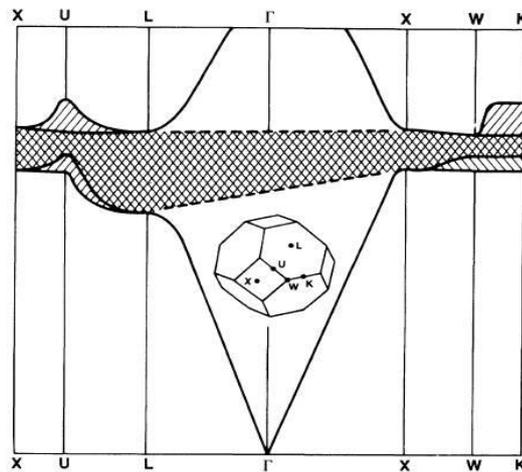


圖 2.1 首先發現的光子能隙圖[9]。

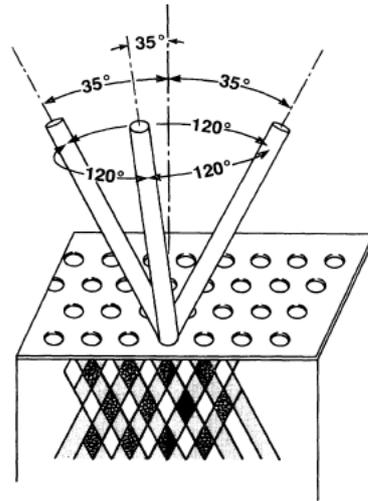


圖 2.2 第一個具有絕對能隙的光子晶體[10]。

製作光子晶體的方法主要為微影製程和膠體粒子自組裝法。微影製程大部分是用於製造二維的光子晶體，雖然也可用於製作三維的結構，但是由於花費昂貴且費時，目前製作三維光子晶體的方法大部分依然是以化學法合成出膠體粒子，將其排列成有序的結構。光子晶體的週期性排列和自然界中的蛋白石相似，故又稱之為蛋白石結構；當以膠體粒子為模板，再將材料填入縫隙中時，移除膠體粒子後可得到反蛋白石結構(Inverse Opals；IOs)。

2-2 自組裝技術

目前利用自組裝原理製造膠體晶體的技術已十分純熟，而自組裝技術依照膠體粒子所受作用力的不同，大致上可以分為：重力沉降法(Gravitational Sedimentation)、蒸發對流法(Evaporation Convective Flow)、物理侷限法(Physical Confinement)、電泳沉積法(Electrophoretic Deposition)，

以下將簡單介紹這幾種自組裝技術。

重力沉降法[11,12]是利用重力場的作用，使得膠體粒子自然地沉積排列於在容器的底部，這是一種簡單且方便的方法。重力沉降速率可由 Stokes law 來決定：

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_w)g}{18\eta} \quad \text{公式 2.1}$$

由公式中可以得知沉降速率(v)由多個參數決定，粒子大小(d)、粒子的密度(ρ_s)、溶劑的密度(ρ_w)及溶劑的粘度(η)皆會影響沉積的速率，若粒子在溶劑中的懸浮性太好或是顆粒太小，重力沉降的現象便可能不會發生，此方法的缺點是耗費的時間可能很長，往往長達數周甚至數個月，且沉積出來膠體粒子的結晶性也不易控制，容易有大量的缺陷存在。圖 2.3 即為重力沉降法的示意圖。

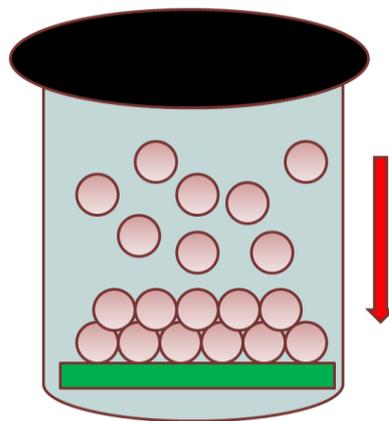


圖 2.3 重力沉降法示意圖。

蒸發對流法[13,14]是利用膠體粒子於液體、空氣、基板三相交界處所形成的毛細管作用力，使得粒子於基板上產生聚集沉積。圖 2.4 為利用蒸發對流法自組裝的示意圖。方法為將基板插入溶液中，並加熱讓溶劑蒸發且產生對流現象，當液體高度因蒸發下降至能使懸浮粒子突出於液面時，此時粒子之間以及粒子和基板間的毛細作用力可以讓粒子在基板上產生聚集的效果，而出現小區域的規則排列，接著利用對流將溶液中的粒子帶到三相交界的區域，加上連續的蒸發作用會導致液面不斷下降,因此在此區域的粒子會以相同的毛細作用聚集，即可製備膠體晶體。但是在蒸發過程中所造成膠體溶液的濃度變化，會使得在厚度上的控制較不精確。垂直拉伸法[15]原理類似蒸發對流法，此方法是機台以固定的速率將基板拉離溶液(如圖 2.5 所示)，粒子在三相交界利用毛細作用力沉積在基板上，可藉由濃度及拉伸的速度來控制膠體晶體的厚度。

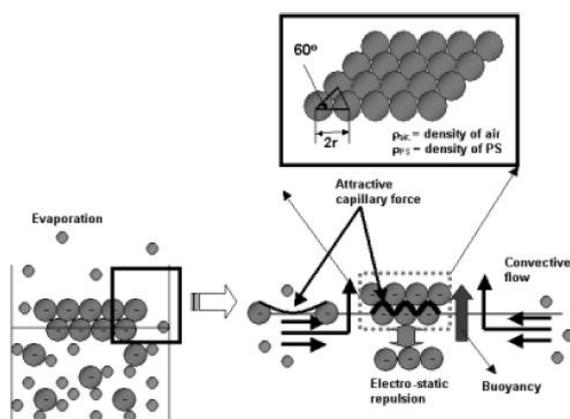


圖 2.4 膠體粒子於液/氣界面自組裝的機制[13]。

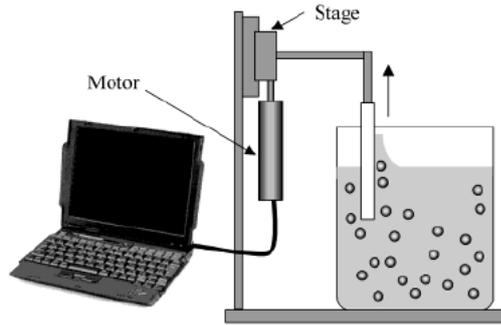


圖 2.5 垂直拉伸法的裝置示意圖[15]。

空間侷限法是將粒子侷限於有限的空間內，並且對粒子施於外力使得粒子能規則地排列。Gates et al.[16]利用邊緣有孔洞的框架和兩個平行板構成的有限空間，將膠體溶液以氮氣加壓的方式強迫注入，並且連續地以超音波去震盪，最後使得粒子可以在基板上自組裝成最密結構，裝置如圖 2.6 所示。

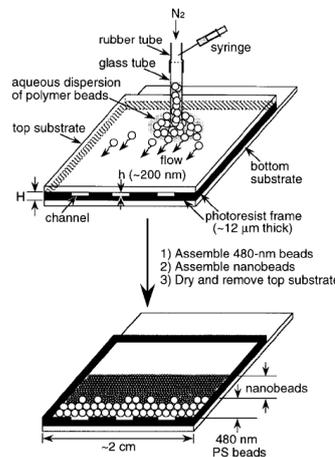


圖 2.6 物理侷限法的裝置圖[16]。

電泳沉積法(EPD)可用於披覆各種陶瓷或非氧化物等優點，故目前已被廣泛地應用。電泳沉積技術最早是在 1808 年由俄國科學家 Reuss 首先發現黏土懸浮液在電場存在下會造成粒子向電極泳動的情形。然而第一次真正

研究陶瓷材料的電泳沉積行為是由 Hamaker 提出[17]。電泳沉積技術主要分為兩個過程：粒子的泳動和粒子的沉積，當外加一個直流電場時，會引起帶電的膠體粒子向帶有相反電荷的電極板移動，進而沉積到基板上。

綜合以上各種自組裝技術的簡介，其中以重力沉降法最為簡單且成本最低，但其耗時過久且結晶性不易控制；而蒸發對流法則不易控制組裝晶體的厚度；物理侷限法可快速自組裝膠體粒子，但需有孔洞的框架裝置。電泳沉積法具有製程簡單、快速、低成本在結晶性和厚度上有良好的控制、且不受基板形狀的侷限等多項優點，故在本實驗中採取以電泳沉積法來自組裝聚苯乙烯(PS)微球。



2-2-1 電雙層與DLVO理論

影響電泳自組裝很重要的因素為懸浮液的穩定性，故能夠配製出穩定性良好(即粒子能均勻分散不團聚)的懸浮液是必要的。膠體粒子表面間的作用力是影響懸浮液穩定性的關鍵，而膠體粒子的穩定性是由粒子和粒子間的總位能(Potential Energy)所決定，粒子間的作用力可分為三種：(1)倫敦凡德瓦爾(London Van Der Waal；LVDW)吸引力、(2)電雙層(Electrical Double Layer，EDL)排斥力、(3)立體間的作用力，為了獲得穩定性良好的懸浮液，粒子間必須要有足夠的斥力去抵銷吸引力，以下將簡單介紹這些作用力。

在穩定的懸浮液中，粒子表面帶有電荷是必要的。而粒子表面帶有電荷進一步會影響到鄰近離子的分布；粒子表面帶電時，會吸引帶有相反電

荷的離子(Counter-Ions)，使之靠近，而排斥帶相同電荷的離子(Co-Ions)，使之遠離。如此一來，導致在靠近和遠離表面處有帶不同電荷的離子存在，即為電雙層的由來。圖2.6為典型的電雙層示意圖。Counter-Ions受靜電吸引力會靠近粒子的表面a，b稱之為Stern Layer，而剩餘的離子會分布於較遠離粒子表面的地方，c稱之為Diffuse Layer或Lyosphere，在Stern和Diffuse Layer界面間存在剪力表面(Shear Layer Plane)，其對應到的電位稱為Zeta電位(ζ)，用以判斷懸浮粒子在溶液中的穩定度。

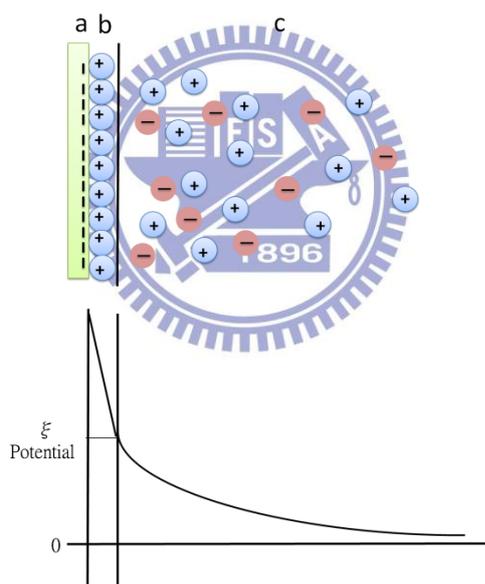


圖 2.7 電雙層示意圖，a 為表面電荷，
b 為 stern layer，c 為 diffuse layer。

DLVO理論是由Derjaguin、Landau[18]和Verwey、Overbeek[19]建立，用來描述膠體懸浮液的穩定性。此理論是假設兩個粒子間只受到EDL排斥力(V_R)及LVDW吸引力(V_A)，故總能量表示為：

$$V_{\text{TOTAL}}=V_{\text{R}}+V_{\text{A}}$$

圖2.8為兩粒子在懸浮液中作用力與距離的關係圖。從圖中可以看到，當兩粒子間的距離很小時，以LVDW吸引力為主，小至距離為零時，能量為最小值(Primary Minimum)；當距離漸漸增加時，支配力由LVDW力變為EDL排斥力，故此時總能量曲線會出現一個峰值(E_B)， E_B 即為兩粒子團聚所需跨越的能量障礙；當距離更大時，會再次出現一個能量低點(Secondary Minimum)，是由於又變成以LVDW力為主要。

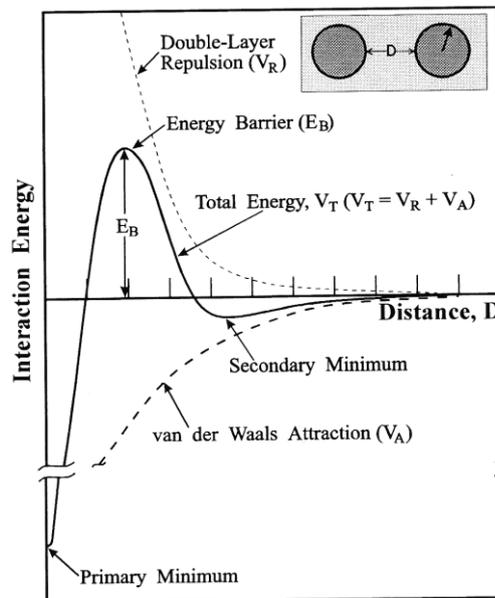


圖 2.8 懸浮液中兩粒子間作用力和距離的關係圖[20]。

2-2-2 電泳沉澱機制

Sarkar et al.[20]在1996年提出了關於電泳沉澱時電雙層扭曲變形的機制，圖2.9可以看到，在電泳移動過程中，由於流體動力學及施加電場的關係，使得電雙層產生變形，電雙層的殼層在前面的部分(移往電極處)會變薄，溶液中的陽離子會隨著帶正電的粒子一同移往陰極，此時位於表面的

counter-ions 會傾向於和這些陽離子反應，由於中和反應的發生，造成電雙層的變薄，如此一來，當下一個粒子泳動靠近時，粒子間能有足夠的LVDW吸引力而進一步聚集沉積。

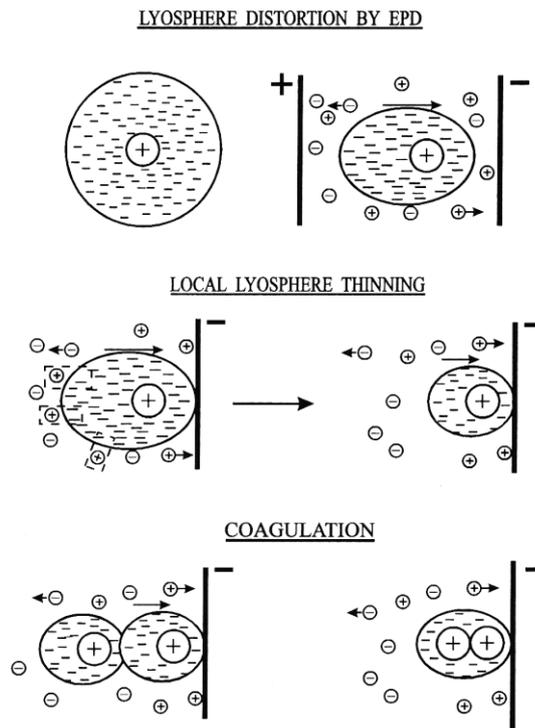


圖 2.9 在電泳沉積過程中，電雙層扭曲變形的機制[20]。

2-3 氧化鋅製備

氧化鋅(ZnO)是很重要的半導體材料，它具有寬的直接能隙且高的激子束縛能(60 meV)，由於其特殊的物理性質，目前已廣泛地應用於光電元件[21,22]、壓電材料[23]、氣體感測器等。

氧化鋅的結構如圖2.10所示。屬於六方晶系中的Wurtzite 結構，是由 Zn^{2+} 和 O^{2-} 以四面體配位的方式沿著c軸一層一層互相堆疊，由於此結構不具有中心對稱，故使得ZnO具有壓電(piezoelectricity)和焦電(pyroelectricity)的

特殊性質。對於其(0001)的 Zn^{2+} 和(000 $\bar{1}$)的 O^{2-} 有著結構上和化學上的差異，且正電性的 Zn^{2+} (0001)和負電性的 O^{2-} (000 $\bar{1}$)使得氧化鋅的基面 (basal plane) 帶有極性，造成一偶極矩，延著c軸方向極化，使其晶體容易延著c軸方向成長。

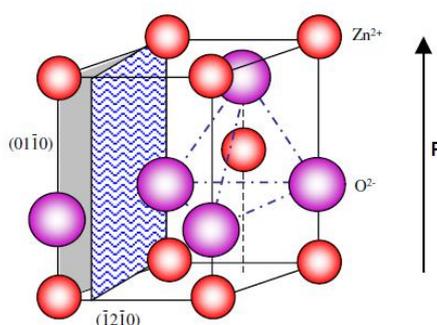


圖 2.10 ZnO 結構示意圖[24]。

目前已有多種技術能夠製備氧化鋅，常見的方法有：金屬-有機化學氣相沈積[25] (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)、脈衝雷射蒸鍍[26] (Pulsed Laser Deposition; PLD)、溶膠-凝膠法(Sol-Gel)、化學浴沉積法、電化學沉積[27-30] (Electrochemical Deposition; ECD) 等。電化學沉積由於其儀器裝置簡單，可以快速且大量製備，又能夠藉由改變電鍍參數來控制形貌、厚度等，故在本研究中選擇以電化學沉積法來製備氧化鋅。

利用電化學的方式來製備氧化鋅有三種，分別為定電位、定電流及兩段式沉積，其中以定電位方法最為普遍。首先是由 Izaki et al.[27]和 Lincot et al.[28]分別於 1996 年提出，Izaki et al.[27]是使用硝酸鋅電鍍液系統，在溫度

為 335 K 下,利用定電位的方式成功地在鍍有氧化錫的玻璃上沉積不同形貌的氧化鋅薄膜,並且發現隨著電壓由 -0.7 V 到 -1.4 V,氧化鋅 XRD 圖譜中優選方向(0001)逐漸減弱,由 SEM 圖也可以發現不同電位下可沉積不同形貌的氧化鋅,在-0.7 V 時為六角柱的形狀, -0.9 V 為片狀結構,在-1 V 時氧化鋅薄膜表面平整且可獲得高穿透率,然而如果電位過高,則會使表面產生結瘤裂開,影響穿透率。Peulon et al.[28]則是使用氯化鋅電鍍液系統,同樣以定電壓方式成功地沉積上緊密且平整的氧化鋅薄膜,目前利用電化學方式製備氧化鋅薄膜以這兩種電鍍液系統為主。氧化鋅反蛋白石結構目前已有些許的研究[31-33],其中以電化學製備方法居多。



2-4 超疏水現象

植物學家 Neinhuis 和 Barthlott 在 1997 年[34,35]首次針對蓮花進行研究,發現蓮花具有自我潔淨的機制,故創造了蓮花效應(Lotus Effect)這個名詞。蓮花效應是由於蓮葉具有特殊的微觀結構,表面是由大小約 5~15 微米細微突起的表皮細胞構成,表皮細胞上又覆蓋著一層約數奈米的蠟質結晶(如圖 2.11),由於此蠟質結晶本身具有疏水性,所以當水與這類表面接觸時,會因表面張力而形成水珠,再加上葉子表面的細微結構之助,水與葉面的接觸面積更小而使得接觸角變大,故要擁有超疏水性的表面需要具備兩個條件,即有特殊的幾何結構加上低表面能的化學組成。

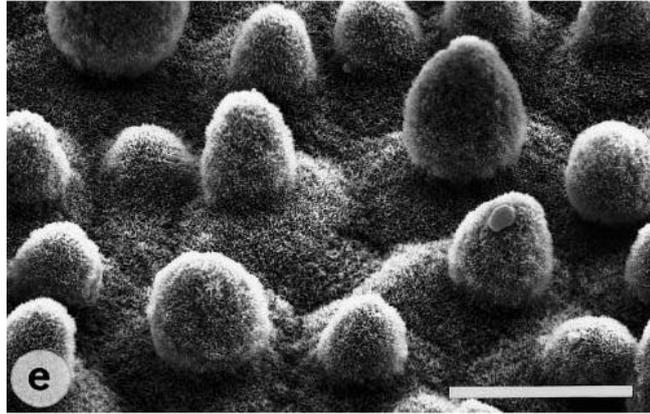


圖 2.11 蓮葉表面之微觀結構[35]。

表面張力在巨觀的世界中，是很微弱可忽略的力，然而McMahon et al. 在1983年提出，若物體長度小於毫米等級時，則表面張力的效應將大於重力效應(如圖2.12)；當製備出奈米等級的結構時，表面張力的效應已經遠遠超越重力效應，成為主要的支配力，此效應對於操作微流體系統有很大的影響。

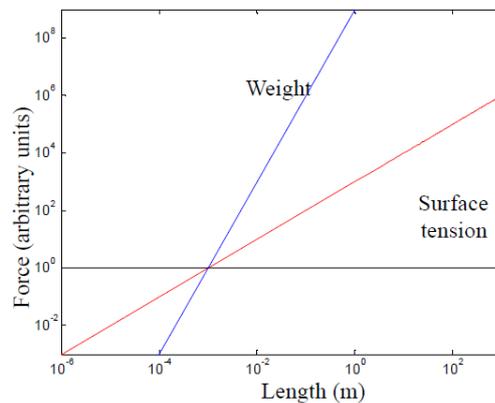


圖 2.12 表面張力與重力效應和尺度的關係圖[36]。

2-4-1 接觸角簡介

接觸角的量測可以分為靜態接觸角(Static Angle)及動態接觸角，動態接觸角又可分為前進角(Advancing Angle)和後退角(Receding Angle)。當液滴與

固體表面接觸時，液體會在固體的表面擴張，直到達到熱力學上的平衡，此時液滴切線方向和固體表面的夾角即定義為接觸角(Contact Angle, CA)，如圖 2.13 所示。靜態接觸角為將液滴直接滴到待測物體表面時的接觸角，前進角為將液滴置於待測物表面後，以微量滴管定量將液滴持續加大，液滴欲開始往外移動時的接觸角，而後退角則是以微量滴管定量將液滴變小，液滴欲開始往內縮時的接觸角，兩者的差值即為遲滯角(Hysteresis Angle)。另外滾動角(Sliding Angle; SA)和遲滯角代表著相似的意義，當將液滴置於待測表面，此時緩緩將試片傾斜，由於受到地球引力的作用，會使得往下滑的分力漸增，當傾斜至某個臨界的角度時，液滴會滑落下來，即定義此傾斜角度為滾動角(α)，如圖 2.14 所示。一般定義超疏水的表面為：接觸角需大於 150° ，滾動角小於 10° 。

