

沾筆式奈米微影進行奈米圖形化研究

學生：劉皓恆

指導教授：許鈺宗 教授

國立交通大學 奈米科技 學系（研究所）碩士班

摘 要

本研究將著重在利用沾筆式奈米微影技術進行有機分子的奈米圖形化研究。我們將以實驗研究兩種常用來和生物分子做鍵結分子，一種是含有胺基的 N-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS)，和另一種含有羧酸基(carboxyl group, -SH)的 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA)，分別研究它們在二氧化矽表面和在金表面的擴散係數和探針接觸寬度。實驗結果得知，MHA 分子再金表面的擴散非常容易，隨著相對溼度越高分子的擴散係數也越高；沉積時間越久擴散的面積也越大。AEAPTMS 分子在矽氧化層表面擴散不太容易，隨著掃描速度變快線寬有些微變窄的趨勢。利用掃描次數和設定點的控制，可以讓奈米圖案變得較明顯且完整。

Nanopatterning with Dip-Pen Nanolithography

student : H. H. Liu

Advisors : Dr. J. T. Sheu

Department (Institute) of Nanotechnology
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This thesis emphasized on the nanopatterning of organic ink using Dip-Pen Nanolithography technique. Because of their frequently use in bioconjugation, silane molecular ink, N-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS) (contain amine group) and 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA) (contain carboxyl group), were investigated for diffusion coefficients and contact widths on the surface of silicon dioxide. Based on experiments, nanopatterning capability of these two organic inks can be obtained such that applications in nanobiosensing and nanoelectronics are possible. MHA diffuse quickly on gold surface which was deposited by thermal coater with 10 nm Au/ 5nm Ti. We can well control the feature size of MHA by changing different environment relative humidity and writing speed. On the other hand, AEAPTMS is hard to diffuse on SiO₂ surface, and the line width slight decreasing with faster writing speed. By controlling the repeat times of scan and set point nanopatterns of AEAPTMS can also be produced.

誌謝

首先感謝我的老師 許鈺宗博士給我機會可以完成碩士學位，也很感謝老師在碩士生涯中給我的諄諄教誨，沒有老師一路叮嚀和指導，碩士學位不可能拿得到。

感謝實驗室所有的學長。家豪學長初次帶領我進入科學研究的生活，讓我可以對實驗產生興趣。振嘉學長在我的碩士生涯中，每凡我遇到問題時給我的幫忙。柏均學長帶著我進行我的實驗，和我並肩作戰，不時給我實驗方法的建議。

感謝實驗室所有的同學，洪銓、仁豪、宇書和威豪。這些日子裡我不是孤單作戰，而是有你們的陪伴。每當實驗有困難或是對碩士生活覺得煩悶時，你們總是會出現在我身邊幫助我、叮嚀我讓我不至懈怠而順利的度過層層的關卡。

感謝實驗室所有的學弟妹，宥任、玠澤、學宏、裕得、振庭、奕貞、昶龍、子訓、欣霖。這些日子和你們相處，總是帶給我歡樂，讓我有源源不絕的動力可以進行我的實驗。

最後要感謝我的父母親和兄長和女友，你們在我身後給我的支持，雖然是最不起眼，但也是最重要，沒有你們我也無法達到今天的成就，你們無止盡的付出是我今天能拿到學位的力量泉源，謝謝你們。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 製作奈米圖案的方法.....	1
1-2-1 Top-Down 奈米圖形化的技術.....	1
1-2-2 Bottom-Up 奈米圖形化的技術.....	4
1-2-3 介於 Top-Down 和 Bottom-Up 的方法.....	5
1-3 研究動機和研究目標.....	6
第二章 沾筆式奈米微影技術概觀.....	10
2-1 前言.....	10
2-2 傳輸機制.....	10
2-2-1 環境溼度和環境溫度.....	11
2-2-2 掃描速度和沉積時間.....	11
2-2-3 溶劑的選擇和分子本身的特性.....	12
2-3 分子墨水的發展.....	12
2-3-1 生物分子.....	12
2-3-2 有機、高分子、巨分子類.....	13
2-3-3 無機、奈米粒子、金屬類.....	13
2-4 技術的發展.....	14

