

第一章 緒論

1-1 前言

隨著元件的尺寸越做越小，nanopatterning 技術的發展相形重要許多。根據 Moore's Law 的預測，每十八個月後，電晶體的數量就會多增加一倍；最小線寬為之前的 0.7 倍。因此想要在同一塊區域內把每一個電晶體做得更小數量更多，nanopatterning 的技術就受到極大的挑戰。目前在電子元件製程技術上的挑戰，就在如何準確的定義出奈米級的圖案。在生物應用方面，為了在同一塊生物晶片內能有更多的生物分子陣列，各種技術也持續的被發展中，目前最常見的是點陣機，它可以製造出點的大小，最小的在 300-400 nm 附近。以這樣的方法在一片晶片上面，點的數量並不多也不夠小且靈敏度也不高，所以一些製作奈米點陣列的方法勢必要發展，同一塊晶片上能有更多的點陣列可以減少檢體的量，例如：以往檢驗需要抽五 c.c. 的血，當生物晶片的陣列數增大後，可能只需要 1 μ l 的血量甚至更少。將生物感測元件做到奈米尺度，可以利用在奈米尺度的一些新的物理效應使得生物感測器的靈敏度提高，檢體在低濃度的情況下就可以被偵測得到，但是如何在感測元件上的特定位置放上少量的抗原在奈米圖案技術上又是一大挑戰。底下就製作奈米圖案的技術做說明。

1-2 製作奈米圖案的方法

目前在 nanopatterning 的方法上有許多，可粗分為 Top-down 和 Bottom-up 的方法。Top-down 的方式是將塊材利用各種方法定義圖案再以乾、濕式蝕刻的方式雕塑出立體的形狀，慢慢地把塊材縮小；而 Bottom-up 的方式剛好相反，它是利用化學方法，由原子、分子和小的化學分子間的作用力關係，自動地在基材表面慢慢的組成我們希望的圖案，一層一層的堆疊出奈米級結構。以下就 Top-down 和 Bottom-up 的分類分別介紹幾種現有的奈米圖形化技術。

1-2-1 Top-down 奈米圖形化的技術

光學微影技術 (Optical lithography)

光學微影技術是將曝光光源通過設計過的光罩，光罩上面即具有各種圖案可以阻擋或讓光穿透過去，隨著光阻的不同光罩的設計也有不同。光阻是由樹脂、感光劑和化學溶劑組成的，像正光阻照到光的地方化學結構會被分解，在顯影時就會被移除，負光阻剛好相反。在設計光罩時就會選擇哪些地方要透光哪些地方不透光。經由光罩的設計不同，光通過的地區也不同導致在顯影完後基材表面會有光阻的圖案再利用光阻當作阻擋層抵擋蝕刻，如圖 1-1 所示。光學微影技術主要是依循以下物理公式。

$$\text{解析度 RES} = \frac{K_1 \lambda}{NA} \quad (1)$$

$$\text{聚焦深度 DOF} = \frac{K_2 \lambda}{(NA)^2} \quad (2)$$

曝光光源的波長 λ ，數值孔徑 Number of Aperture NA

為了增加光學解析能力之方法為提高數值孔徑 NA 或使用較短之波長 λ ，然而 NA 能夠增加的量有限，光源的波長就必須一直縮短。曝光光源從以往的 G-line (436nm)、I-line (365nm) 進化到 KrF (248nm) 及 ArF (193nm) 甚至是更短的 157nm 的 F2，就已遇到光學在物理上的瓶頸，為了增加更好的解析度科學家又發明了一些方式來解決這些問題，例如：相位移光罩(phase shift mask, PSM)就是為了解決光繞設的問題。根據繞射原理，行經不同相鄰透光區之光線，其影像會因繞射效應而互相干涉，當兩個影像重疊超過一定程度時，觀察者就無法解析。偏軸照射(Off Axis Illumination, OAI)是要解決經由光罩而散射出來的光束，繞射的大角度問題。透鏡的數值孔徑必須夠大，才能充分收集這些帶有光罩圖形資料的光束，然而根據(2)式，數值孔徑增加會使聚焦深度減少，反而不利於量產。如果我們能適當地安排使入射光與光罩平面夾一角度，第零階繞射光不再成垂直入射，聚焦深度便可增加，相當於在相同的數值孔徑下提高解析度。光學鄰近修正(Optical Proximity Correction, OPC) 是為了補償曝光後圖形的失真，藉由修改光罩上的圖形，做到先補償的動作，使產生的繞射光在疊加後能得到符合實際要求的圖形與線寬。光學微影技術的優點在於可以大量且快速的製造出產品，但是即使運