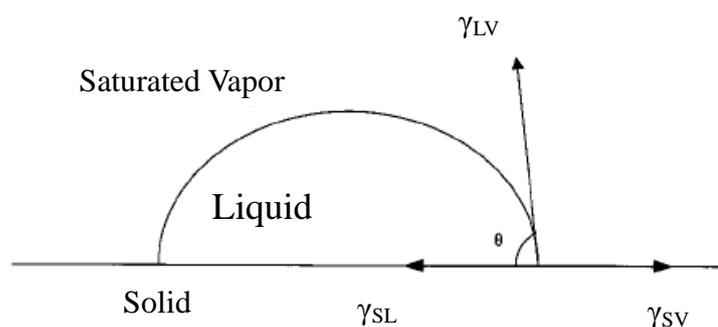


圖 2.13 液滴的接觸角示意圖[37]。

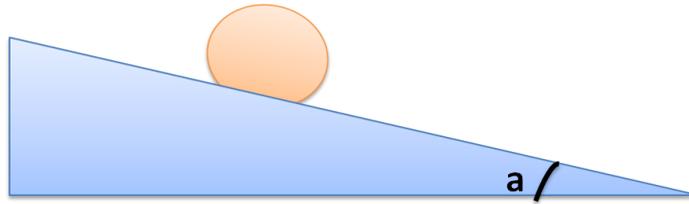


圖 2.14 滾動角量測示意圖。

2-4-2 平板及粗糙表面

Young's Equation 用於計算液滴於平板基板上時的接觸角：

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{公式 2.2}$$

如圖 2.13 所示， γ 為界面間的張力，下標 S 表示固相，L 為液相，V 為氣相，此公式是根據熱力學的平衡觀點推導而得的，僅適用於平坦且均質的表面。

當液滴接觸的是粗糙面時，Young's Equation 即不再適用。由 Wenzel[38] 在 1936 年和 Cassie 及 Baxter[39] 在 1944 年提出另外兩個理論來解釋粗糙結構的接觸角，圖 2.15 即為此兩種模型的簡單示意圖。(a)Wenzel 假設當液滴置於粗糙面時，會進入結構裡面，即液體會將填滿粗糙面的凹槽處；(b)Cassie 則是假設液滴會懸浮於結構上，即在液滴和結構間存在空氣，空氣被局限的多寡由粗糙度決定。

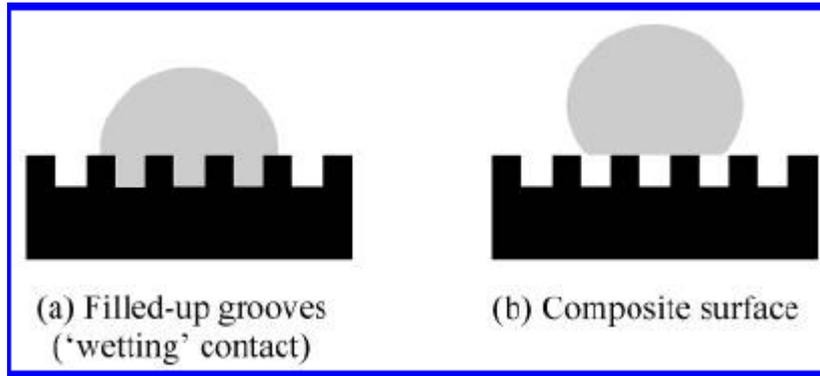


圖 2.15 (a)Wenzel 狀態，(b)Cassie 狀態[40]。

若液滴處於 Wenzel 的模型，會完全與固體表面接觸，其接觸的面積比平坦的表面來得大，故接觸角可由修正 Young's Equation 得到， θ_w 表示為：

$$\cos \theta_w = r \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta \quad \text{公式 2.3}$$

θ_w 為液滴置於粗糙面時的接觸角， r 為表面的粗糙度(=粗糙面的實際面積/投影面積)， θ 為平坦面的接觸角。

若液滴處於 Cassie 的模型，則不會進入粗糙結構中，此時液滴接觸的為兩種相的界面，即固/液和液/氣界面，形成複合式的表面，則其接觸角 θ_c 表示為：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{公式 2.4}$$

f 為兩成分佔總表面積的比例($f_1+f_2=1$)，下標 1、2 為不同成分，大多數的超疏水表面是由粗糙的固體表面和空氣所組成，空氣和液滴的接觸角為 180° ，故上式可簡化為：

$$\cos \theta_c = -1 + f_1(1 + \cos \theta) \quad \text{公式 2.5}$$

其中 θ 為平坦面的接觸角， f_1 為固體接觸液體的面積比例。

2-5 奈米結構之介電濕潤應用

電濕潤的現象首先是由 Lippmann[41]在 1875 年發現汞和電解質水溶液間的界面，會隨著施加電位而改變液面的高度，即電場可以改變表面張力的大小，故電濕潤現象又可稱為電毛細管現象(Electrocapillary)。隨後 Berge[42]為了減低因電解現象而造成的電極破壞，在液滴和導電金屬間加進了一層薄薄的絕緣層，稱之為介電濕潤(Electrowetting-on-Dielectric；EWOD)。

液滴靜置於固體表面時，會開始展開，直至達到最小的自由能狀態。當外加一個電場在液滴和導電基板間，會改變液體/固體界面間的電荷分布，進而改變了界面間的能量，根據能量守恆的概念，由 Lippmann Equation 表示：

$$\gamma_{SL}(V) = \gamma_{SL}(0) - \frac{\epsilon}{2z} V^2 \quad \text{公式 2.6}$$

其中 $\gamma_{SL}(V)$ 表示為液體/固體界面間的表面張力為施加電位的函數， $\gamma_{SL}(0)$ 表示為沒有施加電位時，液體/固體間的界面張力， ϵ 和 z 分別為有效介電常數及介電層的厚度， V 為外加電位。

將 Lippmann 和 Young's Equation 結合，稱之為電濕潤公式：

$$\cos \theta(V) = \cos \theta + \frac{\varepsilon}{2z\gamma_{LV}} V^2 \quad \text{公式 2.7}$$

其中 θ 為未施加電位時的接觸角， $\theta(V)$ 為接觸角為施加電位的函數。此公式只適用於平坦且均質的表面，倘若是粗糙面則需對公式做修改，Bahadur et al. 在 2007 年針對電場對液滴處於 Cassie 和 Wenzel 模型時接觸角的影響，提出了兩個修正公式[43]:

$$\cos \theta_c^E = -1 + \varphi(1 + \cos \theta + \eta) \quad \text{公式 2.8}$$

$$\cos \theta_w^E = r_m(\cos \theta + \eta) \quad \text{公式 2.9}$$

其中上標 E 為通有電場的情形下， η 為 Electrowetting Number，表示為 $\eta = \frac{\varepsilon V^2}{2d\gamma_{LV}}$ 。

目前只有少許文獻在探討超疏水奈米結構的電濕潤現象，首先是由 Krupenkin et al. 在 2004 年提出[44]，文中闡述能夠利用通電的方式，改變液滴在奈米結構上的濕潤行為，從超疏水轉換成親水的性質。奈米結構的製備，是利用離子蝕刻的方式蝕刻出半徑約 350 nm 的矽奈米柱，高度約 7 μ m，如圖 2.16 所示，接著在 1050 $^{\circ}$ C 下通入氧氣，在表面形成約 50 nm 的氧化層，最後為了獲得增加疏水性，在表面均勻覆蓋上一層薄薄的氟系化合物。

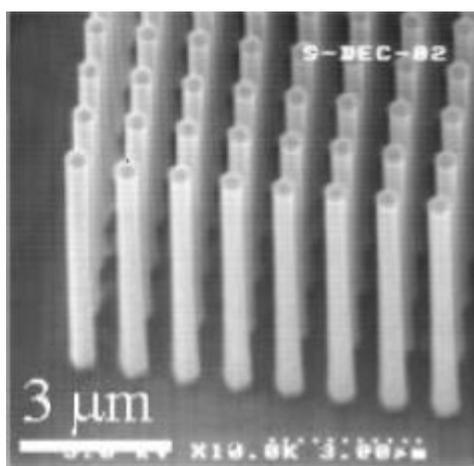


圖 2.16 二氧化矽奈米柱的 SEM 圖[45]。

Zhu et al. 接著在2006年發表了關於奈米碳管的電濕潤行為[46]，利用化學氣相沉積法(CVD)製備奈米碳管結構，半徑大約10 nm，間距大約30 nm，如圖2.17所示。文中提及使用5 μL，0.03 M的氯化鈉液滴，當施加電位到10 V時，接觸角即有很明顯的劇變，從155° 改變至50°。

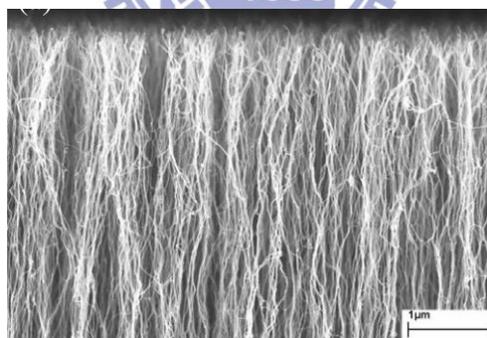


圖 2.17 奈米碳管的 SEM 剖面圖[46]。

關於製備出超疏水性的ZnO奈米結構，在文獻上已有不少探討[47-49]。有些許研究利用UV光照射使ZnO由疏水轉變為親水性[50,51]，由於ZnO具有寬能隙(Band Gap為3.37 eV)，故UV光照射時，ZnO 會產生電子-電洞對，有些電洞會和晶格中的O²⁻反應，導致表面氧空缺的形成，接著，表面的水

分子和氧氣會競爭吸附在氧空位的位子，當水分子和氧空位產生配位，即使得親水性增加。圖2.18為ZnO薄膜經過UV照射後的OM圖。

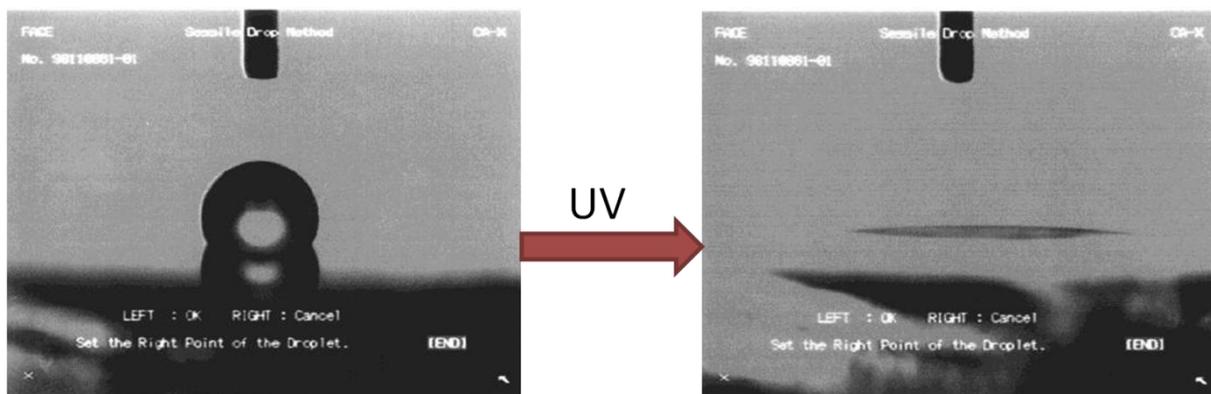


圖 2.18 ZnO 薄膜經 UV 光照射後的 OM 圖[50]。

然而利用外加電場，使 ZnO 結構做親疏水性的轉換是一直到 2008 年才被 Campbell et al. 所研究[52]，其製備出兩種不同形貌的 ZnO 奈米柱，如圖 2.19 所示。當施加 40 V 於此兩種結構時，發現尖端半徑小的 ZnO 奈米柱有較明顯的接觸角變化，推論是由於表面形貌上的差異，造成電濕潤效果的不同。

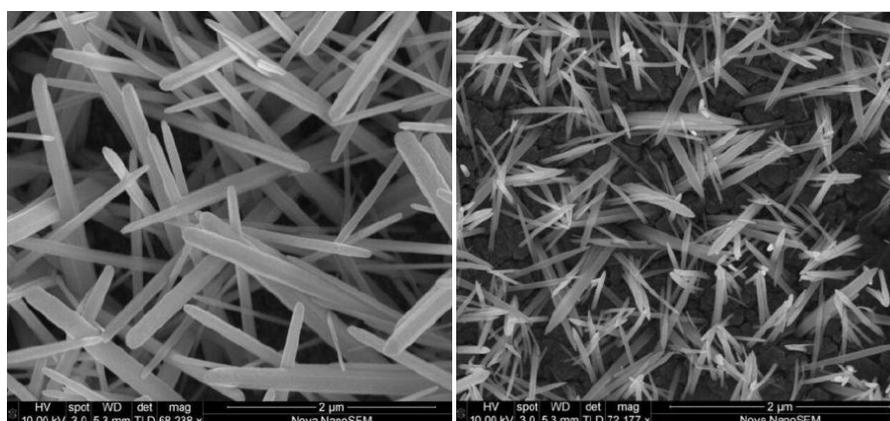


圖 2.19 ZnO 奈米柱兩種不同形貌的 SEM 圖[52]。

關於 EWOD 的現象目前已獲得高度的關注及研究，由於其具有很廣泛的應用性；然而一直到近幾年才開始研究奈米級結構的 EWOD 效應[44-46]，其中利用金屬氧化物當介電層的研究卻到 2008 年才開始被注意到[52]，本研究將利用快速、簡單的製程創造出具超疏水性質之 ZIO 奈米級結構，並藉由改變電鍍參數控制結構的厚度，進一步探討其通有電場時的 EWOD 效應。



第三章 超疏水氧化鋅反蛋白石結構的製備

3-1 實驗流程

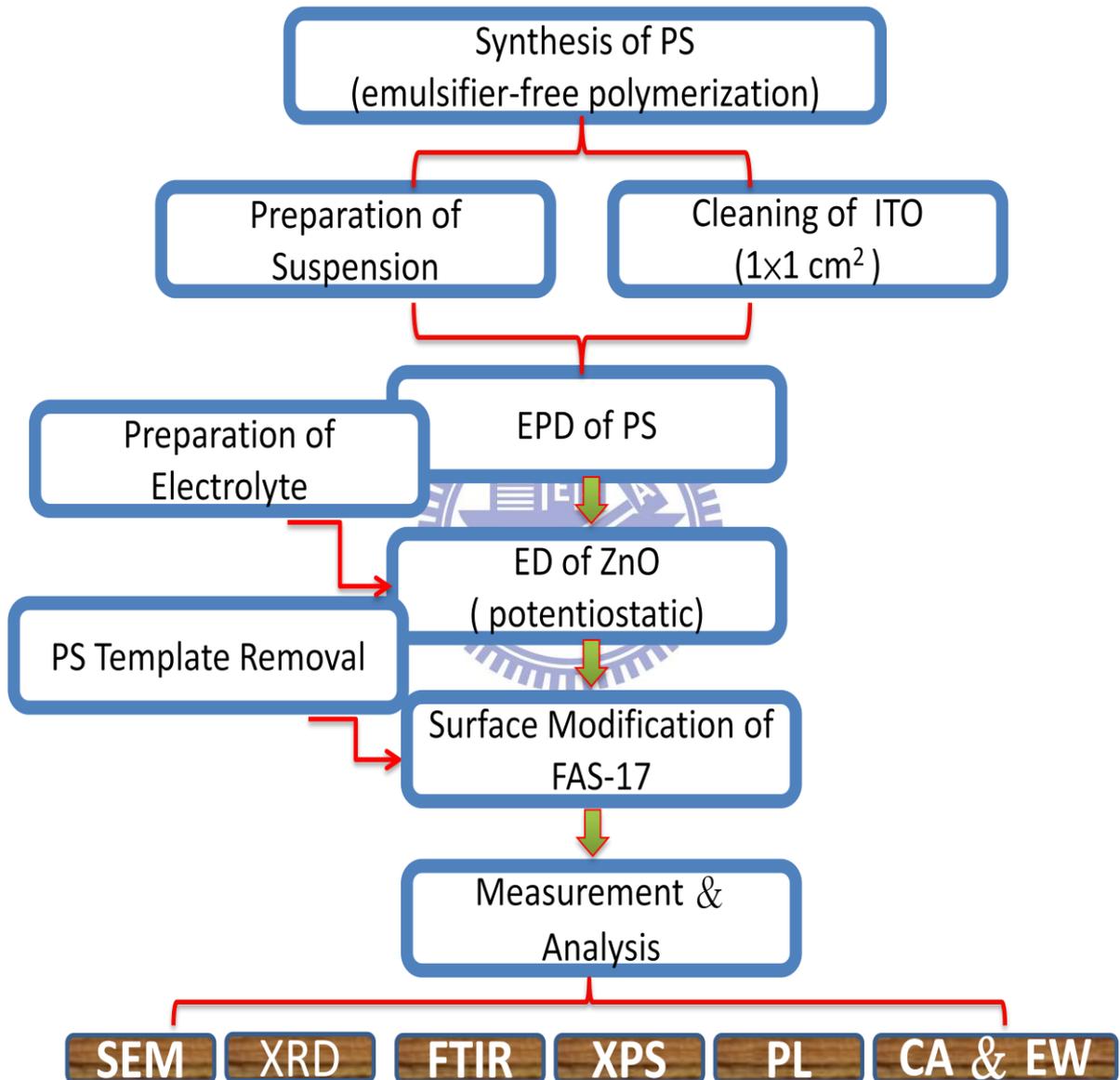


圖 3.1 實驗流程圖。

3-1-1 實驗藥品

1. 苯乙烯(Styrene ; $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$)

純度 99.6 wt% , 廠商 Sigma-Aldrich , 型號 202-851-5 。

2. 中性氧化鋁粉 (Aluminiumoxid ; Al_2O_3)

廠商 Macherey-Nagel , 型號 815020.1 , particle size 70-230 mesh 。

3. 過硫酸鉀(potassium persulfate , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

純度:99.4 wt% , 廠商 J.T-Baker , 型號 3238-01 。

4. 乙醇(Ethanol ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

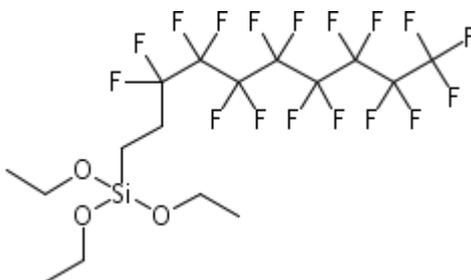
純度 99.9 vol% , 廠商 Sigma-alorich , 型號 32221 。

5. 硝酸鋅(zinc nitrate , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

純度 99.7 wt% , 廠商 J.T.Baker , 型號 4344-01 。

6. Perfluorodecyltriethoxysilane(FAS-17)

純度 97 wt% , 廠商 Alfa Aesar 。分子結構如下:



3-1-2 實驗儀器

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

掃描式電子顯微鏡(JEOL LSM-6700)主要用於觀測材料的表面形貌。在本實驗中，為增加導電度，會先將試片濺鍍上白金以利觀測；加速電壓為 15 kV，放射電流為 10 mA。

2. X 光繞射儀(X-ray Diffractometer)

X 光繞射儀(Bede-D8)用來量測不同電壓下製備的氧化鋅反結構之成分及其結晶性。

3. 紅外光光譜顯微鏡(FTIR Spectrometer)

紅外光光譜顯微鏡(Hyperion 2000, Bruker)用於觀測膠體晶體及反蛋白石結構之光子晶體特性。量測光源為 CaF₂，量測波段由 900nm~ 25 μ m，透過顯微鏡可做微區分析(30 \times 30 μ m)，並以鋁片的反射光譜作為參考值，將量測到之反射光譜作標準化。

4. 電濕潤量測儀

由一組變焦鏡頭、平行光源和光學三軸平台所組成，用於微液滴與表面接觸角側拍模式。裝置示意圖如 3.2 所示。

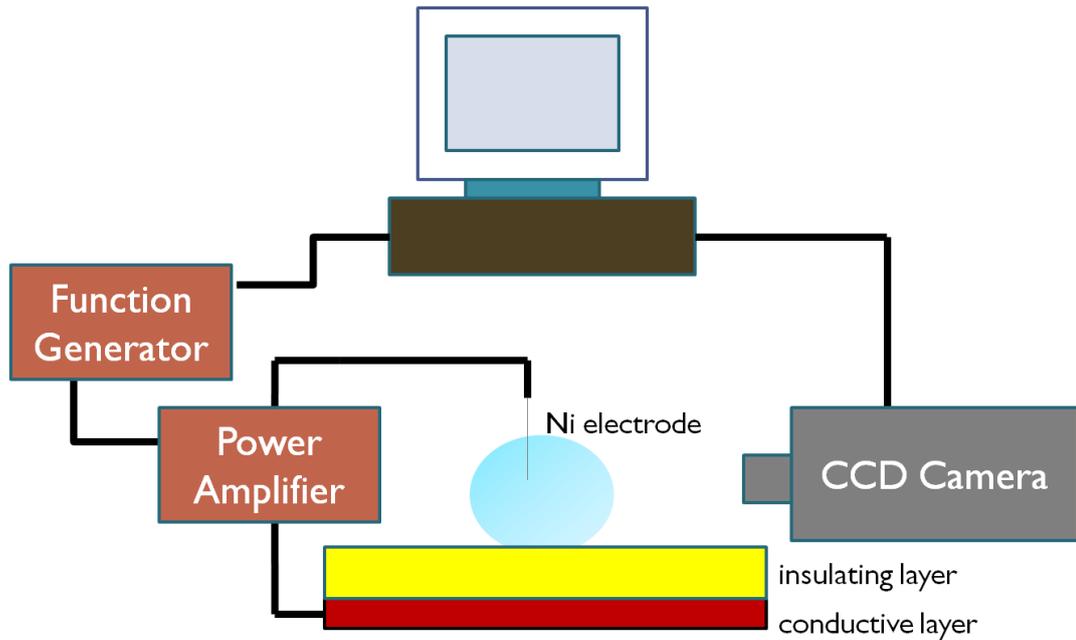


圖 3.2 EWOD 量測儀器示意圖。

5. 光激發螢光光譜儀(Photoluminescence ; PL)