2-5 相關的應用.....	15
第三章 實驗方法.....	24
3-1 實驗設備.....	24
3-2 實驗藥品.....	25
3-3 實驗流程.....	25
3-3-1 試片準備和探針的製備.....	25
3-3-2 實驗參數.....	25
3-3-3 量測實驗結果.....	27
第四章 實驗結果與討論.....	30
4-1 MHA 分子墨水特性.....	30
4-1-1 MHA 分子結構及其反應.....	30
4-1-2 環境溼度和沉積時間對分子擴散的影響.....	30
4-2 AEAPTMS 分子墨水特性.....	31
4-2-1 AEAPTMS 分子結構及其反應.....	31
4-2-2 環境溼度和掃描速度對分子擴散的影響.....	32
第五章 結論與未來展望.....	43
參考文獻.....	44

表目錄

表 1 各種 nanopatterning 分是的比較表.....	9
表 2 MHA 分子擴散實驗結果整理.....	35
表 3 AEAPTMS 分子擴散實驗結果整理.....	39



圖目錄

圖 1-1 光學微影製程流程圖，正光阻製程.....	6
圖 1-2 電子束直寫示意圖.....	7
圖 1-3 電子束與物質的交互作用.....	7
圖 1-4 Nano-Imprinting Lithography 操作流程.....	7
圖 1-5 μ CP 母模製造流程.....	8
圖 1-6 μ CP 操作流程.....	8
圖 1-7 STM 回饋控制機制.....	9
圖 2-1 分子藉由水膜傳輸至基材表面的示意圖.....	16
圖 2-2 表面粗糙度影響分子擴散的現象.....	16
圖 2-3 探針尖銳度影響接觸面積示意圖.....	16
圖 2-4 水膜厚度隨相對溼度變化的 SEM 圖.....	17
圖 2-5 點圖形分子擴散示意圖.....	17
圖 2-6 擴散係數對相對溼度做圖.....	17
圖 2-7 製作 DNA template 的流程.....	18
圖 2-8 蛋白質陣列的製作流程.....	18
圖 2-9 直接將蛋白質寫在基板上的製作流程.....	19
圖 2-10 SPR 偵測 Cowpea Mosaic Virus Capsid 病毒的結果.....	19
圖 2-11 溶膠分子墨水.....	20
圖 2-12 多針式的沾筆式微影技術.....	20
圖 2-13 利用電壓進行沾筆式奈米微影技術.....	20
圖 2-14 掃描試探針微觸印刷技術的操作流程圖.....	21
圖 2-15 掃描試探針微觸印刷術進行畫線的示意圖.....	21
圖 2-16 主動試探針示意圖.....	21
圖 2-17 利用化學分子當作蝕刻阻擋層的示意圖.....	22

圖 2-18 生物分子自我辨識能力實驗結果.....	22
圖 2-19 磁性奈米粒子遲滯曲線圖.....	22
圖 2-20 奈米粒子由 DPN 技術排列成陣列形狀的光學顯微鏡圖.....	23
圖 3-1 DPN 系統裝置圖.....	27
圖 3-2 DPN 系統的結構組成圖.....	28
圖 3-3 DPN 機台結構圖.....	28
圖 3-4 試片結構示意圖.....	29
圖 4-1 MHA 分子化學結構.....	33
圖 4-2 MHA 分子與金基材的反應.....	34
圖 4-3 MHA 分子在不同溼度下表面擴散現象的 LFM 影像.....	34
圖 4-4 接觸面積對沉積時間的關係圖.....	35
圖 4-5 MHA 擴散係數對相對溼度的關係圖.....	36
圖 4-6 MHA 分子奇特的擴散現象的 LFM 影像.....	36
圖 4-7 分子在基材表面擴散行為示意圖.....	37
圖 4-8 AEAPTMS 分子的化學結構.....	37
圖 4-9 AEAPTMS 水解與基板形成鍵結的反應.....	38
圖 4-10 AEAPTMS 在不同溼度下的擴散結果的 LFM 影像.....	38
圖 4-11 接觸線寬和掃描速度倒數的關係圖.....	39
圖 4-12 AEAPTMS 分子擴散係數和相對溼度的關係圖.....	40
圖 4-13 AEAPTMS 在不同的探針下壓力的 LFM 影像.....	40
圖 4-14 AEAPTMS 在不同的重複掃描次數的結果的 LFM 影像.....	41
圖 4-15 AEAPTMS 在不同沉積時間的擴散結果 LFM 影像.....	41
圖 4-16 MPTMS 的化學結構.....	42
圖 4-17 文獻中 MPTMS 在不同沉積時間的擴散結果 LFM 影像.....	42