用了上述的一些新技術一般認為線寬接近 65nm 附近也已是極限。要做到更小的線寬則必須利用新的技術，如 EUV、EPL 等，但是這類型的技術所需的花費太過昂貴。

電子束微影技術 E-beam lithography (EBL)

電子束微影則是利用能量為數萬電子伏特(eV)的「電子束」作為曝光源。由於電子的波長比一般光微影製程所使用的光源波長更小，因此能提供更高的解析度。EBL 由於採用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope)運作的原理，不需任何光罩就可以用來定義圖形，也就是利用電子束直接將圖形「寫」在已經塗佈過光阻的晶元上，如圖1-2所示。光學微影技術的曝光原理是利用光和光阻的交互作用；EBL也一樣，是利用電子和光阻的交互作用來曝光，EBL的光阻也一樣有分正光阻和負光阻，正光阻被電子束打到的地方會斷鍵。當高能電子束打入光阻層中時，雖然電子束是垂直打入，但是因為散射和繞射的現象產生，電子的分佈還是呈現液滴狀，如圖1-3所示[1]。當電子束的散射影響圖案本身的曝光時，稱為圖案內鄰近效應(intra-proximity effect)，而散射現象影響圖案之間的曝光時，稱為圖案間鄰近效應(inter-proximity effect)。雖然電子束微影術有許多的優點，但是上述的一些效應都會影響到線寬的大小而且製造速度較慢。不過目前這些物理現象可以藉由其他的方式克服，概括來看EBL技術對小於100nm的圖形是可以輕易的產出。

奈米壓印微影技術 Nanoimprinting lithography (NIL)

一般奈米壓印微影技術[2]是利用各種方式如聚焦離子束(Focus Ion Beam)、電子束微影技術(E-Beam Lithography)製造出具有特徵大小在奈米尺度圖案的模具並在熱塑性高分子層上面壓印，在脫模之後原本的奈米圖案就會轉換到高分子上，當然圖案是相反的，原本在模具上的突出的結構，轉換到高分子層上後就會是凹下去的圖案。接下來再以各種蝕刻方式如反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching)去蝕刻出立體的結構，如圖1-4所示[3]。奈米壓印技術可以控制模具、蝕刻阻礙層、與底材之間的壓力、溫度、與位置；在加熱超過蝕刻阻礙層的玻璃轉換溫度 (T_g) 下，造成蝕刻阻礙層的熔融與流動，

以進行壓印(Embossing)之動作，並於降溫時固化成型。操作原理類似傳統做糕餅時，利用雕刻出的木頭結構去在糕餅上壓印形狀。

1-2-2 Bottom-up 奈米圖形化的技術

微觸式印刷技術 Micro contact printing (μ CP)

藉由基板表面與高分子材料製程之印刷鑄模間的 conformal contact，接觸式印刷 (contact printing) 是一種具有高經濟效益及高效率的圖案轉製的方法。一般都是先製造出一個與所需要的圖案反相的母模具，再將 poly(dimethyl siloxane) (PDMS) 倒入母模中經 UV 照射後使其硬化，脫模後得到一個有正相圖案的彈性模具，如圖 1-5 所示[4]，之後就利用此 PDMS 模具去沾附一些化學或生物分子，再將之轉印到基材表面上得到化學或生物分子的圖案，如圖 1-6 所示[4]， μ CP 的原理就像蓋印章一樣。

優點如下所述：

- ◆ 不像矽基板為一硬且無彈性之物質，PDMS 為一彈性體(elastomer)，可以有足夠的形變，與大面積基板表面與粗糙度達微米的表面有相當好的接觸。
- ◆ 高分子的彈性特質使得 PDMS 於印刷後容易與基板分離。
- ◆ PDMS 的低介面自由能及化學鈍性的特質，縱使塑膠基板也不易與 PDMS 反應。
- ◆ 均質且透明的特性，因此可以利用 UV 光源($\geq 300\text{nm}$)來進行聚合反應產生 PDMS 鑄模。
- ◆ PDMS 亦具有耐磨，可重複使用的特性。
- ◆ 可利用表面處理來改善 PDMS 表面特性。

然而 PDMS 並非沒有缺點，例如因軟性物質具彈性的特性，在 PDMS 上的圖案受重力的影響而於印刷時產生缺陷(defect)。最小線寬的極現在將近 100nm，對奈米圖案的製造是不太夠的。