Kimmon IK Series He-Cd Laser (325nm) 進行光激發光的分析。透過 PL 光譜儀測量氧化鋅反結構內部的缺陷數量。藉由特定激發光波長的判斷，可計算材料具備的能階大小及缺陷多寡。

6. 表面電位及粒徑分析儀

由 Malvern Zetasizer Nano Zs 與 Beckman Coulter 型號 Delsa Nano C 進行檢測分析膠體懸浮液的 Zeta 電位。

7. 電化學分析儀器

Jiehan 5600 Electrochemical Workstation，進行三極式的定電位電鍍沉積及線性伏安掃描。

3-2 聚苯乙烯微球的合成

本實驗採用無乳化劑的聚合方式合成 PS 膠體粒子。首先將 300 mL 去離子水預熱至 65 °C，調整攪拌棒轉速至 260 r.p.m，並全程通入氮氣。接著加入 0.25 g 碳酸氫鈉，攪拌 10 分鐘後，再加入已去除抑制劑(利用氧化鋁粉吸附抑制劑)的苯乙烯單體 40 mL，攪拌 1 小時後，加入 0.25 g 過硫酸鉀，反應全程在通有氮氣的氛圍下，保持無氧環境持續反應 18 小時後，將溶液離心純化，即可得到粒徑大小為 720 nm 單一粒徑標準差為 33 nm 的 PS 微球。

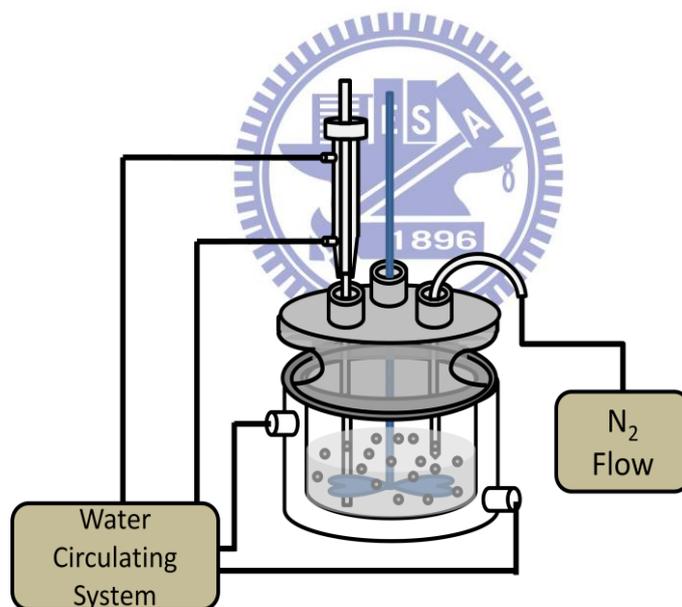


圖 3.3 合成 PS 微球的儀器裝置圖。

3-3 電泳自組裝聚苯乙烯微球

以 99.5 vol% 酒精為溶劑，配製濃度為 5 g/L 的 PS 球懸浮溶液。工作電極為鍍有 ITO 的導電玻璃(電阻 = $7 \Omega/\square$ ，尺寸為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$)，相對電極為不銹鋼片，電泳裝置如圖 3.4 所示。以外加直流電定電位方式電泳，電場為 3 V/cm，於室溫下電泳沉積 8 分鐘。電泳沉積完成後，將試片取出並置於室溫下自然乾燥 10 分鐘，即可獲得排列整齊的 PS 膠體晶體。

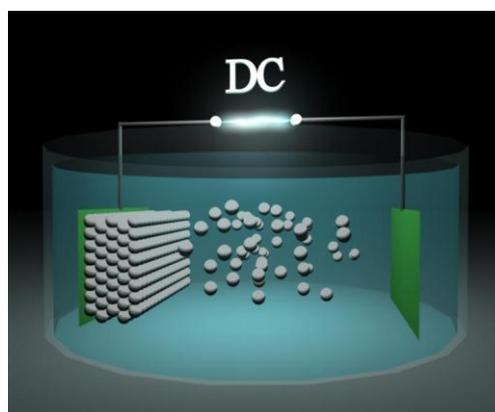


圖 3.4 電泳自組裝膠體晶體裝置圖。

3-4 電鍍氧化鋅

配製以水為溶劑，濃度為 0.05 M 的硝酸鋅電鍍液。電鍍前，先將電泳所得的 PS 膠體晶體以 95°C 燒結 1 小時。將燒結後的試片浸泡至乙醇和水濃度比為 1:4 的混合溶液中 20 秒後，放入電鍍液中，以鋅板為相對電極，Ag/AgCl 為參考電極，PS 膠體晶體為工作電極，實驗裝置圖如圖 3.4 所示，並施以 -1V 的電位在水浴槽的環境下進行電鍍，電鍍溫度為 65°C ，電鍍完成後，將試片以去離子水清洗，置於烘箱中烘乾，乾燥溫度為 50°C 。

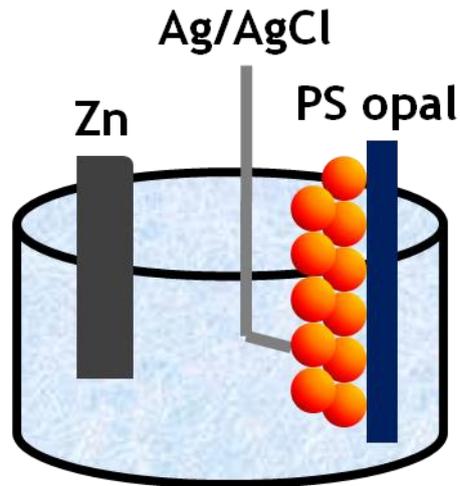


圖 3.5 電化學沉積氧化鋅裝置圖。

3-5 移除聚苯乙烯微球

將乾燥後的氧化鋅-膠體晶體試片放入 250 °C 的高溫爐中，燒結時間為 1 小時，取出後浸泡到乙酸乙酯溶液中 3 小時，即可將 PS 球完全移除，獲得氧化鋅反蛋白石結構。



3-6 表面疏水處理

本實驗使用疏水物質 FAS-17。以甲醇為溶劑，配製濃度為 1 wt% 的疏水溶液。將製備好的氧化鋅反結構放入溶液中，於室溫下浸泡 10 小時，取出後置於 100 °C 的烘箱中乾燥 1 小時，即可將含氟疏水物質以單分子層自組裝的方式修飾至 ZIO 結構之表面。

第四章 實驗結果與討論

4-1 懸浮液的製備

4-1-1 聚苯乙烯微球的合成

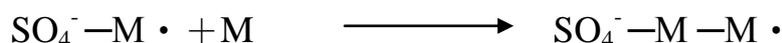
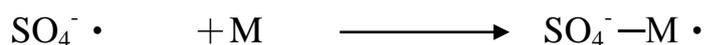
PS 球的合成法主要可分為乳化劑(Emulsion)和無乳化劑(Emulsifier-free Emulsion)兩種聚合方式，各有其優缺點，聚合反應時若有添加乳化劑，則能大大縮短反應時間，但缺點為獲得的粒子粒徑分布不均一，粒徑尺寸侷限於約 10-50 nm，且乳化劑的添加會造成環境污染；相反地，若不添加乳化劑，雖然反應時間需較長，但能合成出粒徑分佈均勻的膠體粒子，尺寸大小約在 200-1000 nm。

自組裝出整齊排列的膠體粒子，首先必須要有粒徑大小一致的膠體粒子，故在 PS 球材料的合成上，本實驗選擇以無乳化劑的方式聚合。以無乳化劑聚合法合成 PS 球的反應機制如下所示：

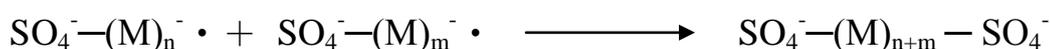
Initiation:



Propagation:



Termination:



反應機制主要分成三個部分：起始反應(Initiation)、連鎖反應(Propagation)、終止反應(Termination)。反應開始進行是由於起始劑的裂解產生自由基，本實驗使用過硫酸鉀(Potassium Persulfate； $K_2S_2O_8$ ；KPS)，KPS 溶於水解離成 $S_2O_8^{2-}$ 和 K^+ ， $S_2O_8^{2-}$ 遇熱容易斷裂其 O-O 間的鍵，形成帶有自由基的 $SO_4^{\cdot-}$ ，由於自由基不穩定的存在，會開始和加入的單體(Styrene)進行反應，接著進行一連串的連鎖反應，最後當帶有自由基的長鍊互相碰撞在一起時，即為終止反應。每個聚苯乙烯鍊兩端都有硫酸基根，當苯乙烯成長至不溶於水(白色粉末)時，苯乙烯便會捲曲向內，而硫酸根基因其親水性而向外形成為核粒子，此帶負電基團維持了懸浮溶液的穩定性，成長核心會一直成長至苯乙烯單體耗盡為止。

無乳化劑聚合法的變數有：單體的濃度、溶液的離子強度、起始劑濃度、溫度、pH值等，實驗中加入些許的碳酸氫鈉是為了調整溶液pH值及離子強度，但不宜過量，過量則粒子容易聚集使之不穩定。藉由調控適當的參數，能獲得均一性良好的PS球。圖4.1為本實驗合成出的PS球SEM圖，合成出來的PS球大小均一，粒徑約為720 nm，標準差為33 nm。

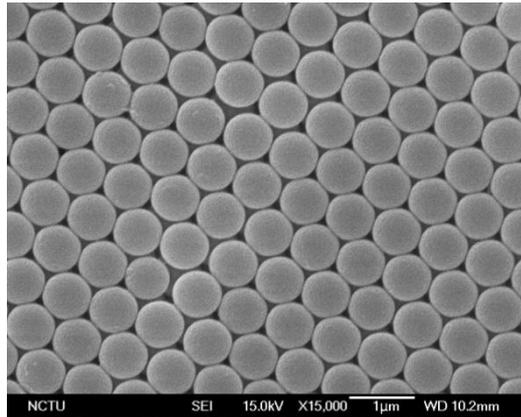


圖 4.1 聚苯乙烯微球的 SEM 圖。

4-1-2 懸浮液的穩定性

DLVO 理論[18,19]指出當膠體粒子間彼此靠近時，表面所產生的交互作用能量的大小，是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)兩能量加總在一起的結果。Zeta 電位越大時，粒子間形成的電雙層越厚，懸浮性也就越好，故 Zeta 電位的大小對懸浮液的穩定性影響很大，亦是電泳沉積過程中的關鍵因素。圖 4.2 為濃度 5 g/L 的 PS 球溶液在不同 pH 值環境下的 Zeta 電位。從圖中可以看出，當 pH 值增加時，Zeta 電位會變得負值更大，但是當 pH 值大於 10 後，zeta 電位則呈現慢慢趨緩的情形，代表懸浮粒子表面的離子濃度達到飽和。本實驗中採用 pH 值 8.74，其 Zeta 電位為 -67.30 mV 的溶液來當電泳的懸浮液。由懸浮液的 Zeta 電位可知 ($|\zeta| > 60$ mV)，此溶液中膠體粒子具有良好的穩定性，在電泳的過程中無沉積物產生，並可維持固定濃度，適合做為電泳沉積的懸浮液。另外，在本實驗中，選用乙醇為溶劑配製 PS 球懸浮液，可避免電泳沉積時，因電壓過大所產生的電解水現象，當施加電位大於 1.24 V，可能會產生氫氣或氧氣，破

壞 PS 球的自組裝層。

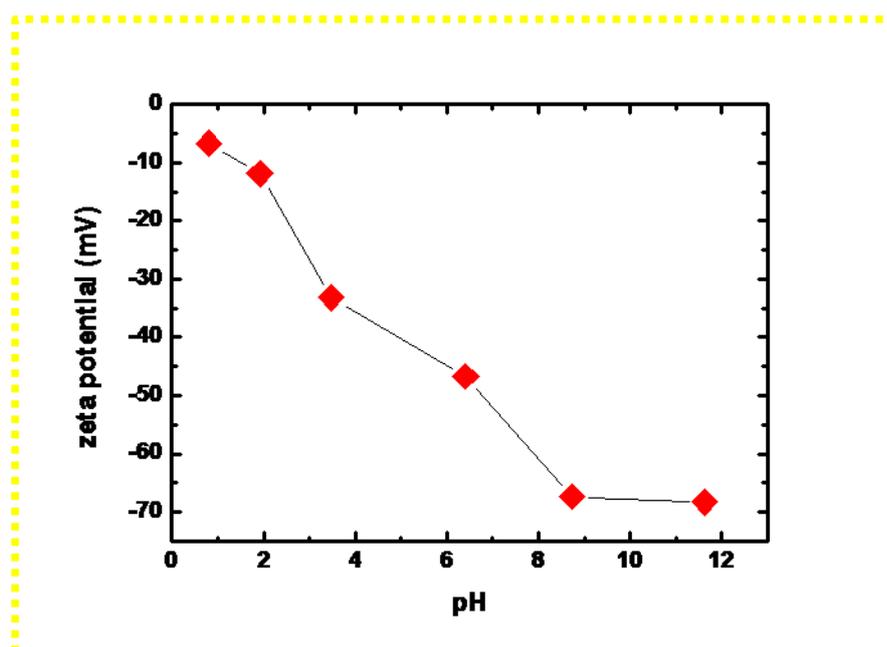


圖 4.2 濃度為 5 g/L 的 PS 球懸浮液在不同 pH 值下對應的 zeta 電位。

4-2 電泳法自組裝膠體晶體

本實驗是利用電泳法自組裝 PS 球，可以快速、簡單地獲得排列整齊的 PS 蛋白石結構。影響電泳自組裝的參數分為兩大類，第一類是關於懸浮液自身的因子(濃度、粘度等)，第二類是外加的物理因子(外加電場、沉積時間等)。公式 4.1 是 Hamaker equation[53]，用來描述電泳自組裝時，沉積物的重量與上述因子的關係。

$$w = \frac{2}{3} C \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{E}{L} \right) t \quad \text{公式 4.1}$$

C 代表膠體溶液的濃度， ϵ_0 代表真空介電常數， ϵ_r 代表溶劑介電常數， ζ 代表膠體溶液的表面電位， η 代表溶劑的粘度，E 代表外加電位，L 代表

電極和試片間的距離， t 代表沉積時間。當固定 C 、 ζ 、 ϵ_r 、 η 、 L ，此時沉積的粒子重量即為 E 、 t 的函數，本章節將就此兩種不同的變數對電泳沉積自組裝的影響加以探討。

4-2-1 電場對電泳自組裝的影響

電場大小會影響電泳自組裝的速率，因沉積速率的差異，PS 球自組裝層的排列也會受到影響。當外加電場過大時，因披覆速率過快，導致自組裝層呈現無序排列，無法獲得平整性及緻密性良好的自組裝膠體晶體[54]。圖 4.3 為在濃度為 5 g/L 的懸浮液中，在不同電場下，電泳自組裝製備之 PS 膠體晶體的 SEM 圖，沉積時間皆為 3 分鐘。從圖中可觀察出 PS 球自組裝層的亂度隨著電場增加而改變：當電場為 3 V/cm 時，有序的區塊為 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ，呈現大範圍的 fcc 最密堆積(111)面；當電場加大至 5-10 V/cm 時，除了 fcc(111)外，亦可觀察到 fcc(100)堆積，然而有序排列的區塊漸漸縮小；15 V/cm 時，PS 球已呈現無序堆疊。由此可推論當外加電場過大時，沉積速率過快，造成 PS 微球在堆積過程中沒有足夠的時間移動至最密堆積的位置，導致無序堆疊的產生。

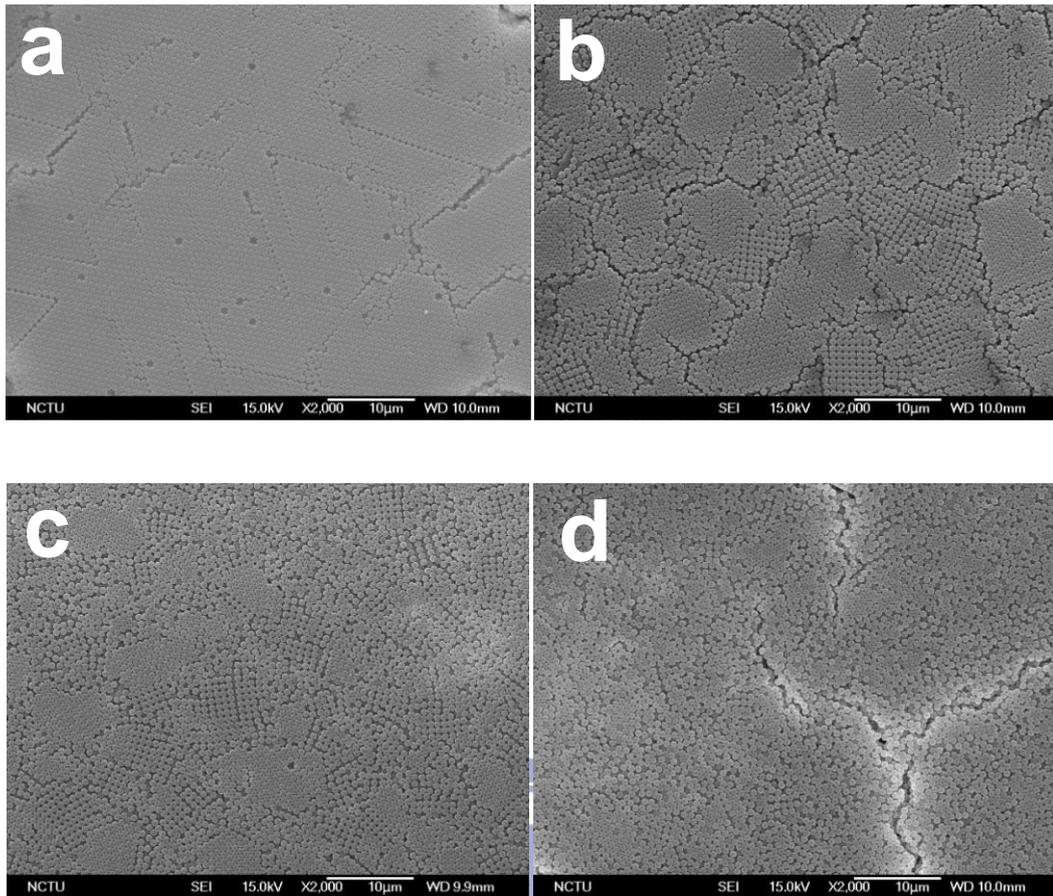


圖 4.3 不同電場(a)3，(b)5，(c)10，(d)15 V/cm 電泳自組裝 PS 球的 SEM 圖，沉積時間皆為 3 分鐘。

PS 膠體晶體因週期性的排列而具有光子能隙，為了證實 PS 微球於自組裝層中為三維有序堆疊，本實驗透過紅外光反射光譜觀察自組裝層的光子能隙。圖 4.4 為不同電場下電泳自組裝 PS 球的紅外光反射光譜。由光譜中可以明顯地看到，於 1.69 μm 時具有反射峰，此為 PS 膠體晶體的光子能隙。

在光子晶體結構中，光子能隙的位置可根據布拉格繞射公式[55]來估計：

$$\lambda_{(111)} = 2d_{(111)}(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \quad \text{公式 4.2}$$

其中 $d_{(111)}$ 代表的是 [111] 堆疊方向之面和面的間距，在 fcc 中 [111] 方向的面間距和膠體粒子直徑 D 的關係為 $d_{(111)} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}D$ ， n_{eff} 為有效折射率， $n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{void}}^2 f_{\text{void}} + n_{\text{solid}}^2 f_{\text{solid}}$ ， θ 為入射光和試片法線的夾角。PS 膠體晶體的 $f_{\text{air}}=0.26$ 、 $f_{\text{PS}}=0.74$ 、 $n_{\text{air}}=1$ 、 $n_{\text{PS}}=1.59$ ，當光以垂直入射至試片表面，即 $\theta=0^\circ$ ，PS 球的大小為 720 nm 時，可推算出光子能隙的位置在 1.72 μm ，此計算結果與量測結果相符，證明 PS 自組裝層為三維有序堆疊結構。

隨著電場的加大，光子能隙的強度由原本的 50 % 下降至 10 %，由此可推論 PS 組裝層中已呈現無序堆疊的狀態。藉由上述的反射光譜和 SEM 圖，得知在 3 V/cm 的電場下能組裝出整齊排列的 PS 蛋白石結構，故本實驗選取此電場來電泳自組裝 PS 球模板。

在電鍍製程前，先將 PS 球 (T_g 為 95 $^\circ\text{C}$) 模板進行 95 $^\circ\text{C}$ ，1 小時的燒結，以增加球和球及球和基板間的附著力。

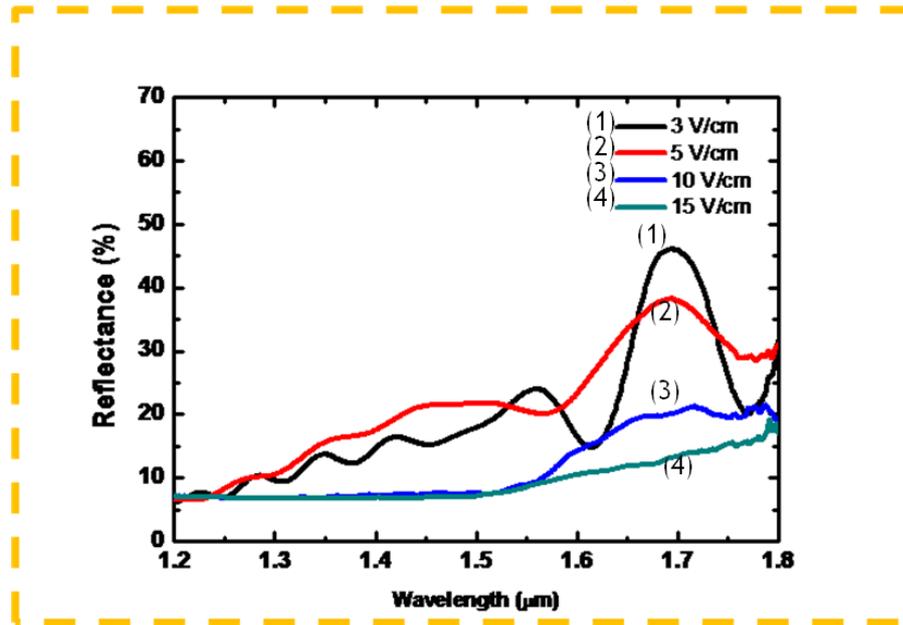


圖 4.4 不同電場下電泳自組裝 PS 球的 Near-IR 反射圖譜。
3, 5, 10, 15 V/cm 對應到的層數分別為 3, 5, 12, 20 層。

4-2-2 時間對電泳自組裝的影響

以外加電場 3 V/cm，在濃度 5 g/L 的 PS 懸浮液，可獲得排列佳的光子晶體結構。藉由改變沉積時間，可獲得不同厚度的蛋白石結構。圖 4.5 為在 3 V/cm 的電場下，沉積時間與膠體晶體層數的關係圖。從此圖中可以看出，初期電泳沉積上的層數隨時間呈線性增加，隨著時間增加到 10 分鐘後，沉積速率漸漸趨緩而持平，此為屏蔽效應，因電泳層厚度抵銷外加電場，使厚度漸漸地達到飽和。