掃描式穿隧電子顯微鏡技術 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

STM 的基本操作原理是利用金屬探針針間和基材表面的穿隧電流變化來控制探針和表面的距離，STM 由一組三方向的壓電晶體控制器控制其在 XYZ 三方向的移動，Z 軸的位移就是靠穿隧電流大小(Tunneling current)的變化轉成訊號到回饋控制系統中計算，再由控制系統去下命令控制壓電晶體的 Z 軸位移，如圖 1-7 所示[5]。一般操作方式可分為定高度(Constant Height)和定電流(Constant Current)兩種模式，探針和基材表面間的穿隧電流當探針以定高度模式在掃描時，探針固定在同一高度做 XY 方向的移動，造成和表面的原子間的距離有大有小，穿隧電流又和間距有很大的相依性，故探針和基材的原子間距離只要有些微改變，穿隧電流就會有很大的變化，藉此方式可以經過計算轉換回表面的高低起伏；定電流模式剛好相反為了維持住設定值的電流強度，探針必須一高度位移的方式來做 XY 方向的掃描，藉此可得到基材的表面形貌。當探針針間與基材表面的原子距離夠近時，原子就會被探針針間吸住，再把原子拖往任何地方將一顆顆的原子慢慢排列甚至堆疊成一些分子級的圖案，但是就是在操作上的速度太慢，但是 STM 可以到原子級的高度解析度，在科學研究上有很大的幫助。



1-2-3 介於 Top-down 和 Bottom-up 的方法

沾筆式奈米微影技術 Dip Pen Nanolithography (DPN)

DPN[6]技術是一種直寫(Direct-Write)的方式，它可以直接將各種有機、無機、奈米粒子、高分子甚至是生物分子直接放到我們希望的基材表面。DPN 技術的操作方式是以原子力顯微鏡的探針當作筆，去沾附我們調製的分子墨水再書寫到特定的基材表面。而分子藉由探針和基材表面間的水膜當作媒介，分子可以藉由毛細力由探針表面被傳輸到基材表面再行擴散作用。操作原理就像以前的鋼筆，要先沾墨水才能書寫，當墨水不夠時會再去沾一次補充分子墨水。這項技術雖然製造圖案很慢，但是它對於需要精準的在基材表面定位，或是材料更換的便利性，及操作上的簡易程度，DPN 可以說是一個非常方便的工具。

1-3 研究動機和研究目標

表 1[7]是從文獻中摘錄出來的一張比較表，表中針對不同的條件對各種奈米圖形化的技術做比較，可以看出在由於上述 DPN 技術對材料的選擇性、低廉的花費、高精準度的定位能力以及操作的便利性，雖然 DPN 的產量和速度並不快，但是在從事科學研究一是上其他優點是遠大於他的缺點的，故本次實驗選用 DPN 的方法來做奈米圖形化的研究。此次實驗主要針對兩種化學分子 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA) 和 N-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS)來做奈米圖形化的研究。我們期望將各種會影響分子擴散的參數校正出來，進而可以控制該分子的擴散程度以便之後製作各種圖案。

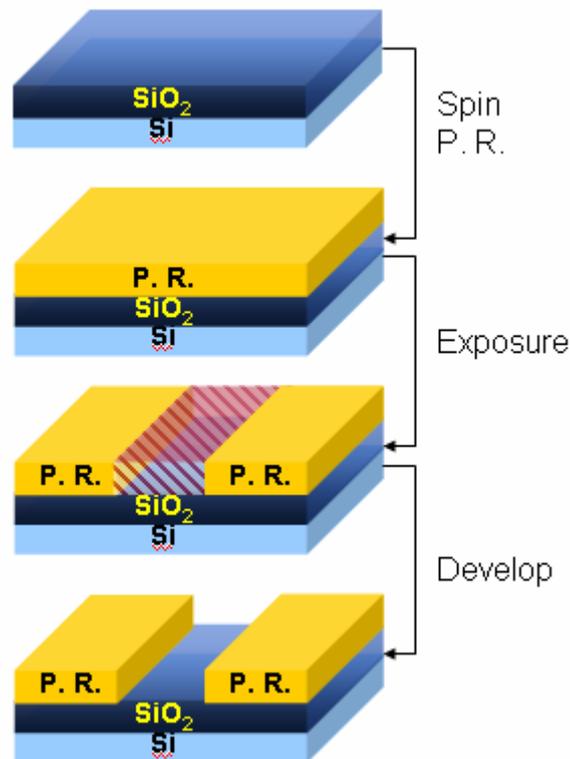


圖 1-1 光學微影製程流程圖，正光阻製程

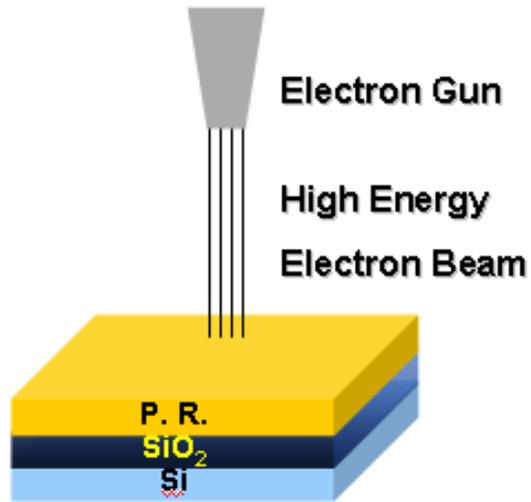


圖 1-2 電子束直寫示意簡圖

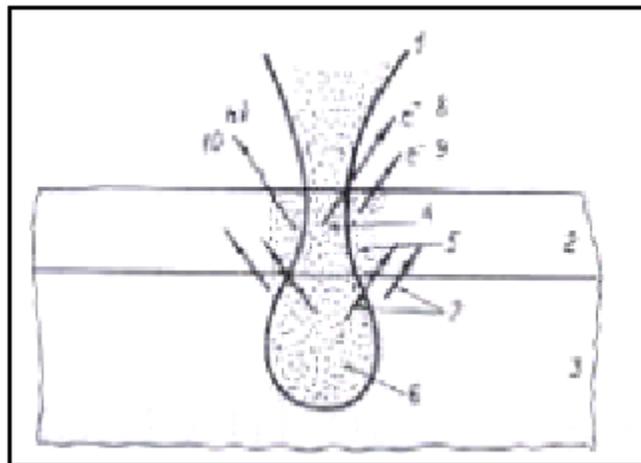


圖 1-3 電子束與物質的交互作用[1]

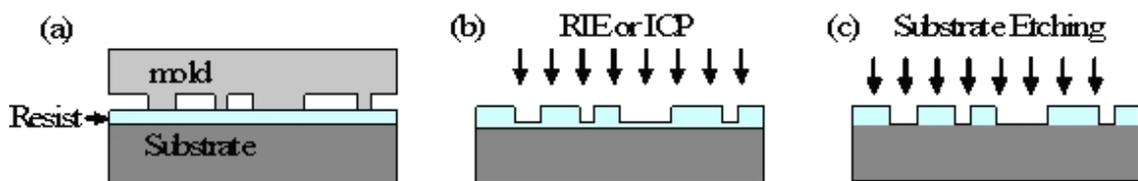


圖 1-4 Nano-Imprinting Lithography 操作流程圖[3]

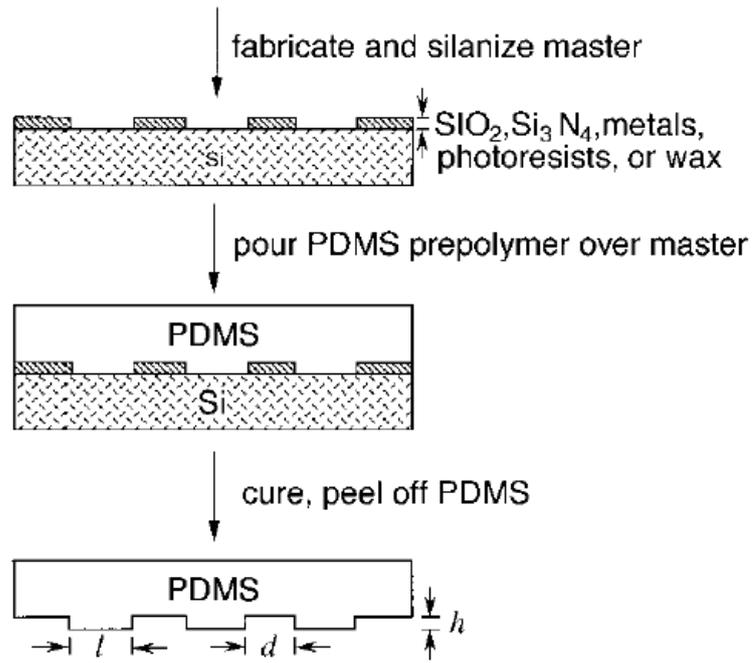


圖 1-5 μ CP 母模製造流程[4]