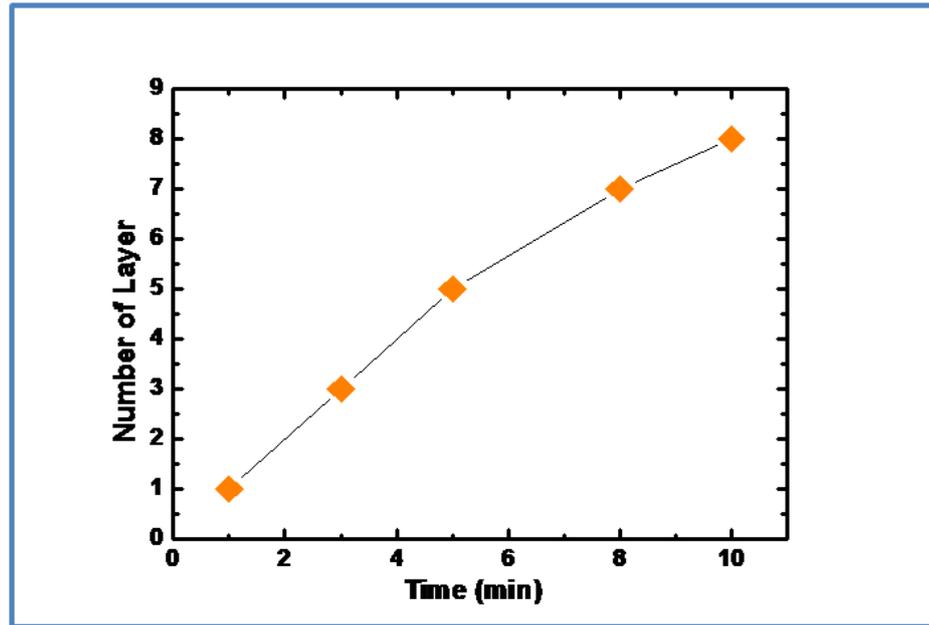


圖 4.5 外加 3 V/cm 的電場下，不同沉積時間下的層數圖。

圖 4.6 為外加 3 V/cm 的電場，不同沉積時間下的 SEM 剖面圖。由這些剖面圖，可以看出形貌上皆為有序的 fcc 最密堆積排列，平整性也十分良好，故藉由改變時間的大小，可獲得不同厚度且結晶性佳的 PS 蛋白石結構。

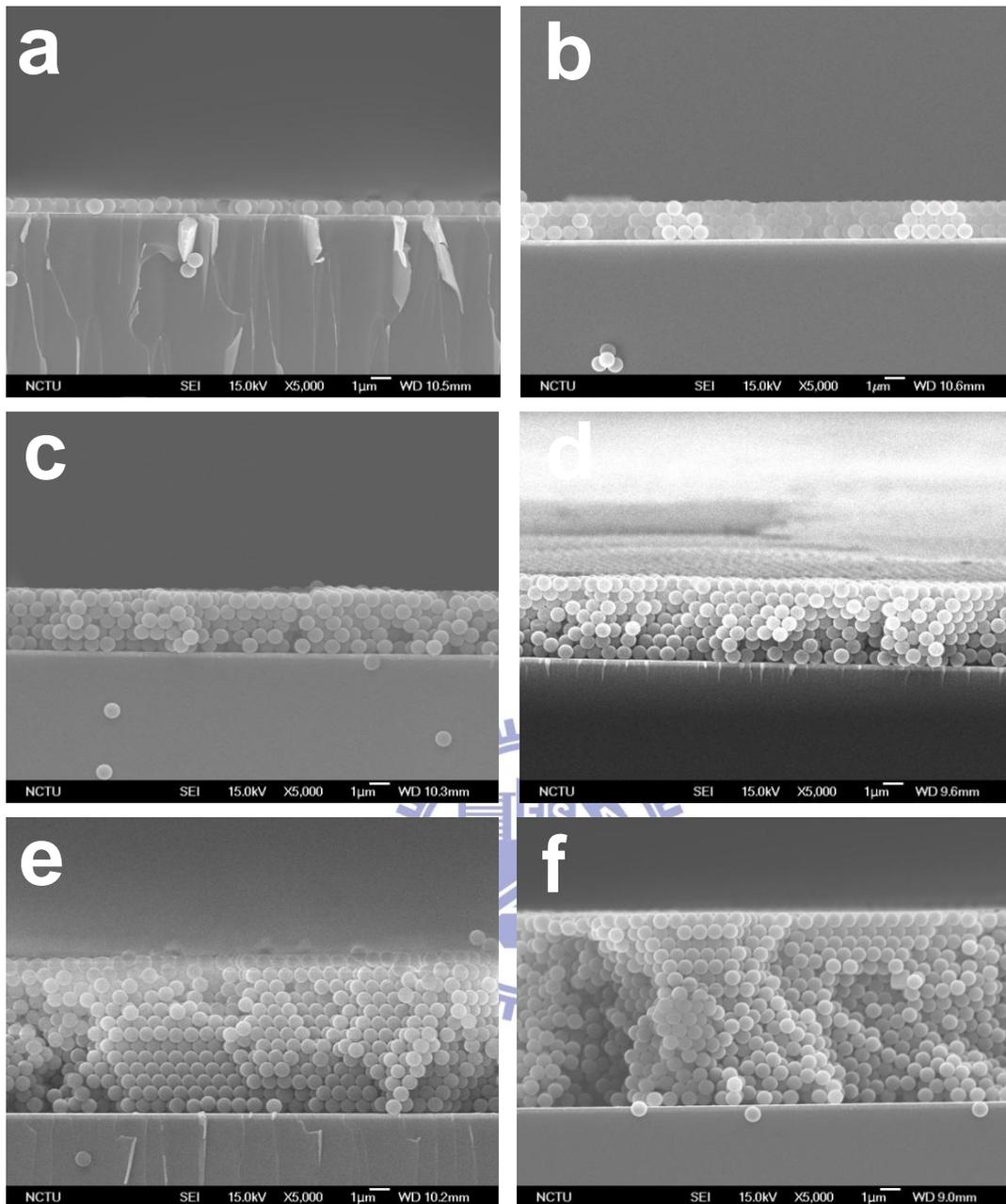


圖 4.6 外加 3V/cm 的電場下，不同沉積時間(a)1，(b)3，(c)5，(d)8，(e)20，(f) 30 min 的 SEM 圖。

4-3 電鍍法製備 ZnO 反蛋白石(ZIO)結構

本實驗採用定電位的方式電鍍 ZnO 到 PS 膠體晶體模板的縫隙中。製備 ZnO 反蛋白石結構(ZnO Inverse Opal; ZIO)，PS 球模板的厚度必須適中，太厚會使鍍液不容易滲入，導致 ZnO 無法均勻地沉積縫隙中；而太薄則無

法獲得較厚的反蛋白石結構。故本實驗選用適當厚度的 PS 球模板進行電鍍，電泳參數為電場 3 V/cm，沉積時間為 15 分鐘，厚度為 6.56 μm (層數為 11 層)。由於 PS 球為疏水性，然而鍍液為水系系統，故在電鍍前需先將 PS 球模板浸泡乙醇/水的混合溶液，以增加鍍液和 PS 球之間的濕潤度。4-3-1 將探討 PS 球模板亂度對電鍍 ZIO 結構在形貌上的影響，4-3-2 將探討以定電位法電鍍 ZnO 材料時的動力學行為，4-3-3 至 4-3-5 將探討不同電位對電鍍 ZIO 結構的影響，以 -0.7 V 至 -1.2 V 進行電鍍沉積(模板厚度 6.56 μm ，溫度 65 $^{\circ}\text{C}$ ，硝酸鋅溶液 0.05 M，pH 4.6)，電鍍完成後，將 PS 球移除即可獲得 ZIO 結構，接著以 SEM、XRD、PL 來分析其形貌、結晶性及材料性質上的差異。



4-3-1 PS 膠體晶體模版對電鍍形貌的影響

圖 4.7(a)、4.7(b)為不同電場下製備之 PS 膠體晶體模板。藉由外加電場的控制，可以製作出有序及無序排列的模板。接著，以兩種模板製備 ZnO 反結構(電位為 -1 V，溫度為 65 $^{\circ}\text{C}$)，可以得到粗糙及平整的反結構，如圖 4.7(c)、4.7(d)所示。在電鍍 ZnO 的過程中，PS 球模板的有序度扮演很關鍵性的角色，會影響到電鍍 ZnO 反結構後的表面形貌[56]，不規則排列的 PS 球會導致電解液在不同排列處有不同的擴散速率，在缺陷處會有較快的鍍率，造成反結構表面形貌有明顯的差異。在本研究中發現，當使用較不整齊的 PS 球模板進行電鍍時，由於使用高溫電鍍時鍍率很快速，使得在排列

整齊和不整齊處鍍率的差異性很大，如圖 4.7(c)所示，電鍍出來的 ZnO 反結構較為粗糙，只有小區域呈現 fcc 最密堆積的排列，表面不平整，且有不規則的凸塊產生。然而圖 4.7(d)為以規則排列模板製備的反蛋白石結構，所呈現的表面形貌皆為最密堆積的 fcc 結構，且具有良好的平整性。由此現象推論，必須使用自組裝整齊且厚度均一的 PS 球模板，才能製備出平整的氧化鋅反蛋白石結構，

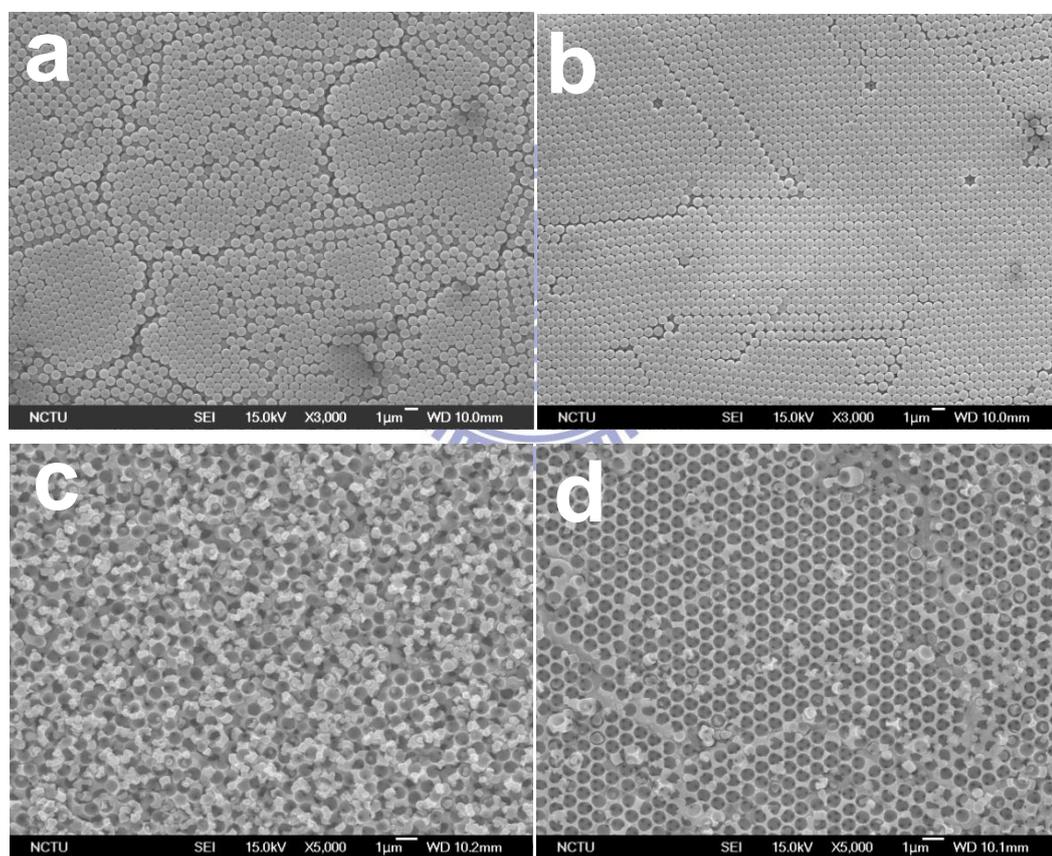


圖 4.7 (a)(b)分別為在電場 5 V/cm 和 3 V/cm 下電泳自組裝的 PS 模板，(c)(d)分別為(a)(b)進行電鍍後所得的 ZIO。

4-3-2 電鍍 ZnO 的動力學行為

本實驗採用定電位方式電鍍 ZnO 反結構，為了找出最適合的電位，本實驗以 Ag/AgCl 為參考電極，0.05 M 硝酸鋅為鍍液(pH 值為 4.69)，進行線性伏安掃描，掃描速率為 10 mV/s，為避免基板氧化錫在線性掃描時產生還原電流[30]影響分析，故相對電極和工作電極皆使用白金片。圖 4.8 為電流電位(i-V)關係圖，可以發現電流值在約-0.6 V 時緩緩地下降，到了約-0.8 V 後突然急轉直下，表示當電壓小於-0.8 V，有大量的陰極還原電流產生，即 ZnO 沉積於工作電極上。而當電壓過大時，會開始有 Zn 的沉積產生，且電解水的現象也會更加明顯[57]。由 i-V 圖中可以得到電鍍 ZnO 的最佳電壓位於-0.7 V 到-1.2 V 之間，為了找到電鍍 ZnO 的最佳參數，接著以不同電位進行 ZnO 的電鍍。

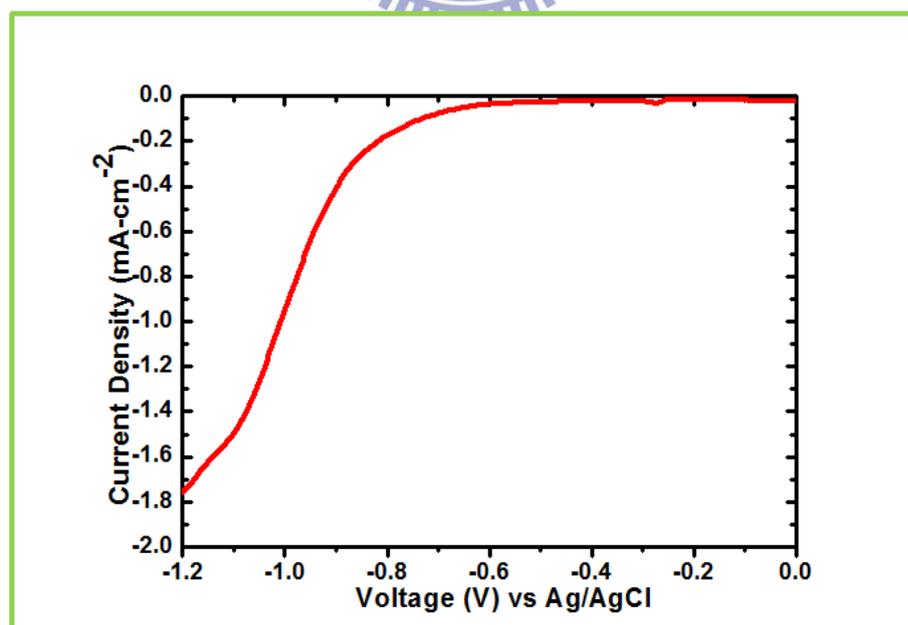
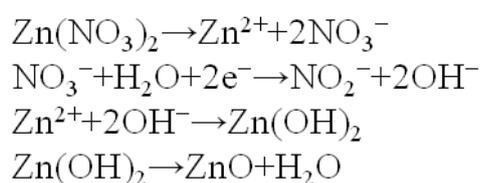


圖 4.8 在 0.05 M 硝酸鋅鍍液，溫度 65 °C，10 mV/s 進行線性伏安掃描時的 i-V 關係圖。

圖 4.9 為利用不同電位電鍍製備 ZnO 反結構，電位所對應的電流時間 (i-t) 的關係圖。當電壓負於 -0.8 V 後，可看出電流呈現先降後升的趨勢，一段時間後，電流值會達到最高點，並開始緩慢的減少，接著呈現持平，此持平電流隨著電壓減少而增加。公式 4.3 為以硝酸鋅鍍液為系統，進行電化學沉積時的反應式[58]:



公式 4.3

在 -0.8 到 -1.2 V 皆可觀察到初始電流密度的下降，是由於在 ITO 和電解液的界面間電雙層的充/放電行為所導致[58]，接著電流會開始上升，推論是由於硝酸根離子大量還原，生成氫氧化鋅吸附於 ITO 上，在高溫下進一步脫水形成 ZnO 的晶種，接著 ZnO 開始成長，不斷地成核成長即可將 ZnO 填充於 PS 球模板的縫隙中。由圖 4.9 中可觀察到，當施加更負的電位時，初始電流值由下降至開始上升所需的時間有越短的趨勢，推論是由於外加電位越大，給予越大的驅動力，使得反應速率越快。

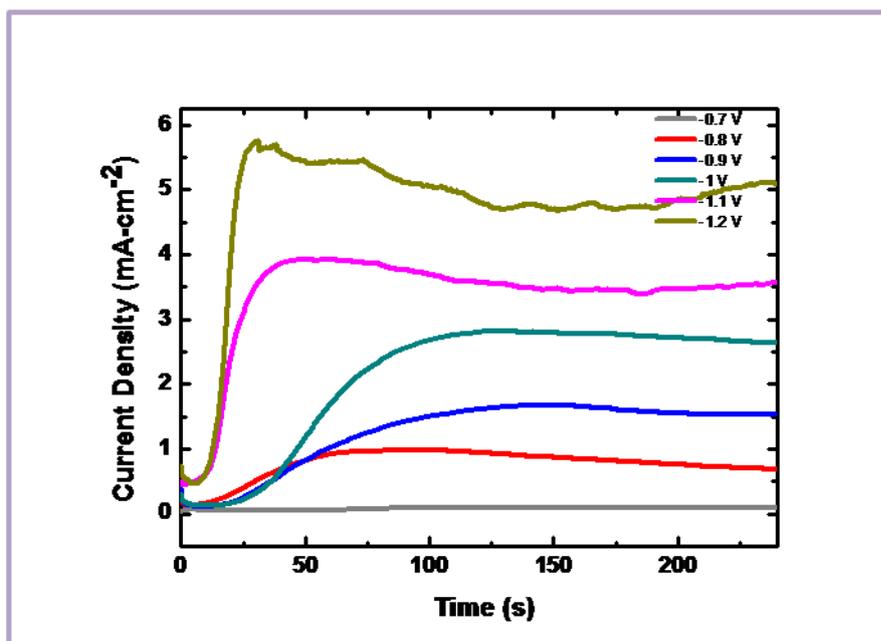


圖 4.9 不同電鍍電位下，電流和時間的關係圖。

4-3-3 不同電位對 ZIO 形貌上的影響

圖 4.10 為將 PS 球模板進行電鍍 ZnO(外加電壓為-1 V，析鍍時間為 4 分鐘)後，未移除 PS 球的 SEM 剖面圖。從此圖可以看出，PS 球模板呈現有序的排列且平整性也很良好，代表模板在電鍍液中十分穩定，不會因溶液滲入而崩塌或析鍍物的擠壓而變形。

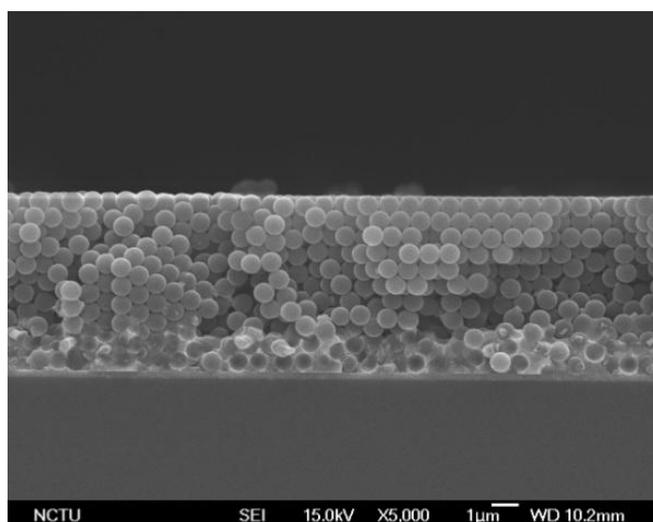


圖 4.10 為 PS-ZnO 複合結構。

圖 4.11 為不同電位下電鍍氧化鋅反結構的平面 SEM 圖。從 SEM 上可觀察到不同電位下電鍍出的 ZIO 的表面形貌；在外加電壓為-0.7 V 時，由於電位不足，導致成核點過少，使得電鍍上的 ZnO 無法成膜，只有部分縫隙鍍上 ZnO，從圖 4.9 可知，在-0.7 V 時產生的電流值很小，表示極少的 ZnO 在陰極生成；從-0.8 V 到-1.2 V 時，ZnO 能夠大量地鍍入 PS 球的模板中，獲得反蛋白石結構。在-0.8 V 時(圖(b))，鍍出來的 ZIO 結構有最好的平整性，推測是由於施加電位較低，鍍率較慢，使 ZnO 較能夠平整地填入模板的縫隙中。當電壓加至-0.9 V，如圖(c)所示，可以看出結構開始變亂，且有沉積不均勻的情況出現；除了有大量島形(island)結構的產生，析鍍的地方也開始有流線型的缺陷產生，表示 PS 球模板在電鍍過程中有位移產生。

圖 4.11(d)–4.11(f)為以電壓-1 V 至-1.2 V 製備的 ZIO 結構；可以看出表面顆粒數量隨著電壓增加而增加，且有序的區塊也漸漸縮小。由肉眼上觀察，施以-1.2 V 進行電鍍時，發現 PS 球模板已經開始有些剝落；若以-1.3 V 進行電鍍，則有大量 PS 球在電鍍過程中剝落，只能獲得非常小區域的反結構，是由於過大電位產生電解水現象，造成在陰極有大量氫氣產生，破壞 PS 組裝層，產生析鍍不均的現象，且試片上部分呈現金屬鋅的顏色，表示過大電位導致鋅的沉積產生。

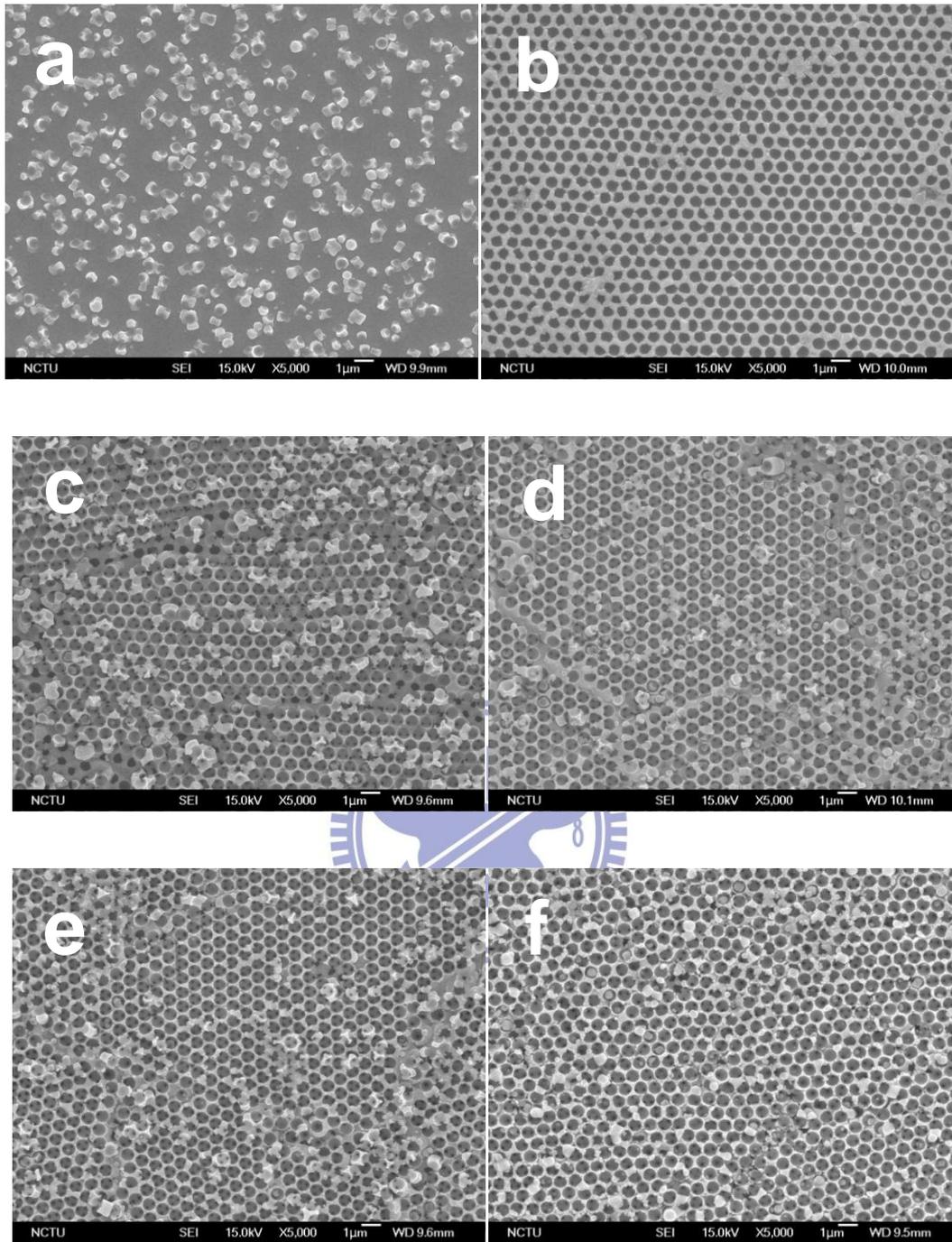


圖 4.11 不同電位下，電鍍出的 ZIO 結構的 SEM 形貌圖(a)-0.7 V，15 分鐘，(b)-0.8 V，15 分鐘，(c)-0.9 V，5 分鐘(d)-1 V，5 分鐘，(e)-1.1 V，5 分鐘(f)-1.2 V，5 分鐘。

由上述結果可知，雖然在-0.8 V，15 分鐘時可以獲得很好的平整性，但電鍍速率很慢，厚度只有半層，如圖 4.12(a)、4.12(b)所示。為了要製造完美的三維 ZIO 結構，必須拉長電鍍的時間。圖 4.12(c)及 4.12(d)為在-0.8

V 下，電鍍 30 分鐘所獲得的 SEM 圖。雖然 15 分鐘能夠鍍出平整、整齊且大面積的二維反結構，但是當電鍍時間增加，可由圖 4.12(c)看出，部分表面被六角板狀的大晶粒填滿，而由剖面圖 4.12(d)可看出，這些晶粒由底部開始成長，在析鍍過程中把球往上推擠，導致 PS 球的位移而漂離試片，進而形成六角柱狀的大晶粒結構。故由此現象可知，當施以-0.8 V，ZnO 的晶粒隨著電鍍時間(15 至 30 分鐘)的增加而變大，導致 PS 球無法侷限 ZnO 的成長而遭到破壞。

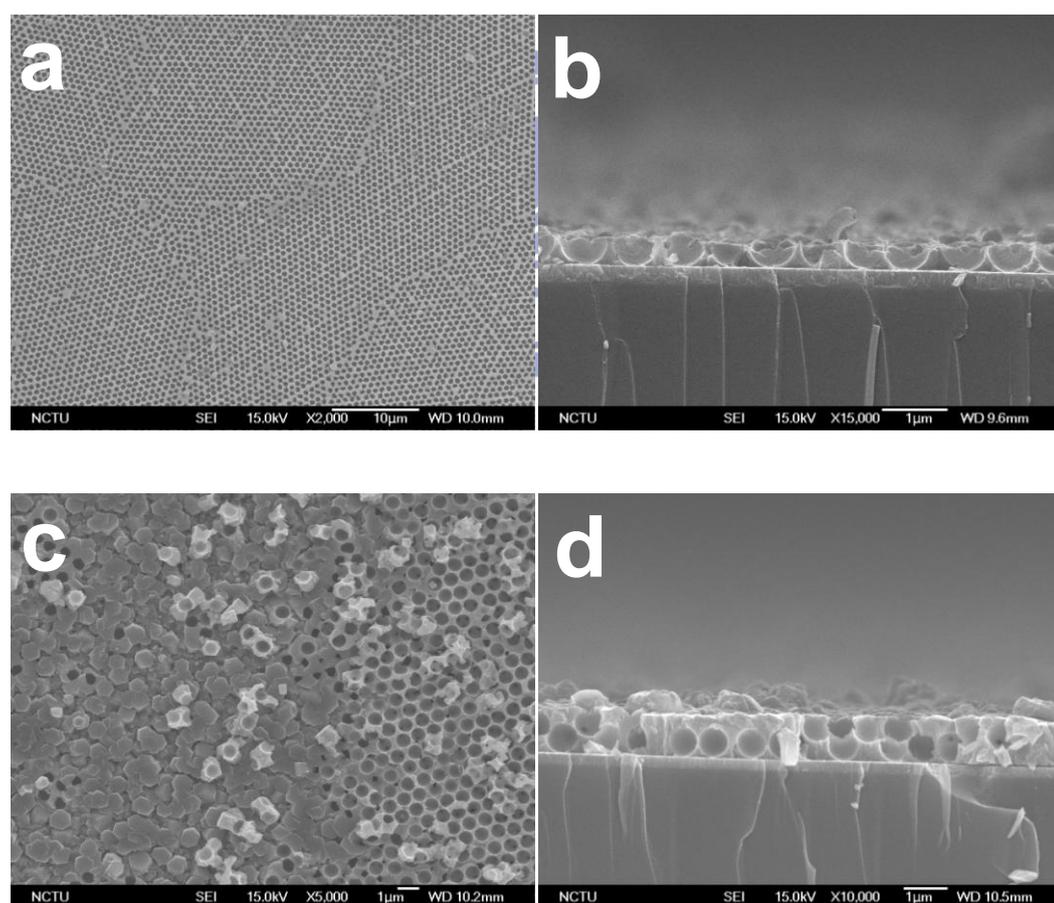


圖 4.12 以電位-0.8v 在不同時間下製備的 ZnO 結構，電鍍時間為(a)(b)15 分鐘和(c)(d) 30 分鐘。

圖 4.13 為不同電位下，以相同時間 5 分鐘進行電鍍後，所得到的 ZIO 結構的剖面圖。當固定時間，外加越負的電位，電鍍速率也隨之增加，表示當外加電壓為-0.9 V 至-1.2 V 間皆可製備出三維 ZIO 結構。

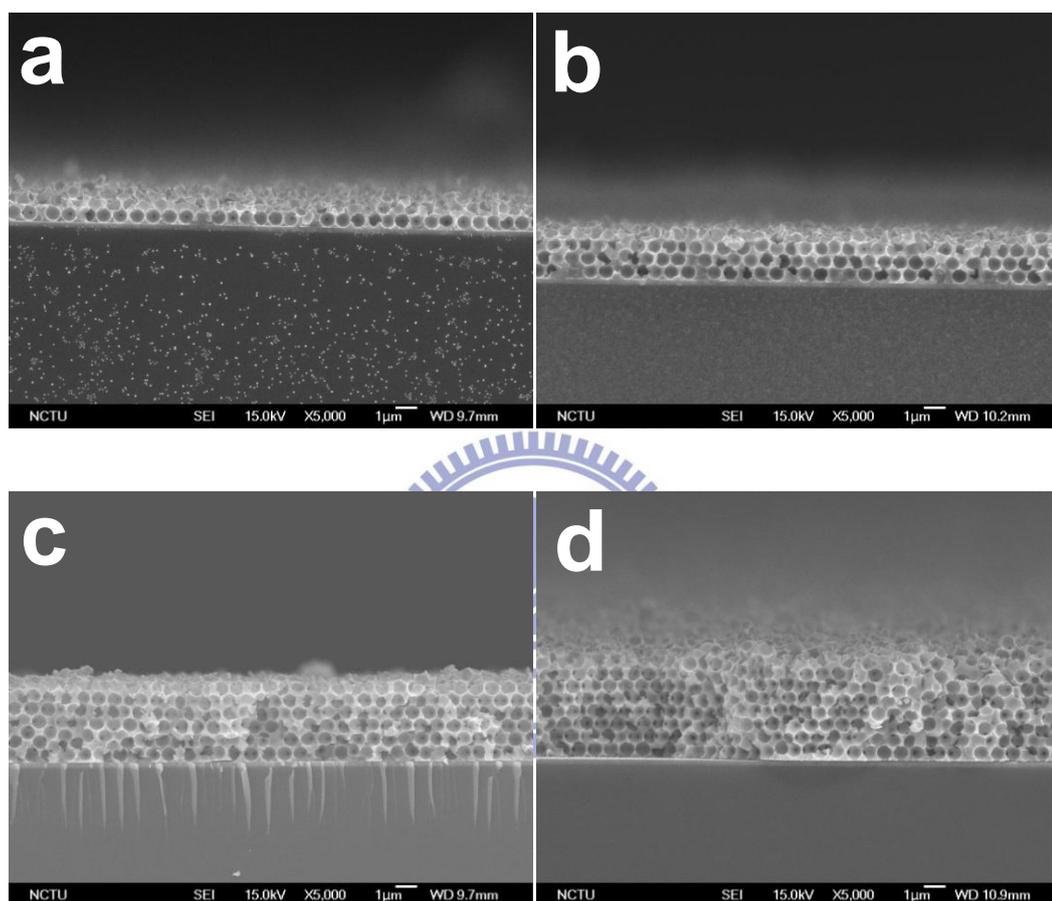


圖 4.13 為相同電鍍時間(5 分鐘)，不同電位下製備得的 ZnO 反結構
(a)-0.9 V，(b)-1 V，(c)-1.1 V，(d)-1.2 V。

較低的電位可能導致六角柱晶粒的成長，使 PS 球被擠壓而位移，無法製備出三維的 ZIO 結構；而較高的電位亦會導致電解水的產生，使 PS 球組裝層遭到破壞，產生不均勻的沉積。因此，考量電位對電解水、鍍率及形貌上的影響，本實驗最後採用-1 V 的電位進行電鍍，期望能在短時間內製備出大面積且平整性良好的反結構。

4-3-4 不同電位對 ZIO 結構性質上的影響

圖 4.14 為不同電位下電鍍出的 ZnO 反結構的 XRD 圖。顯示製備出的 ZIO 為 Wurtzite 結構，其中 -1 V、-1.1 V、-1.2 V 製備出之 ZIO 其 (100)、(002)、(101) 相對強度和 JCPDS 36-1451 相符，可知成長出的 ZnO 沒有特定的優選方向。當外加電壓為 -0.8 V 時，由 XRD 中可看出 (002) 面有最強的特徵峰，此結果與前述 SEM 圖中觀察到的六角柱晶粒相符。隨著施加更負的電位，(101) 和 (100) 面的強度隨之增加，到了 -1 V 時，(101) 和 (100) 面的強度已經超越 (002) 面了，代表較負的電位會使 ZnO 的成長方向傾向 (101) 和 (100) 面成長；由於 ZnO 在 {0001} 有極化的現象，相較於非極性的 {01 $\bar{1}$ 0}、{2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0} 具有較高的能量，故以熱力學觀點，ZnO 會傾向於往 C 軸方向生長，然而從圖 4.14，電位由 -1 V 開始，優選方向卻 (002) 變為 (101) 和 (100)，是由於較負的電位導致鍍率太快，導致 ZnO 沒有足夠時間往能量最低的方式成核成長，此時 ZnO 的成長由 (100) 和 (101) 與 (002) 互相競爭，導致晶粒變小，使 ZnO 結構可以平穩的成長而不破壞自組裝層。

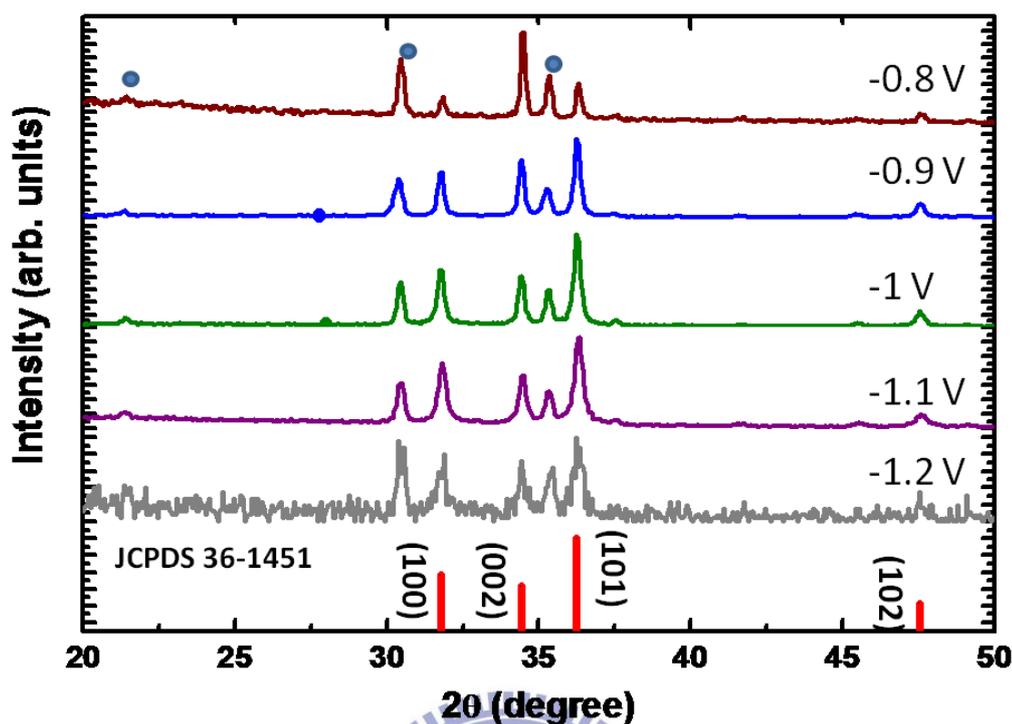


圖 4.14 為不同電位下電鍍出的 ZIO 的 XRD 圖，●標示為 ITO 的峰值。

ZnO在室溫下的PL放光主要分為UV光及可見光放射，圖4.15(a)(b)分別為不同電位下電鍍出的ZnO反結構的PL圖譜及ZnO本質缺陷的能階圖，從(a)圖譜中可以看出，不同電位製備出的ZIO結構在波長大約384 nm處皆有很強的特性峰，接近ZnO的能隙位置，是由於自由激子的再結合所產生，越接近化學計量比1:1的ZnO，其UV放射光會越強。關於ZnO的可見光放射又可分為yellow-orange、green、blue放射，這些不同的放射帶是由於ZnO本質缺陷所造成，如圖4.15(b)，以更負的電位製備出的ZIO結構，其PL圖譜在長波長處(約579 nm)會出現一個較寬的特性峰，推論可能是來自於 Vo^+ 缺陷存在 [59]。

在本實驗中，以-0.8 V進行電鍍時，製備出的ZIO結構具有良好的結晶性，隨著電位增加，由PL圖譜上觀測到缺陷漸漸產生，推論是由於過快的成長速率，導致大量成核點生成，使之缺陷數增加。藉由改變電鍍電位，除了在形貌、鍍率上有差異性，也能夠藉此製備出不同結晶性的ZIO結構。

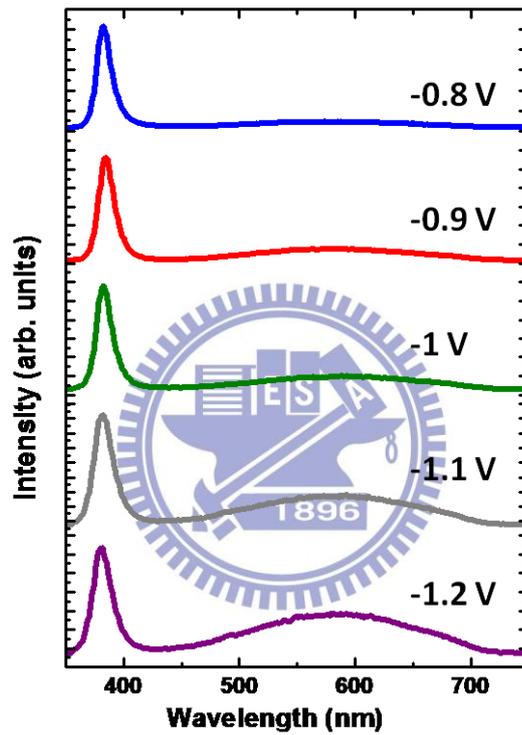


圖 4.15 以不同外加電壓製備 ZIO 結構之 PL 光譜圖。

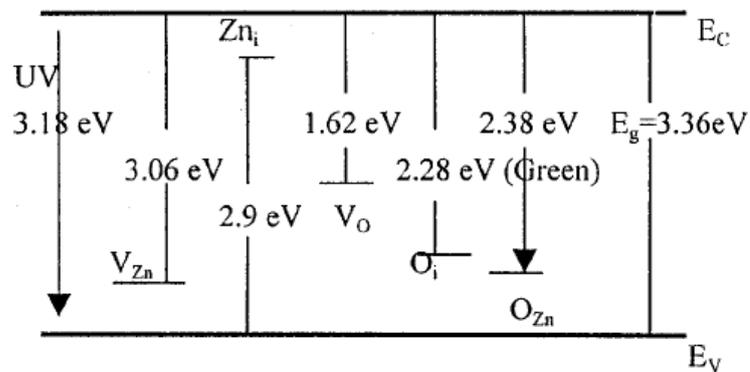


圖 4.16 ZnO 本質缺陷的能階圖[60]。

4-3-5 不同電鍍時間對 ZIO 的影響

圖 4.17 為 ZIO 厚度隨時間的變化的關係圖，由圖中可看出初期反結構的厚度隨著時間而增加，鍍率為 454 nm/min。當時間超過 12 分鐘後，出現一轉折點，鍍層的厚度漸漸遲緩，鍍率也隨之下降；此時 ZnO 鍍層的厚度已經超過 PS 球模板的厚度，導致鍍率大幅下降。圖 4.16 為在 -1 V 電位下，不同沉積時間所得的 ZIO 結構 SEM 圖。從規則的孔洞排列可看出在析鍍的過程中，PS 球模板的微球彼此間仍緊密的堆疊。

圖 4.18 為以 -1 V 電位下製備出的 ZIO 結構之 IR 圖譜。由公式 4.1 推算出以 720 nm PS 球為模板，製備出的 ZIO 結構以垂直光入射試片時之光子能隙位子約為 $1.56 \mu\text{m}$ ($n_{\text{ZnO}}=2$)，而量測結果峰值約在 $1.46 \mu\text{m}$ ，往短波長位移了將近 100 nm，推論是由於移除模板時結構緊縮，造成平面間的距離變小。儘管光子能隙位移，但反結構依然保有 PS 球模板良好的排列，故本實驗以 -1 V 電位下製備得的 ZIO 具有光子晶體的效應。