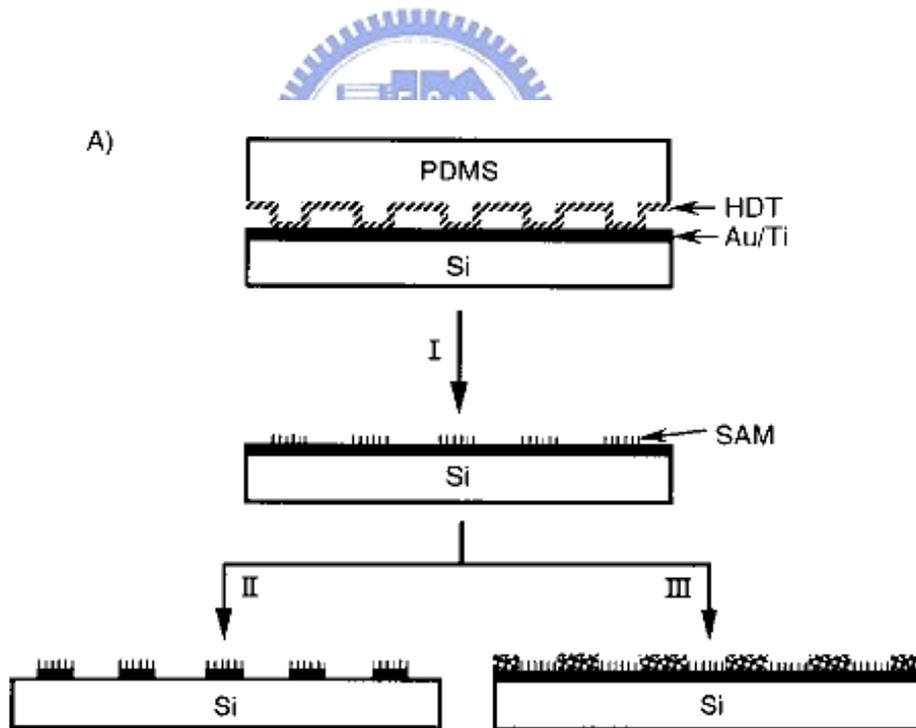


圖 1-6 μ CP 操作過程[4]

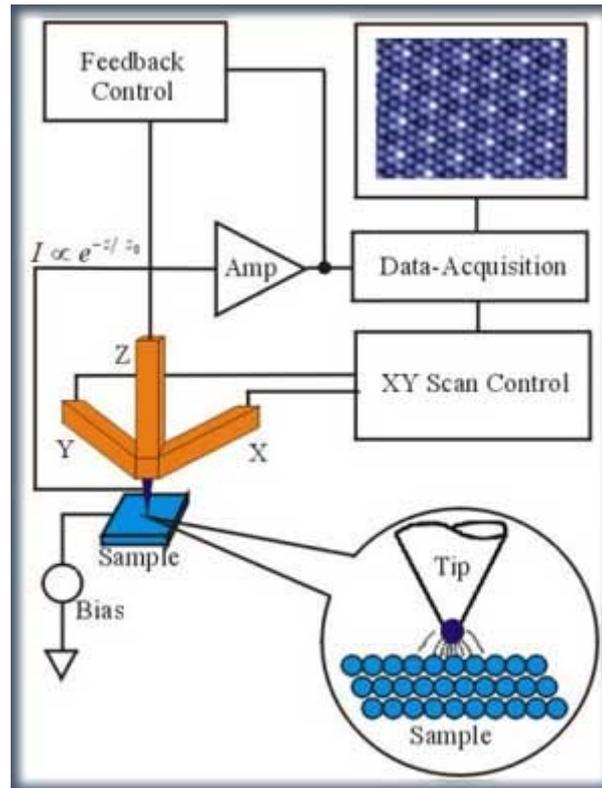


圖 1-7 STM 回饋控制機制[5]

表 1 各種 nanopatterning 方式的比較表[7]

Approach ⁺	Nanopatterning ⁺ Technique ⁺	Serial ⁺ Parallel ⁺	Material ⁺ Flexibility ⁺	Resolution ⁺	Registration ⁺ Accuracy ⁺	Speed ⁺	Cost ⁺	
							Equipment ⁺	Operating ⁺
Top down ⁺	Photolithography ⁺	Parallel ⁺	No ⁺	~65 nm ⁺	High ⁺	Very fast ⁺	\$10 M++ ⁺	high ⁺
	E-Beam Lithography (EBL) ⁺	Serial ⁺	No ⁺	~15 nm ⁺	High ⁺	Medium ⁺	\$1-\$20M ⁺	High ⁺
	Nanoimprint Lithography (NIL) ⁺	Parallel ⁺	No ⁺	~10 nm ⁺	High ⁺	Fast ⁺	\$1.6M ⁺	High (fabrication of master) ⁺
Enables both ⁺	Dip-Pen Nanolithography (DPN) ⁺	Serial ⁺	Yes ⁺	14 nm ⁺	Extremely ⁺ High ⁺	Slow ⁺	~\$180k ⁺	Low ⁺
Bottom up ⁺	Microcontact Printing (μ CP) ⁺	Parallel ⁺	Yes ⁺	~ 100 nm ⁺	Low ⁺	Fast ⁺	~\$200k ⁺	High ⁺ (mask sets) ⁺
	Scanning Tunneling Microscopy (STM) ⁺	Serial ⁺	Limited ⁺	Atomic ⁺ /molecular ⁺	Extremely ⁺ High ⁺	Very slow ⁺	~\$200k-1M ⁺	Low ⁺