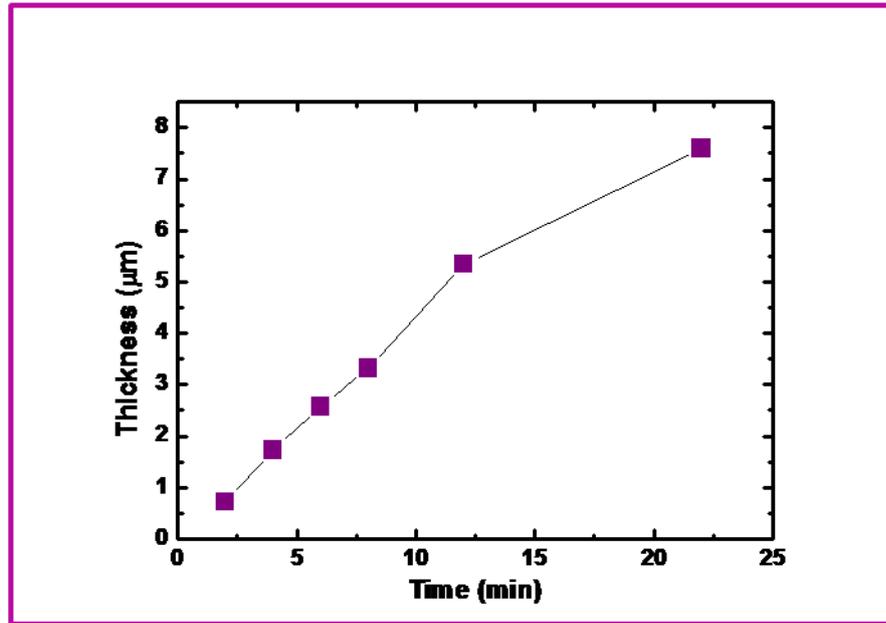
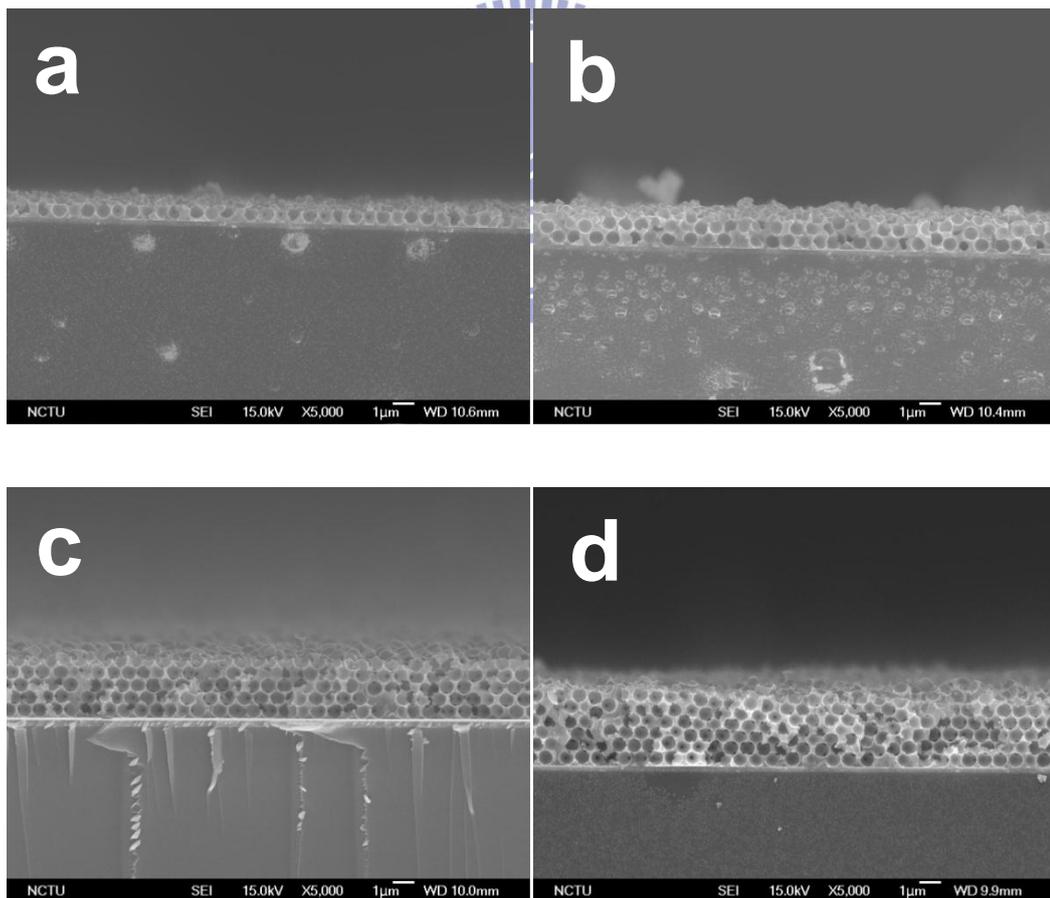


圖 4.17 以-1V 製備之 ZIO 結構厚度對時間關係圖。



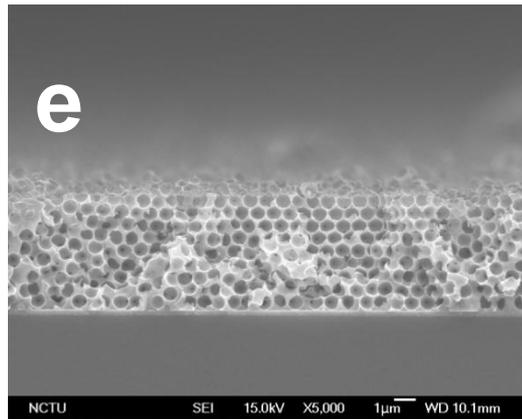


圖 4.18 以-1V 電位製備的 ZnO 反蛋白石結構 SEM 圖，沉積時間分別為(a) 2，(b) 4，(c) 6，(d) 8，(e) 12 分鐘。

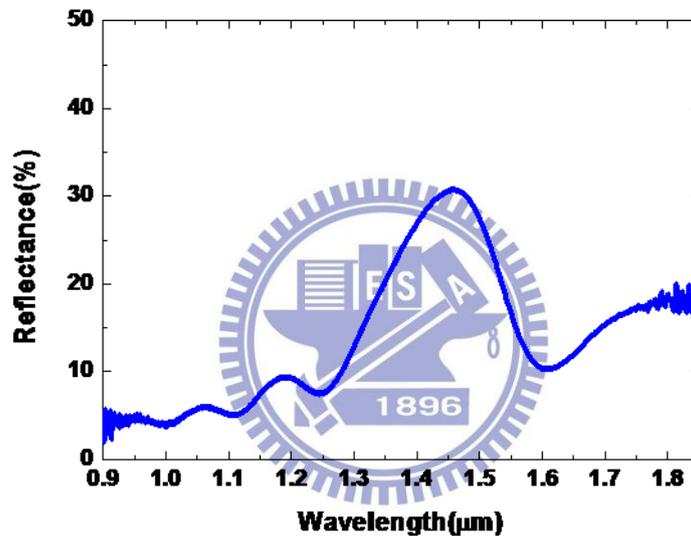


圖 4.19 以-1V 製備之 ZIO 結構之 Near-IR 圖譜。

圖 4.20(a)為當 ZnO 鍍層厚度開始大於 PS 球模板的厚度的表面圖。由圖中可看出，當 ZnO 的生長不再受 PS 球的侷限時，會長出許多圓柱狀顆粒，這些晶粒比圖 4.12(c)(外加電壓為-0.8V 時)的表面顆粒還小，表示較負的外加電壓可以得到較小的晶粒。當析鍍時間增加至 15 分鐘，ZIO 的表面已經被柱狀的 ZnO 完全覆蓋，如圖 4-20(a)所示。當時間拉長至 22 分鐘，ZnO 鍍層已成為平坦的平板，如圖 4-20(b)所示，由其剖面圖可看出下層為

ZIO 結構，上層為緻密且平整的 ZnO 晶體，兩者存在明顯的界面。

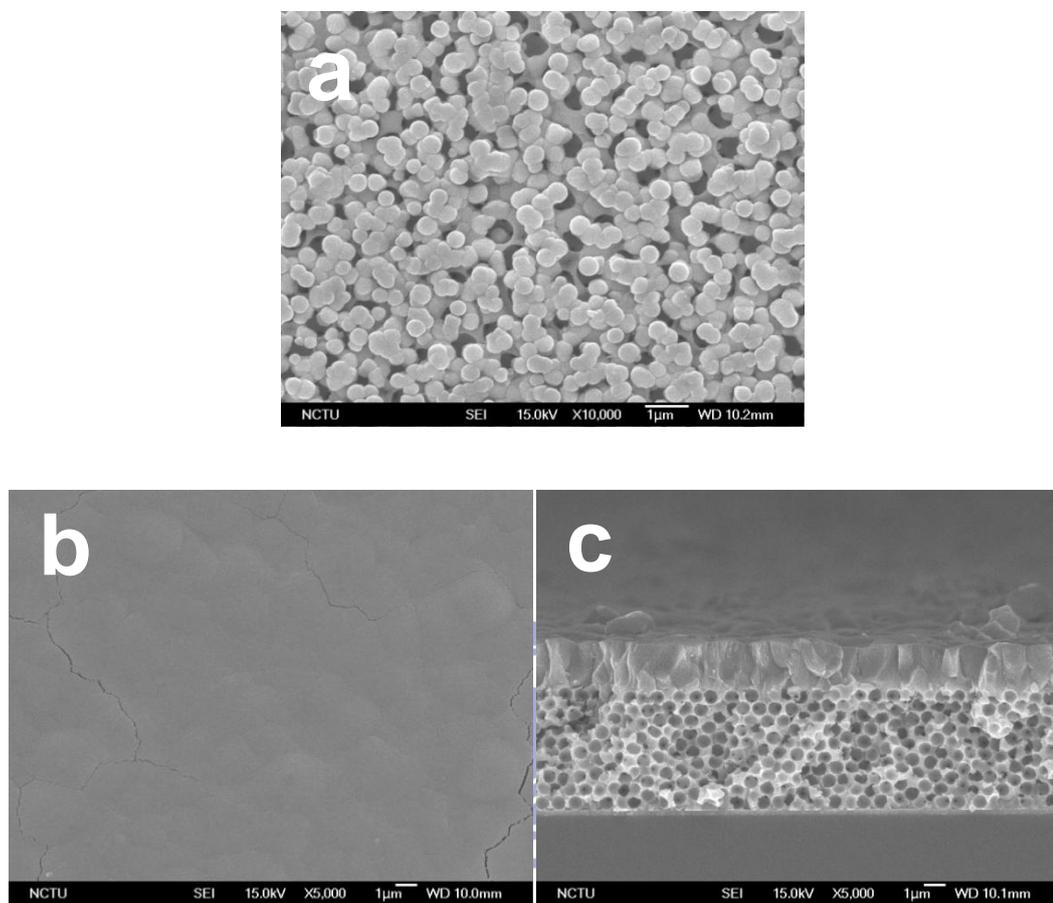


圖 4.20 ZnO 鍍層大於 PS 球模板厚度之 SEM 圖；析鍍時間為(a)15 分鐘，(b)22 分鐘，(c)為(b)之剖面圖。

4-4 聚苯乙烯微球的移除

PS 球的移除方法主要分為兩種，分別為化學法及熱處理法移除。化學法移除的優點相較於熱處理是反結構的孔洞不易縮減，但缺點為瞬間移除 PS 模板會使結構過於脆弱而崩塌，且反結構會因與基板間的界面應力而剝落；若使用熱處理的方式，則需要高溫才能將 PS 球移除乾淨(PS 熔點為 240°C)，但 ZnO 在高溫下可能會造成氧的脫逃，而使得內部缺陷變多，此現象在實驗中亦有觀察到，當利用 450°C 在大氣中燒結 30 分鐘，由肉眼觀測會發現試片變為咖啡色，此顏色是由於鋅含量較多所導致，故在移除 PS 球的步驟，本實驗採用「兩段式移除法」：先用較低溫 250°C 在空氣中燒結 1 小時，接著再浸泡到乙酸乙酯溶液中，即可完全移除 PS 球模板，並保留完好的結構。圖 4.21(a)(b)和(c)(d)分別為直接浸泡乙酸乙酯和有經過熱處理再浸泡乙酸乙酯的 ZnO 反結構 SEM 圖，可以很明顯看到，若沒有熱處理，結構會因浸泡乙酸乙酯時，球快速被溶解掉後，呈現破碎的形貌，且高低差很大，在浸泡過程中，也可以由肉眼觀測到有些許結構飄走，當反結構較厚時，此現象更加明顯；但若先經過 250°C 熱處理，再浸泡到乙酸乙酯中，可以看到結構上沒有遭到破壞，故可由此現象推論，ZnO 反結構經過熱處理後，能夠增加結構的穩定性。

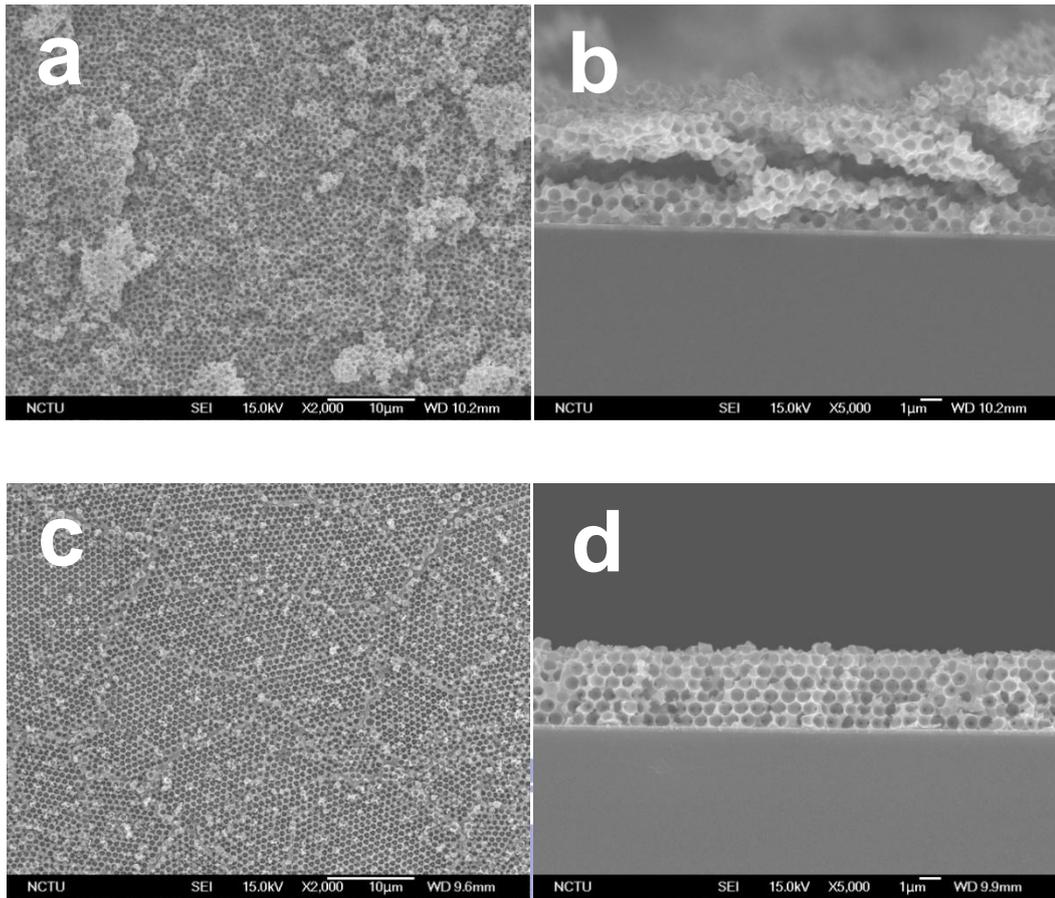


圖 4.21 (a)(b)以乙酸乙酯直接除去 PS 球模板之 ZnO 鍍層及(c)(d)高溫及化學法移除 PS 球之 ZnO 鍍層。

第五章 ZIO 結構的疏水性質及介電濕潤現象

5-1 ZIO 結構的疏水性質

5-1-1 ZnO 表面的疏水處理

為了增強電濕潤效應，首先必須製備出超疏水的結構，故本實驗利用單分子自組裝(Self-Assembled Monolayer；SAM)的方式，在 ZnO 表面修飾上一層低表面能的物質 FAS-17，如圖 5.1 所示。

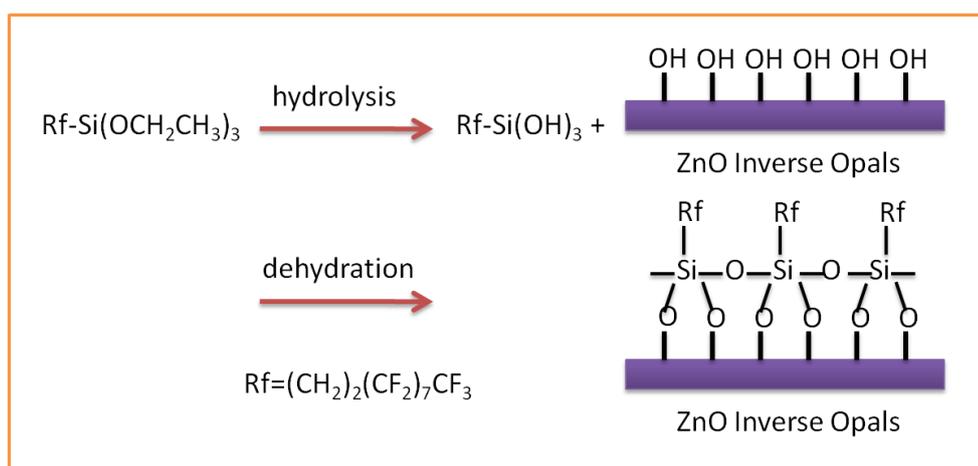


圖 5.1 FAS-17 在 ZnO 表面單分子層組裝的機制圖。

將 ZnO 平板結構和反蛋白石結構經過 FAS-17 修飾後，滴上 2 μL 去離子水，並量測其接觸角，結果如圖 5.2 所示。圖中可看到由本實驗製備之平板 ZnO 經過疏水物質修飾後的接觸角為 115.2° ，和未修飾前的接觸角 (109° [49]) 差異不大。因此，欲得到超疏水的表面，必須將試片經過粗糙化的處理；本實驗即以 ZIO 結構來提升 ZnO 的表面粗糙度。圖 5.3 為 ZIO 結構(電鍍時間皆為 8 分鐘)經疏水物質修飾前後的 OM 圖。由圖 5.3(a)可看出

修飾前的 ZIO 已呈現疏水狀態，接觸角為 119.4° 。經過修飾後，接觸角大幅增加至 157° ，達到超疏水效果，如圖 5.3(b)所示。有了反蛋白石的奈米級結構，才能將低表面能的疏水改質完全發揮，達到超疏水的效果，文獻上曾指出平板結構即使擁有低表面能物質的修飾，接觸角最多也不會超過 120° [61]，唯有微奈米級的結構才有機會將空氣(接觸角為 180°)保留在結構內，達到超疏水的性質。為了確認疏水物質吸附至試片上，將表面改質後的試片進行 XPS 分析，如圖 5.4 所示，可在試片表面得到 F 的特徵峰，表示疏水性物質確實吸附至結構表面上。

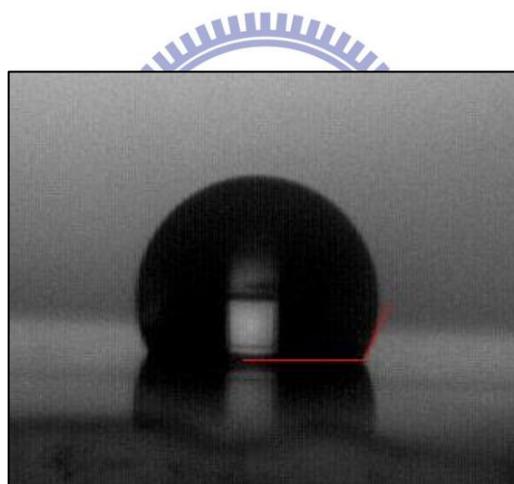


圖 5.2 液滴於表面修飾後的 ZnO 平板。

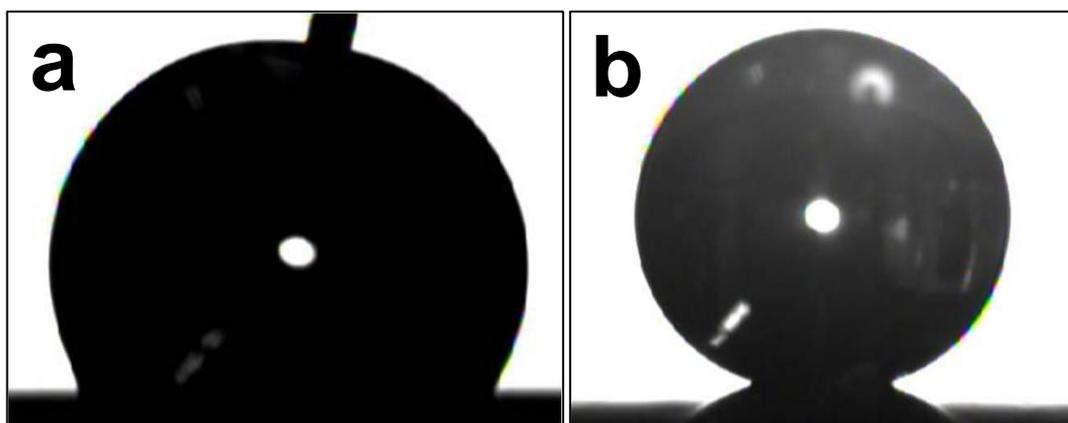


圖 5.3 液滴於表面(a)修飾前及(b)修飾後的 ZIO 結構上之 OM 圖。

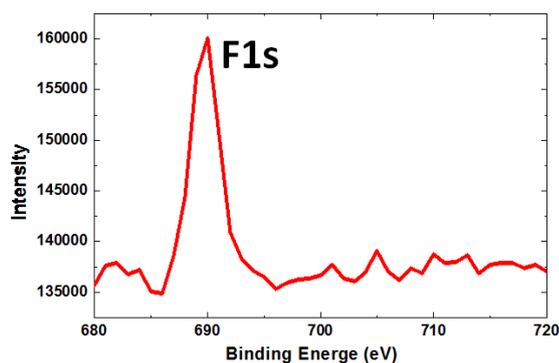


圖 5.4 表面改質後 ZnO 之 XPS 分析圖。

5-1-2 重力效應及 Wenzel/Cassie 模型

在量測靜態接觸角時，當液滴半徑小於 1 mm 時，表面張力對液滴的影響已經大於重力效應[62]。在本實驗中，採用的液滴體積皆為 2 μL ，半徑大小為 0.78 mm，故可忽略重力效應對於液滴接觸角的影響。免除了重力效應的考量，落於結構上的水珠，此時只受表面張力的影響，接觸角的大小由 Wenzel 或 Cassie 兩種理論來決定。