第二章 沾筆式奈米微影技術概觀

2-1 前言

DPN 的技術是在 1999 年由西北大學化學系 C. A. Mirkin 教授的團隊發展出來[6]。他們利用的是一種叫做 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA) 和一種叫做 1-octadecanethiol (ODT) 的分子在金基材的表面做奈米圖案，這兩種分子和都帶有硫醇基的官能基 (thiol group)，硫醇基和金有一配位鍵結，分子藉由這樣的鍵結得以固定在基材表面上。文中提到 DPN 的技術在解析度方面，線寬可以有 30nm 的大小，之後的研究就不往把線畫細為目標，而是轉向以發展新的分子墨水和選用不同的基材表面為目標，去做其他更進一步的研究。利用 DPN 技術製作奈米圖案的方式可以分成兩種，一種是畫上帶有官能基 (functional group) 的小分子，將之當作蝕刻阻擋層或是用來當做接另外一些化學或生物分子的模板(Template)；另一種就是直接畫上巨分子，如奈米粒子或高分子團等。也有人針對 DPN 傳輸機制去做研究並探討傳輸的物理或是化學現象。以下就上述各點分小節詳加介紹。

2-2 傳輸機制

DPN 的傳輸機制主要是如圖 2-1 所示[6]，當原子力顯微鏡的探針操作在接觸式 (Contact Mode) 的方式時探針在離基材 (substrate) 表面很近時 (大約 1-10 nm)，在狹小的間隙之間會因為環境中的水氣凝結到探針上而形成水膜 (water meniscus)，而沾附在探針上面的分子就會藉由這層水膜而傳輸至基材 (substrate) 表面，分子傳輸至表面後，會在表面以等方向性 (isotropic) 的方式擴散出去[8]。DPN 實驗中，探討分子傳輸機制是很複雜的，各式各樣的因素都會影響到分子擴散的效果。利用 DPN 方式產出的奈米圖案的線寬或大小取決於兩個方面，第一就是探針接觸到基材表面的面積，第二就是分子在表面擴散的能力，分子在表面擴散的能力取決於分子和表面的介面自由能。而探針接觸到基材的面積取決於探針針間的尖銳度和基材表面粗糙度[7]。如圖 2-2 所示[7]，

當基材表面的粗糙度越大時，探針接觸到表面的時候就會受到表面的高低起伏而有些微晃動或位移的現象，雖然因為表面不平整擴散現象受阻但是因為針會位移導致最小線寬變寬。而探針的尖銳度大小也會影響接觸面積，當尖銳度越大時，探針針尖的曲率半徑就會越小，相對地探針和水膜還有基材的交互作用就會比較大，導致探針的位移會減小，如圖 2-3 所示[7]。而影響分子擴散的因素有幾個，環境溼度和溫度、探針在掃描時的速度 (scan speed)也就是探針的移動速度或是探針停留的時間 (dwell time)[9]，還有溶劑的選擇和分子本身的特性，以下就每一項參數進行討論。

2-2-1 環境溼度 (Relative Humidity)和環境溫度 (Temperature)

環境溼度越高，會導致吸附在探針和基材之間的水膜變厚，如圖 2-4 所示[10]，探針和基材接觸面積就會變大，導致線寬變寬。從過去的實驗結果[11]不同分子對水的溶解度不同會導致傳輸速度變慢，以 ODT 和 MHA 來說，ODT 的擴散會隨相對溼度越高而變慢；而 MHA 剛好相反，會隨溼度越高擴散越快。但是根據熱力學公式，溫度越高會導致分子的溶解度升高，故在溫度升高時兩種分子對水的溶解度也都提高，擴散也都變快。

$$S(T) = S(T_m) \exp \left[\frac{-\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (3)$$

$S(T)$ 和 $S(T_m)$ 是分子墨水在融點和任意溫度時的平衡溶解度， ΔH_f 是分子墨水的融化焓， R 是氣體常數

2-2-2 掃描速度(Scan speed) 和 沉積時間(dwell time)

最小線寬的大小如同上述所提及的，分子在表面的擴散能力決定了最小線寬。在操作時，調整掃描速度和沉積時間都會影響分子的擴散。文獻中[9]提到分子在做線的圖案和做點的圖案，得到的擴散係數會不一樣，線的圖形的擴散會比較快，原因是在做點的圖案時，探針是保持不動停在基材表面上，一開始當分子傳輸到基材表面後，最早傳輸到表面去的分子已經擴散開來在基材表面形成單分子層，當第二層分子要擴散下