圖5.5為水珠在Wenzel和Cassie狀態時的行為示意圖。當水珠滴在未經過表面修飾的ZIO結構上，雖然液體呈現疏水性，但無論將結構如何傾斜，水珠皆無法滑動，將試片傾斜至 180° ，液滴甚至可以吸附於試片上而不脫落，液滴和結構間有很強的吸附力，由此推論液滴已經部分進入結構中。相反的，液滴在修飾過後的ZIO結構上呈現超疏水狀態(接觸角 $>150^\circ$)，除了表面疏水物質的作用，加上結構內空氣的排斥，使液體無法滲入結構中。此時水珠由結構和空氣支撐起來，處於Cassie狀態，且其滾動角小於 5° ，非常容易滑動。其中液滴的滾動行為是和固-液-氣三相的接觸線(Three-Phase

Contact Line ; TCL)有關，當存在連續的TCL，液滴的移動則需要克服較高的能量障礙，造成遲滯現象明顯[63]，在本實驗中觀測到液滴的滾動角很小，由此現象可知，因液滴置於ZIO結構時，由於ZIO表面有鍍率較快所產生的凸塊使得有不連續的TCL存在，如圖4.7(b)所示，導致液滴滾動所需克服的能量障礙較低。

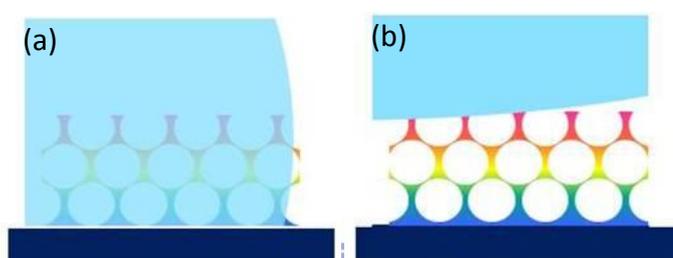


圖 5.5 水珠在(a)Wenzel，(b)Cassie 狀態時的行為示意圖。

圖 5.6(a)(b)分別為以-1 V，2 分鐘及-0.8 V，15 分鐘電鍍參數製備出之 ZIO 結構的接觸角(皆經 FAS-17 表面修飾)。而圖 5.6(c)(d)則為(a)(b)所對應到之結構 SEM 剖面圖。(a)和(b)的靜態接觸角分別為 163.4°及 160.5°，由其對應之 SEM 圖可知，是由於形貌上的差異性，使得其接觸角不同。以-0.8 V，15 分鐘製備之 ZIO 結構，層數約為半層；而以-1 V，2 分鐘製備之 ZIO 結構，由於鍍率較快，導致層數差異較大，約 1 至 1.5 層，兩者滾動角皆很小，由此判斷皆處於 Cassie 狀態。若液滴處於 Cassie 狀態，則其接觸角可由公式： $\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2$ 來判斷，經過 FAS-17 修飾後的 ZnO 平板結構為疏水性($-1 < \cos \theta_1 < 0$)，故由上式可知， f_2 越大則 θ_c 越大，圖(c)結構的 f_2 大於圖(d)，即液滴和空氣的接觸面積比例較大，故獲得更佳的疏水性。

接著利用 Cassie 模型來推算接觸角: $\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2$ ，本實驗中製備出的 ZnO 平板結構之 $\theta_1=115.2^\circ$ ，而 f_2 可表示為: $f_2 = \frac{\pi\sqrt{3}r^2}{6R^2}$ ，其中 R 和 r 如圖 5.7 所示。當 ZIO 表面為半層結構時，其 $R \approx r$ ，故可推算出 $\theta_c=161.2^\circ$ ，和本實驗的結果 163.4° 吻合。

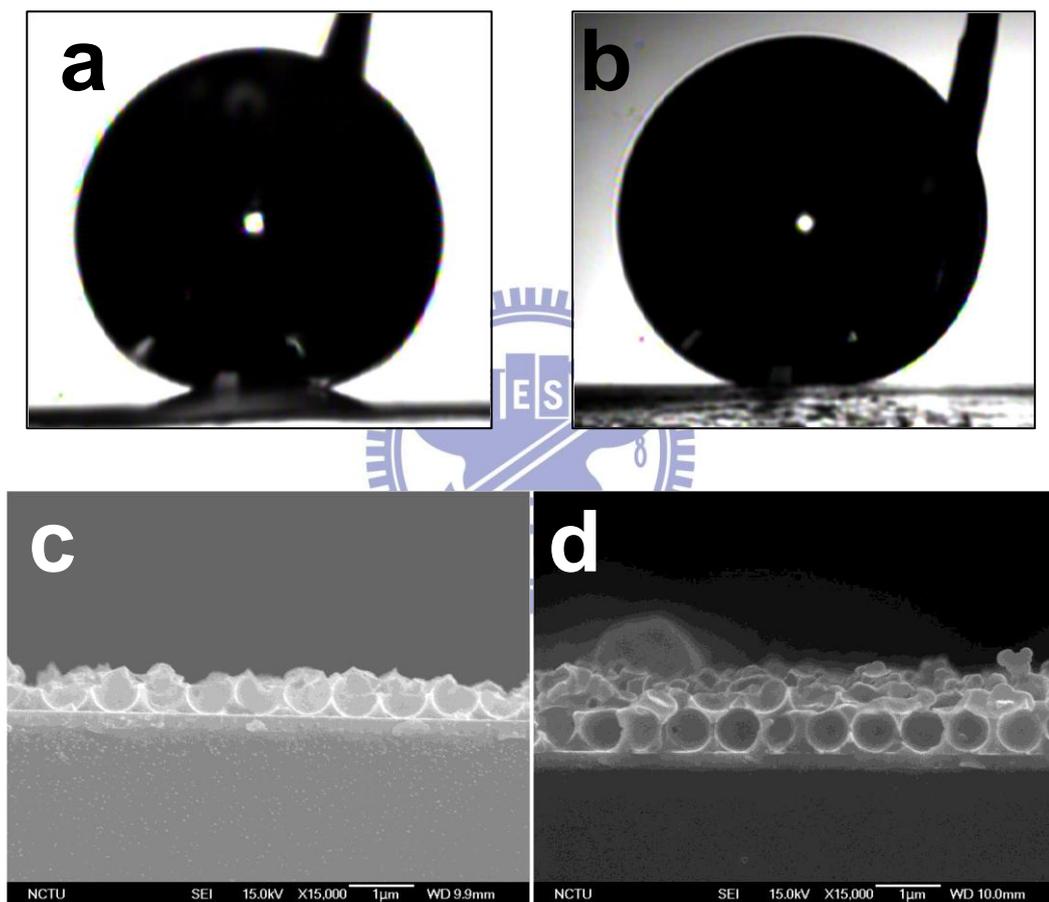


圖 5.6 (a)(b)為以-0.8 V，15 分鐘及-1 V，30 分鐘製備出之 ZIO 結構的接觸角 OM 圖，(c)(d)分別為(a)(b)對應之 SEM 剖面圖。

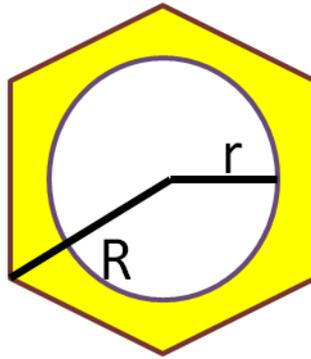


圖 5.7 反結構中，單位孔洞示意圖，其中 r 和 R 分別為表面孔洞及 PS 球的半徑。

5-2 超疏水 ZIO 結構的介電濕潤效應

介電濕潤(EWOD)量測裝置圖如圖 5.8 所示。本實驗皆使用 0.05 M , $2\ \mu\text{L}$ KCl 水溶液進行量測，施以頻率為 1000 次/秒的交流電，一極接 ITO 導電層，另外一極連接 Ni 電極，使之與液滴接觸。在量測過程中，需小心地確保電極不被破壞。

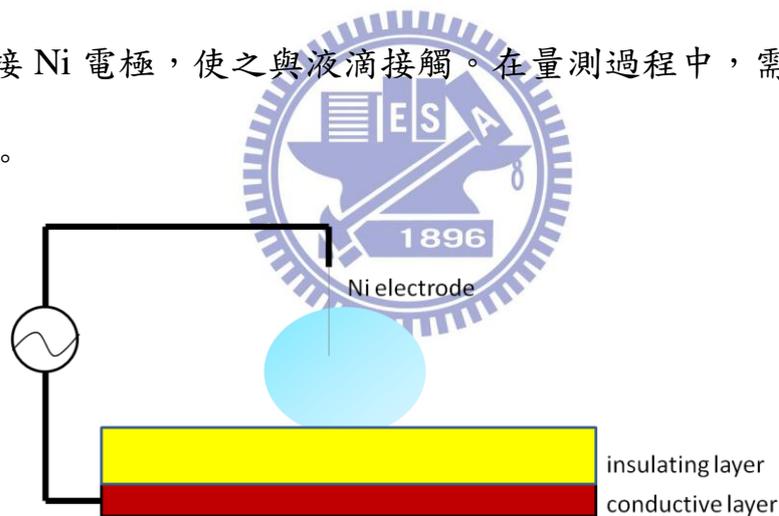


圖 5.8 EWOD 量測示意圖。

本實驗已成功地利用電鍍法製備出不同厚度的 ZIO 結構，根據公式 2.7，假設是為一平板結構，其介電濕潤的效應跟結構的厚度有關，當厚度越薄，其介電濕潤的效應越明顯，然而關於奈米結構在 EWOD 上的效應，大多是以控制形貌或材料上的差異作探討；在本研究中，將以不同厚度的 ZIO 奈米結構進行介電濕潤的測試，探討他們不同的 EWOD 現象及狀態之間的轉

換。

圖 5.9 和圖 5.10 為經過 FAS-17 修飾後，不同厚度 ZIO 於介電濕潤量測時的施加電位與接觸角及其施加電位平方和 $\cos\theta$ 的關係圖。

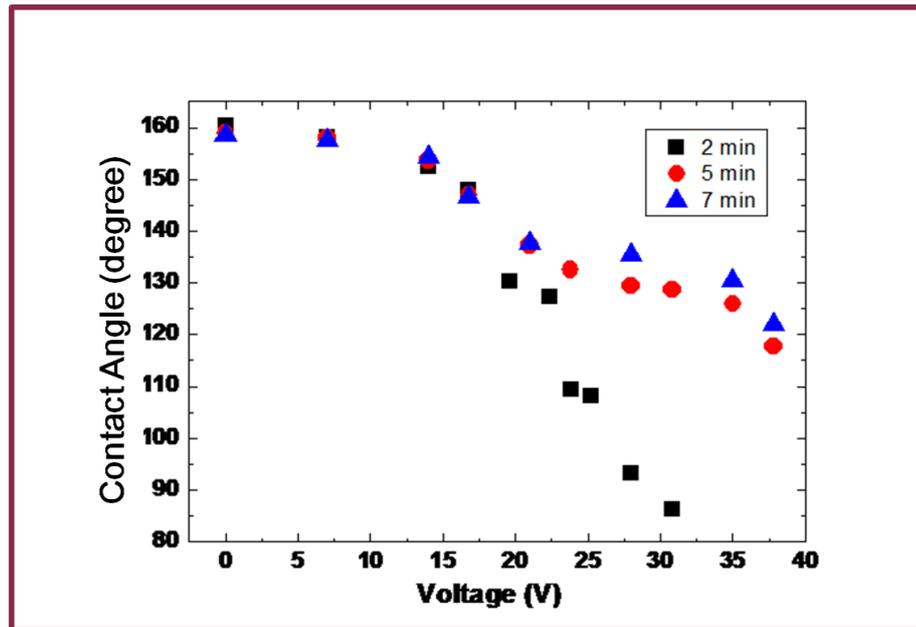


圖 5.9 不同厚度之 ZIO 於 EWOD 時的施加電位與接觸角的關係圖，
2，5，7 分鐘分別代表的厚度為 0.7，2.3 及 3 μm 。

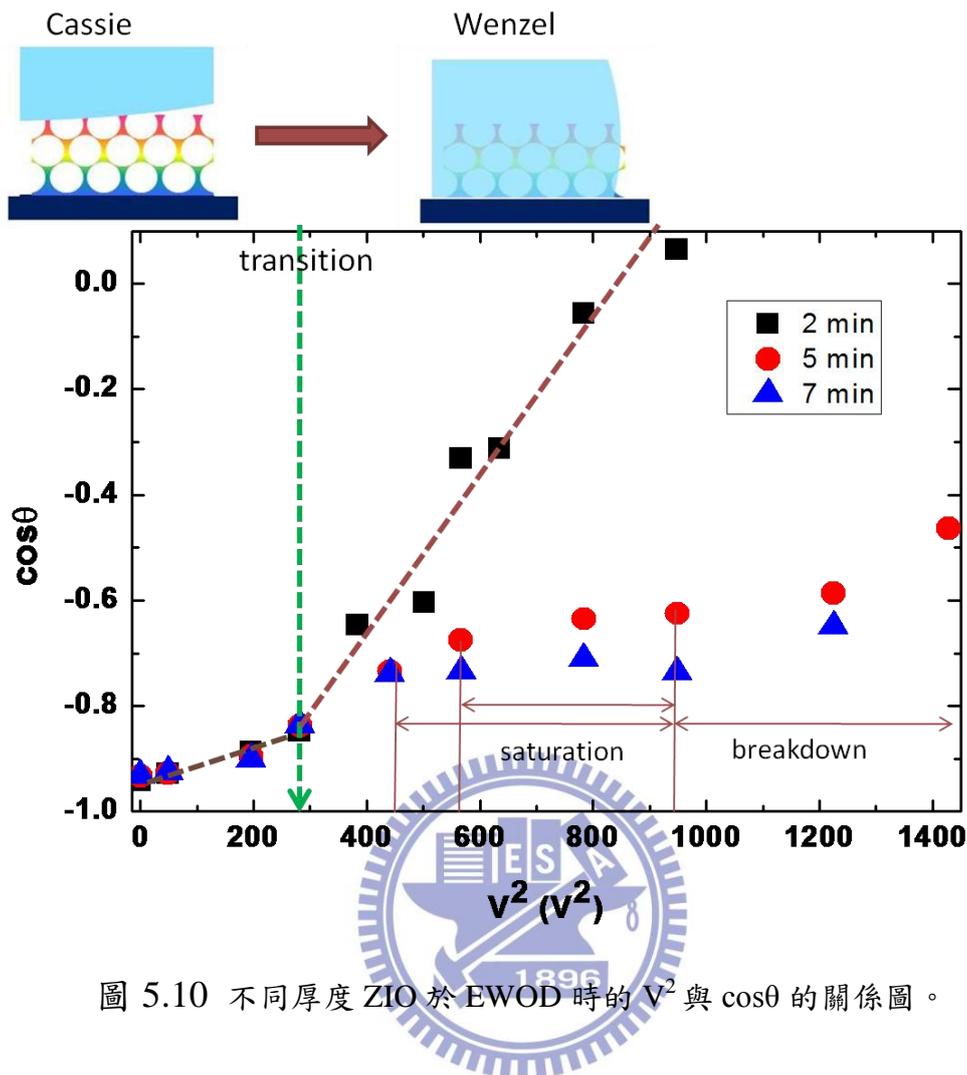


圖 5.10 不同厚度 ZIO 於 EWOD 時的 V^2 與 $\cos\theta$ 的關係圖。

將 ZIO(ZIO-2min、ZIO-5min 及 ZIO-7min)進行介電濕潤量測，其厚度分別為 0.7、2.3 及 3 μm ，由圖 5.9 可知，三者初始靜態接觸角差異性不大，推論是由於表面形貌相似所導致，如圖 5.12 所示。當量測 ZIO-2 min 時，介電濕潤的效應最明顯，其接觸角隨電壓的變化最快速。根據介電濕潤公式(公式 2.7): $\cos\theta(V) = \cos\theta + \frac{\varepsilon}{2 \cdot z \cdot \gamma_{LV}} V^2$ ，厚度較薄的介電層，使得通電時的電荷分離效果較好，故會有較明顯的電濕潤效應，此現象和本實驗結果吻合。ZIO-5min 和 ZIO-7min，其介電濕潤效應類似，推論是由於厚度差異較小所致。從圖 5.10 也可發現，ZIO-5 min 和 ZIO-7 min 分別在 28 至 35 V

及 21 至 35 V 時，接觸角即不再隨電壓增加而改變，推論是由於飽和現象產生所致[64,65]，然而當電位大於 35 V 後，兩者接觸角又開始下降，已達崩潰電位；ZIO-2 min 則在量測過程中沒有飽和現象發生。

由從圖 5.10 關係圖可發現，ZIO-2min，ZIO-5min 和 ZIO-7min，皆有過渡電位，在此過渡電位前， $\cos\theta$ 隨 V^2 的變化量較小，而過了此電位， $\cos\theta$ 的變化量隨之變大，其中又以 ZIO-2 min 轉變最明顯；此過渡轉變電位是由於 Cassie 和 Wenzel 狀態間的轉換，電能轉化成表面能，使得液滴能夠克服能量障礙，以能量較低的 Cassie 模式轉變為 Wenzel 模式存在[66]，使得原本由空氣支撐在結構上的液滴因外加電場的驅動滲入反結構的孔洞中。當外加電壓較小時，液滴存在於 Cassie 狀態，接觸角變化較小，因為固體和液體接觸的面積很小，導致界面間的電容值小，故 EWOD 效應較不明顯；然而一旦施加電位大到能夠將液滴拉入反結構的孔洞中，會使得固體和液體的接觸面積變大，即整體界面電容值變大，使得施以較小的電位，就能夠得到明顯的接觸角改變。圖 5.11 為不同厚度 ZIO 於 EWOD 量測時 OM 圖。