去時要經過的是分子自己本身而不是接觸到基材表面，導致分子擴散速率變慢一些，如圖 2-5 所示[8]。而以劃線的圖案來看，探針以不同的速度在基材表面上做掃描，分子每次接觸到的都是基材表面，得到的擴散係數就會比畫點的圖案來得快。另一方面來看，分子傳輸也是靠探針和基材間的水膜做傳輸，水膜的形成和時間是有關係的，當時間太短時，水膜會來不及完整的形成導致傳輸效果不佳[12]。當探針掃描的速度越快的時候，分子的擴散時間就越短，線寬會越窄；探針停留的時間越短的時候分子擴散的時間也會越短，點的面積也越小。

2-2-3 溶劑的選擇和分子本身的特性

選用對的溶劑可以幫助分子傳輸，提升分子的擴散速率。當然，相反的事情選錯了反而會阻礙分子的傳輸和擴散。例如圖 2-6[13]所示，MHA 分子溶解於不同碳鏈長度的醇類溶劑中，可以發現當溶解於正辛醇 (1-octanol) 中的 MHA 分子可以得到較高的擴散係數，擴散的結構也比較完整。選對適當的溶劑也可以幫助分子在探針表面的濕潤 (wettability) 程度提高。而分子本身的特性就取決於對溶劑的溶解度、對基材表面和探針表面作用力強弱、



2-3 分子墨水的發展

自 1999 年後，開始有帶疏醇基的分子被畫在金的表面上，那時候最小線寬就已經可以做到 30nm[6]，以下將分子墨水粗分為三類詳加討論，第一類是生物類分子墨水，第二類是有機、高分子、巨分子類，第三類是無機、奈米粒子、及金屬類。

2-3-1 生物類分子

在生物分子方面，剛開始大家都是以最常見的分分子如蛋白質或 DNA 在做文章，有的是將一些具有官能基的小分子在基材上畫一些奈米圖案當做模板，經過阻隔(blocking)的程序後再將基材進入可以和該官能基產生反應的蛋白質或是 DNA 溶液中進行反應，一段時間後再取出，經過清洗後可以得到蛋白質或是 DNA 的奈米圖案，如圖 2-7，2-8

所示[14, 15]。或者是直接將蛋白質或是 DNA 的分子畫在基板上做圖案，方法是將基材表面做化學修飾後再利用蛋白質或是 DNA 和修飾過後的基板行交互作用或產生鍵結如圖 2-9 所示[16]。在 DNA 和蛋白質被大量研究後，又有人將病毒當作墨水畫在基板上[17]，他們將一種叫做 Cowpea Mosaic Virus Capsid 的病毒修飾上硫醇基並利用化學吸附的方式吸附在利用 DPN 製造出的具有 Maleimide 取代基的分子陣列上，隨後以 SPR 測試，當通入該病毒時，病毒就會吸附在分子陣列上導致 SPR 可以偵測得到，之後再通入緩衝液(Buffer solution)，將病毒移走 SPR 的訊號消失，如圖 2-10 所示[17]。上述的方式可以用在生醫感測方面，而大部分的 DPN 研究也都是以有交互作用的分子為主軸，例如：抗原抗體對、DNA 的雙股螺旋結構等。

2-3-2 有機、高分子、巨分子類

有機類的分子墨水中最早被使用的就是 MHA 和 ODT 兩種分子。其實，幾乎所有有機的分子都是被拿來當做修飾或表面改質用的，除非分子本身就具有結構或特殊性質，最常被使用的就是高分子了，相關研究包括有將高分子單體畫在基材上再浸到溶液中進行聚合反應的方式[18]，或是誘發自由基連鎖反應聚合單體[19]，又或者是以照光方式聚合單體[20]，甚至直接將線狀且帶有電荷的高分子畫在帶相反電荷的基材表面[21]。在高分子方面最後可以控制單晶的成長[22]。還有很多諸如會發光的分子(Rhodamine)[23]，樹枝狀的分子(dendrimer)[24]，帶有不同官能基的矽烷(Alkylsilane)分子[25]都在 DPN 研究的範疇中。

2-3-3 無機、奈米粒子及金屬類

這一類的分子墨水比較多的研究是金屬鹽類的墨水，將金屬鹽類的墨水畫在基材表面，藉由不同的方式將之還原成金屬[26]，在這之後 Mirkin 等人又做出了金屬合金的結構。而也有不少團隊將基材做化學修飾後，吸附奈米粒子，例如：帶正電的 polystyrene 奈米球與帶負電的 MHA 以靜電力吸附[27]、金奈米粒子[28]、磁性奈米粒子[29]。無機方面，有團隊利用溶膠(Sol-Gel)的前趨物(Precursor)當墨水畫在二氧化矽的表面，當分