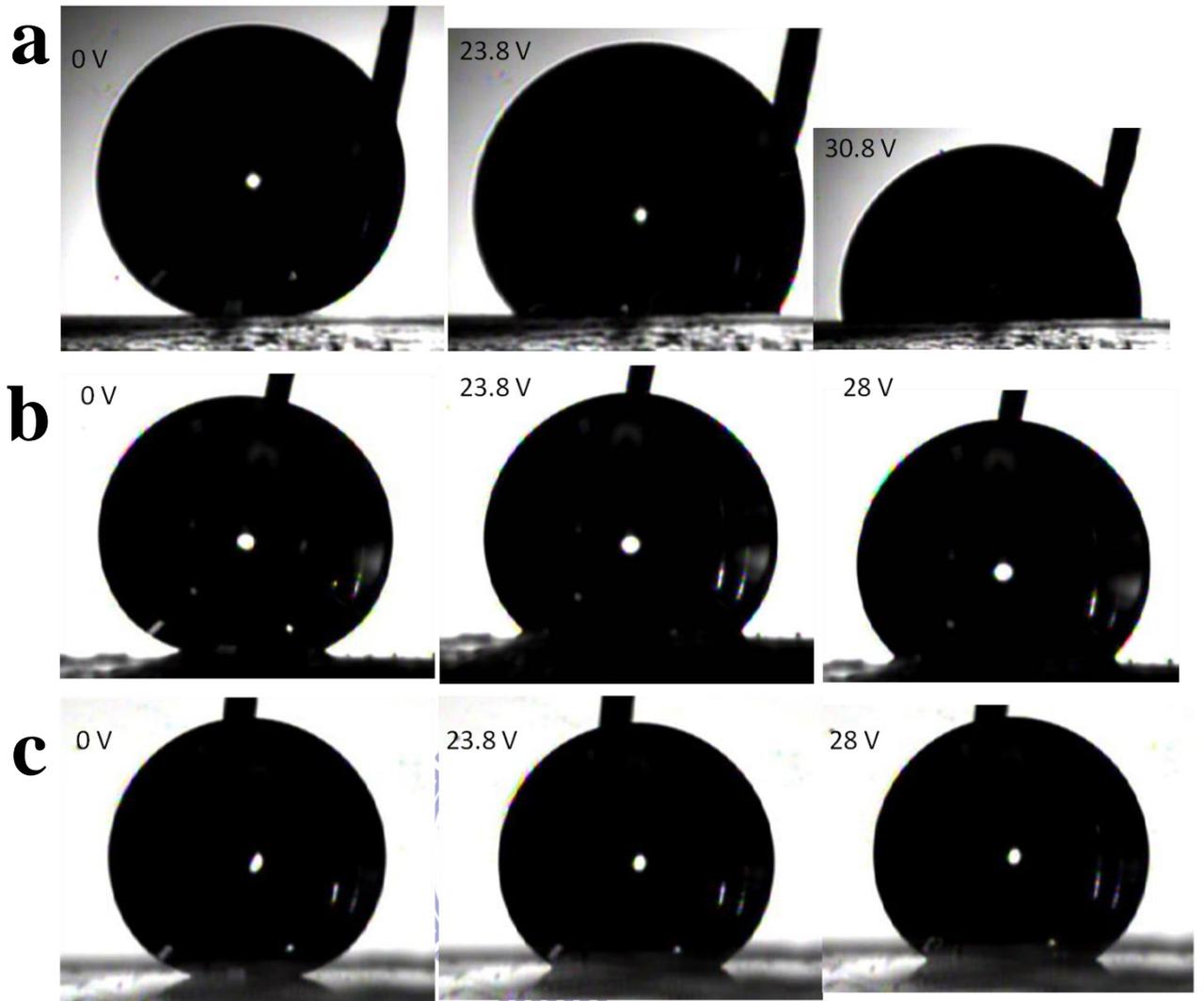


圖 5.11 ZIO 結構於 EWOD 量測時 OM 圖，(a)(b)(c) 分別代表不同厚度 ZIO-2min，ZIO-5min，ZIO-7min 結構。

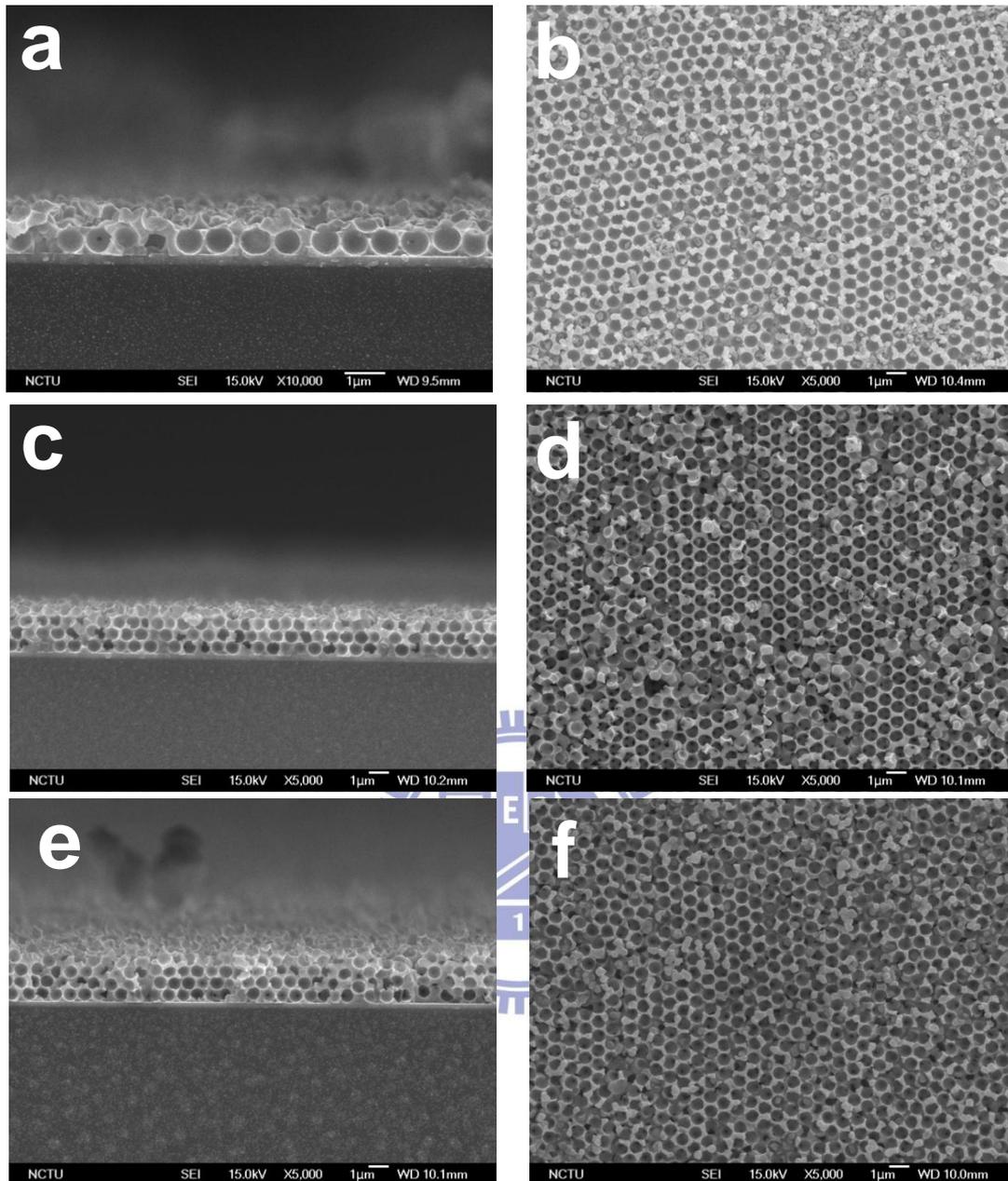


圖 5.12 (a)(c)(e)分別為外加電壓為-1 V，析鍍時間 2，5，7 min 的 ZIO 結構經過 EWOD 量測後的 SEM 平面圖，(b)(d)(f)為對應(a)(c)(e)之剖面圖。

圖 5-13(a)為將液滴滴於 ZIO 結構，在電濕潤量測前於室溫下蒸發的接觸角影像，觀察角度的變化，發現其接觸角皆為 160° ，並不因液滴尺寸縮小而改變，故可由此證明電濕潤量測前，液滴確實是遵循 Cassie 的模型；而圖 5-13(b)為將經過電濕潤量測後的液滴，於室溫下蒸發的接觸角影像，

液滴和表面接觸區域的長度於蒸發過程皆為定值，可由此證實電濕潤量測後，液滴處於 Wenzel 的模式。

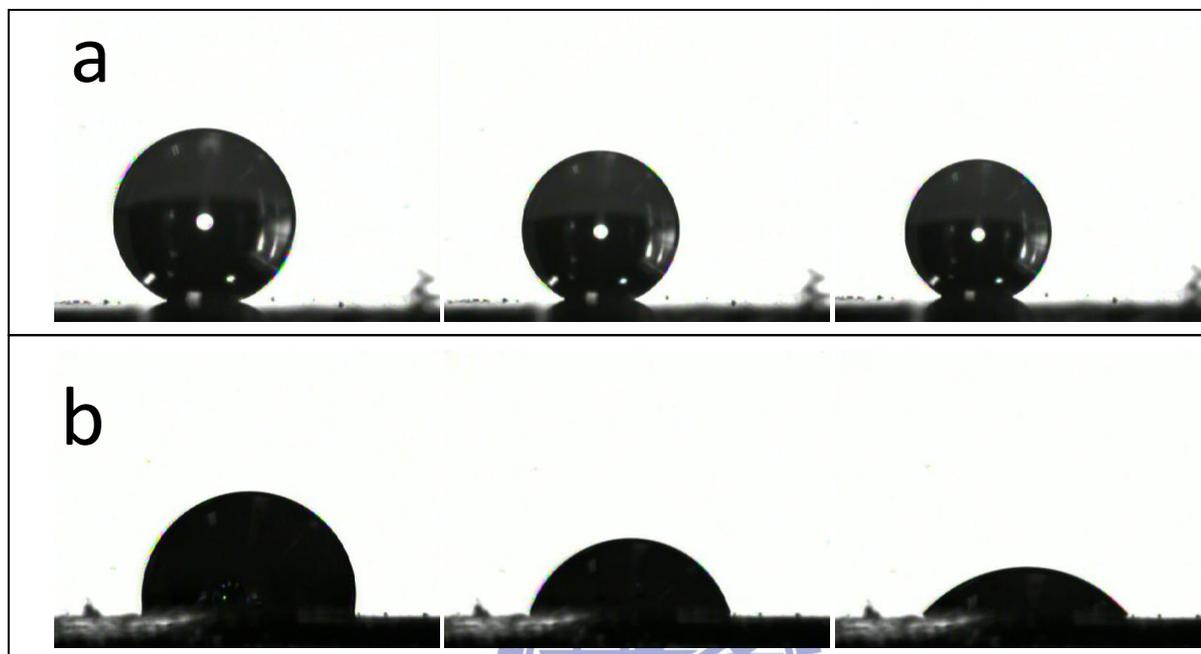


圖 5.13 液滴於(a)Cassie 及(b)Wenzel 特性的表面上揮發之 OM 圖。

5-3 電解質溶液對介電濕潤效果的影響

由於 ZnO 本身為介電材料，故可直接用來作 EWOD 的量測。圖 5.14 為未經氟化物表面修飾的 ZIO 分別以 2 μ L 去離子水及 0.05 M 的氯化鉀溶液進行 EWOD 現象的量測時施加電位和角度變化的關係圖。圖 5.15 則為 ZIO 以 2 μ L 去離子水及 0.05 M 的氯化鉀溶液進行 EWOD 現象的量測時之 OM 圖。

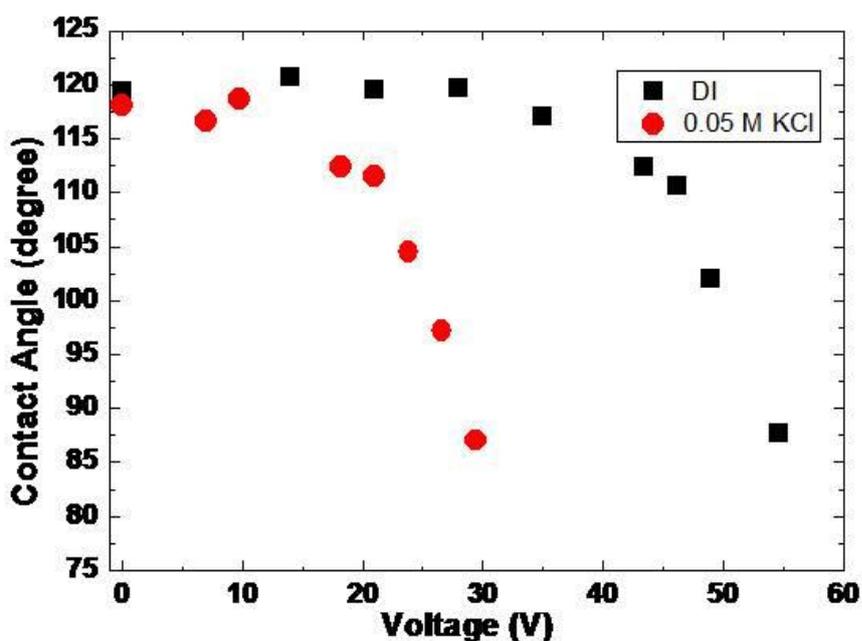


圖 5.14 未經 FAS-17 表面修飾的 ZIO 分別以 2 μ L 去離子水及 0.05 M 的氯化鉀溶液進行 EWOD 現象的量測，施加電位和角度變化的關係圖。

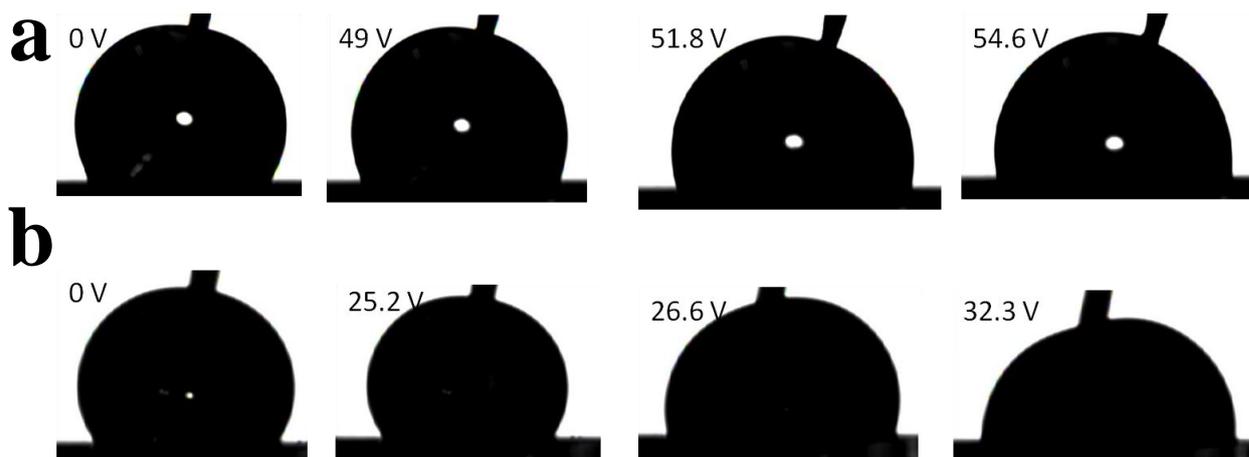


圖 5.15 未經 FAS-17 修飾的 ZIO 分別以(a) 2 μL 去離子水及(b)0.05 M 的氯化鉀溶液進行電濕潤現象的量測，施加電位和角度變化的關係圖。

在未施加電位時，以去離子水及氯化鉀溶液($\text{KCl}_{(\text{aq})}$)為液滴量測得的靜態接觸角皆約為 119° 由此可知此兩種液滴種類對靜態接觸角的影響差異不大，當開始施加電位後，液滴的接觸角產生 EWOD 的現象，隨之變小，然而以 $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 進行量測時，很明顯地，其接觸角隨電壓的變化較去離子水快速，當接觸角皆達到 87° 時，去離子水需施加 54.6 V 的電位，但 $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 只需要施加 29.4 V，此現象是由於 $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 的導電性優於去離子水，而去離子水較不易在液滴和結構表面產生電荷的累積，使得在電濕潤效果的表現較電解質溶液差。

第六章 結論

本研究利用電泳法將單一分散的 PS 球組裝成最密堆積且大範圍的蛋白石結構。接著以有序排列的 PS 球為模板，利用定電位法填充 ZnO 材料，成功獲得 ZnO 反蛋白石結構，此兩種結構皆可由光學儀器觀察到其光子晶體的性質。

ZIO 奈米結構經過低表面能的 FAS-17 修飾後，可以達到超疏水的性質且遲滯效應很小，能夠展現類似蓮花的自潔效果。相較於其他超疏水奈米結構的製備方式，本製程擁有簡單、快速的優勢。

利用外加交流電位，能夠使超疏水性的 ZIO 結構轉變為親水性，展現 EWOD 效應。藉由製備出不同厚度的 ZIO 結構，獲得不同的 EWOD 效果；本研究中，以 $0.7\ \mu\text{m}$ 的 ZIO 結構展現出明顯的 EWOD 效應，在外加 31 V 的電位下，即有 74° 的接觸角轉變。且由電位和接觸角的關係圖中，發現外加電場能使鹽水液滴突破能量障礙，由原本的 Cassie 轉變為 Wenzel 狀態。

參考文獻

- [1] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(33):4338-41.
- [2] Koch K, Bhushan B, Jung Y, Barthlott W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*. 2009;5(7):1386-93.
- [3] Bahadur V, Garimella S. Electrowetting-based control of droplet transition and morphology on artificially microstructured surfaces. *Langmuir*. 2008;24(15):8338-45.
- [4] Verheijen H, Prins M. Reversible electrowetting and trapping of charge: model and experiments. *Langmuir*. 1999;15(20):6616-20.
- [5] Kang K. How electrostatic fields change contact angle in electrowetting. *Langmuir*. 2002;18(26):10318-22.
- [6] Campbell JL, Breedon M, Latham K, Kalantar-Zadeh K. Electrowetting of superhydrophobic ZnO nanorods. *Langmuir*. 2008;24(9):5091-8.
- [7] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*. 1987;58(20):2059-62.
- [8] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*. 1987;58(23):2486-9.
- [9] Yablonovitch E, Gmitter TJ. Photonic band structure: the-face-centered cubic case. *Physical Review Letters*. 1989;63(18):1950-3.
- [10] Yablonovitch E, Gmitter TJ, Leung KM. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical Review Letters*. 1991;67(17):2295-8.
- [11] Mayoral R, Requena J, Moya JS, Lopez C, Cintas A, Miguez H, et al. 3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv Mater*. 1997;9(3):257-60.
- [12] Miguez H, Meseguer F, Lopez C, Mifsud A, Moya JS, Vazquez L. Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres. *Langmuir*. 1997;13(23):6009-11.
- [13] Im SH, Lim YT, Suh DJ, Park OO. 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(19):1367-9.

- [14] Im SH, Kim MH, Park OO. Thickness control of colloidal crystals with a substrate dipped at a tilted angle into a colloidal suspension. *Chem Mat.* 2003 ;15(9):1797-802.
- [15] Gu ZZ, Fujishima A, Sato O. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. *Chem Mat.* 2002;14(2):760-5.
- [16] Gates B, Qin D, Xia YN. Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas. *Adv Mater.* 1999;11(6):466-9.
- [17] Hamaker HC. Formation of deposition by electrophoresis. *Trans Farad Soc* 1940;36:279–83.
- [18] Deryaguin B.V., Landau L.D., A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in the solution of electrolytes, *Acta Physicochim USSR*, Volume: 14, (1941), p. 633.
- [19] Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*, (1948), Elsevier, Amsterdam.
- [20] Sarkar P, Nicholson PS. Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1996;79(8):1987-2002.
- [21] Gal D, Hodes G, Lincot D, Schock HW. Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells. *Thin Solid Films.* 2000;361:79-83.
- [22] Hedstrom J, Ohlsen H, Bodegard M, Kylner A, Stolt L, Hariskos D, et al. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance. *Conference Record of the Twenty Third Ieee Photovoltaic Specialists Conference - 1993* 1993:364-71.
- [23] Wacogne B, Roe MP, Pattinson TJ, Pannell CN. Effective piezoelectric activity of zinc oxide films grown by radio-frequency planar magnetron sputtering. *Appl Phys Lett.* 1995;67(12):1674-6.
- [24] Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics-Condensed Matter.* 2004;16(25):R829-R58.
- [25] Gruber T, Kirchner C, Waag A. MOCVD growth of ZnO on different substrate materials. *Physica Status Solidi B-Basic Research.* 2002;229(2):841-4.
- [26] Ryu YR, Zhu S, Han SW, White HW, Miceli PF, Chandrasekhar HR. ZnSe and ZnO film growth by pulsed-laser deposition. *Appl Surf Sci.* 1998;127:496-9.
- [27] Izaki M, Omi T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Appl Phys Lett.* 1996;68(17):2439-40.
- [28] Peulon S, Lincot D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or

- open-structured zinc oxide films. *Adv Mater.* 1996;8(2):166-170.
- [29] Izaki M, Omi T. Characterization of transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *J Electrochem Soc.* 1997;144(6):1949-52.
- [30] Jiang S. Effects of Electrodeposition Conditions on the Microstructures of ZnO Thin Films. *Integrated Ferroelectrics.* 2007;88(1):33-43.
- [31] Sumida T, Wada Y, Kitamura T, Yanagida S. Macroporous ZnO films electrochemically prepared by templating of opal films. *Chem Lett.* 2001;30(1):38-9.
- [32] Yan H, Yang Y, Fu Z, Yang B, Xia L, Fu S, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition. *Electrochem Commun.* 2005;7(11):1117-21.
- [33] Liu ZF, Jin ZG, Li W, Liu XX, Qiu JJ, Wu WB. Preparation of porous Zn plate crystal thin films by electrochemical deposition using PS template assistant. *Mater Lett.* 2006;60(6):810-4.
- [34] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany.* 1997;79(6):667-77.
- [35] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta.* 1997;202(1):1-8.
- [36] McMahon, T. A. and Bonner, J. T., *On Size and Life*, Scientific American Books, New York. 1983.
- [37] Ma KX, Chung TS, Good RJ. Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics.* 1998;36(13):2327-37.
- [38] Wenzel R. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry.* 1936;28(8):988-94.
- [39] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society.* 1944;40:546-51.
- [40] Patankar NA. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir.* 2003;19(4):1249-53.
- [41] Lippmann G 1875 Relations entre les phénomènes électriques et capillaires *Ann. Chim. Phys.* 5 494.
- [42] Berge B 1993 Electrocapillarite et mouillage de films isolants par l'eau *C. R. Acad. Sci. II* 317 157.
- [43] Bahadur V, Garimella S. Electrowetting-based control of droplet transition and morphology on artificially microstructured surfaces. *Langmuir.* 2008;24(15):8338-45.

- [44] Krupenkin TN, Taylor JA, Schneider TM, Yang S. From rolling ball to complete wetting: The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces. *Langmuir*. 2004 ;20(10):3824-7.
- [45] Krupenkin T, Taylor J, Kolodner P, Hodes M. Electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces. *Bell Labs Technical Journal*. 2005;10(3):161-70.
- [46] Zhu LB, Xu JW, Xiu YH, Sun YY, Hess DW, Wong CP. Electrowetting of aligned carbon nanotube films. *J Phys Chem B*. 2006;110(32):15945-50.
- [47] Li M, Zhai J, Liu H, Song YL, Jiang L, Zhu DB. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films. *J Phys Chem B*. 2003 ;107(37):9954-7.
- [48] Li Y, Cai WP, Duan GT, Cao BQ, Sun FQ, Lu F. Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method. *J Colloid Interface Sci*. 2005;287(2):634-9.
- [49] Guo M, Diao P, Cai S. Highly hydrophilic and superhydrophobic ZnO nanorod array films. *Thin Solid Films*. 2007;515(18):7162-6.
- [50] Sun RD, Nakajima A, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films. *J Phys Chem B*. 2001 ;105(10):1984-90.
- [51] Liu H, Feng L, Zhai J, Jiang L, Zhu DB. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*. 2004;20(14):5659-61.
- [52] Campbell JL, Breedon M, Latham K, Kalantar-Zadeh K. Electrowetting of superhydrophobic ZnO nanorods. *Langmuir*. 2008;24(9):5091-8.
- [53] Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007;52(1):1-61.
- [54] Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *J Am Ceram Soc*. 2001 ;84(1):33-40.
- [55] Yan H, Yang Y, Fu Z, Yang B, Xia L, Fu S, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition. *Electrochem Commun*. 2005;7(11):1117-21.
- [56] Li X, Jiang Y, Shi ZW, Xu Z. Two growth modes of metal oxide in the colloidal crystal template leading to the formation of two different macroporous materials. *Chem Mat*. 2007;19(22):5424-30.

- [57] Mahalingam T, John VS, Raja M, Su YK, Sebastian PJ. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2005 ;88(2):227-35.
- [58] Liu ZF, Jin ZG, Qiu JJ, Liu XX, Wu WB, Li W. Preparation and characteristics of ordered porous ZnO films by a electrodeposition method using PS array templates. *Semicond Sci Technol*. 2006;21(1):60-6.
- [59] Mei Y, Siu G, Fu R, Chu P, Li Z, Tang Z. Room-temperature electrosynthesized ZnO thin film with strong (0 0 2) orientation and its optical properties. *Appl Surf Sci*. 2006;252(8):2973-7.
- [60] Lin B, Fu Z, Jia Y, Liao G. Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions. *J Electrochem Soc*. 2001;148:G110.
- [61] Xu Q, Wang J. Superhydrophobic and transparent coatings based on removable polymeric spheres. *J Mater Chem*. 2009;19(5):655-60.
- [62] 黃宗煜，粗糙表面對液滴成形影響之研究，國立清華大學動力機械工程學系碩士論文 2005。
- [63] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*. 2002;18(15):5818-22.
- [64] Vallet M, Berge B, Vovelle L. Electrowetting of water and aqueous solutions on poly (ethylene terephthalate) insulating films. *Polymer*. 1996;37(12):2465-70.
- [65] Peykov V, Quinn A, Ralston J. Electrowetting: a model for contact-angle saturation. *Colloid & Polymer Science*. 2000;278(8):789-93.
- [66] Han ZJ, Tay B, Tan CM, Shakerzadeh M, Ostrikov K. Electrowetting Control of Cassie-to-Wenzel Transitions in Superhydrophobic Carbon Nanotube-Based Nanocomposites. *ACS Nano*. 2009;3(10):3031-6.