子畫上去後再以高溫加熱將溶劑或混和的高分子趕跑，留下的就是金屬的固態結構，像氧化鋁，如圖 2-11 所示[30]。

2-4 技術的發展

剛開始 DPN 的操作模式先前有提過在此不多做贅述。隨著時間的演進，技術也一直在更新，在 2001 年 Mirkin 團隊他們將一次只能寫一組圖案的缺點做改善，將試片的載台調整一個角度如圖 2-12，並且使用具有八支懸臂的探針，一次就可以同時畫八組圖案[31]。在 2002 年時 Mirkin 團隊又發現將電壓加在探針針尖和基材上可以造成一個電場，如圖 2-13，探針和基材就好像電池的兩極，當分子由探針上傳輸到基材表面後會在基材表面有一氧化還原的反應，這樣的技術他們稱為 Electron Chemical DPN(E-DPN)[32]，這樣的技術又為 DPN 開啟了另一條路徑。2002 年時 M. O. Stone 教授等人又發現 DPN 可以操作在 Tapping-Mode 的環境下[33]，這樣的操作方式就不會像以往操作在 Contact-Mode 的環境下一樣會破壞探針掃過的區域。在操作做時不論是畫圖案或是掃描讀取影像都必須加大 Driving Amplitude，因為加大它會導致探針在表面的停留的時間加長，會幫助分子傳輸；也因為分子在傳輸後會吸附一些殘留的水和分子本身在探針上，在讀取畫面時必須加大 Driving Amplitude 才可以克服掉這些多餘的重量。在 Tapping Mode 之後，Mirkin 團隊又再次發展出新的 DPN 技術叫做掃描式探針接觸印刷 Scanning Probe Contact Printing(SP-CP)[34]，這個構想原是來自於微觸印刷(μ CP) [4]，他們將原本的探針改質，先處理成一層具有彈性的 PDMS 的材料，如圖 2-14 所示，再利用這個新的探針去沾分子墨水，由於 PDMS 的關係探針的針尖並不是那麼的尖銳，故這時他們得到的圖形就是一個圓，像蓋印章一樣，當要得到線的結構時，畫出來的圖案並不像之前談到的是連續的一條線，而是由一個個點組成的一條線，如圖 2-15 所示。這項技術結合了 μ CP 和 DPN 的優點，自 2003 年發展出 Scanning Probe Contact Printing 的技術後最小的點可以做到少於 500nm，在 2004 年 R. Eby 教授又將這項技術做突破，他改進了 PDMS 層的包覆技術，線寬可以畫到少於 100nm 以下。Multi-Pen 的技術從 2001 年後又再度被改進，以往的方式是利用壓電晶體去控制探針的位移，且一次畫圖案就同

時要畫很多組，想用多針式的探針只畫一組就必須使用可以調整角度的試片載台。2004年後 Mirkin 教授團隊使用熱去驅動獨立的探針，探針可以在 Z 軸方向做上下的擺動 [35]，稱之為主動式探針(Active Pen)，如圖 2-16 所示，與之前的多針式探針比起來，之前的就叫做被動式探針(Passive Pen)。主動式探針可以控制每一支針的活動，主要的功用是在同一支探針上面沾附上不同的分子墨水在同一塊基板上做畫圖的動作或是做掃描影像用。

2-5 相關的應用

將不同特性的分子墨水選擇性的畫在特定的區域或是建造出不同的圖案，如陣列、線、或是立體結構，是 DPN 在應用方面可以發揮的地方。一般應用可以分成製程方面應用、光子晶體應用、電子元件、分子電子研究和生醫感測幾個方面。將 MHA 分子用來當做微影製程中的 hardmask 阻擋層，如圖 2-17 所示，該層分子可以抵擋得住濕式蝕刻，所以沒有該分子層擋住的地方會被蝕刻液沿著晶相蝕刻下去產生立體結構 [36]。產生奈米尺寸的立體結構後(奈米線、奈米點)，可以利用其做不同的應用，例如：把奈米線當作電子在元件間或是源極和汲極間的傳遞通道，可以應用在感測器(sensor)上。在生物方面的應用，在同一基材上放上可以偵測疾病或病毒的抗體或者是 DNA 的其中一股，之後就可以將之用在疾病檢測上。這種方法可以利用前述提到的主動式探針在一片晶片上同時放上多種不同的生物分子同時偵測多種疾病。如圖 2-18 所示，將不同的抗原放在基材上，利用分子辨識的特性，特定的抗體會去辨識特定的抗原，故可以清楚的看到人類的抗體不會去辨識馬匹的抗體 [37]。此外在電子或分子電子研究方面，將磁性粒子在基板上做成陣列，利用磁性粒子的遲滯特性 [29]，如圖 2-19 所示 [29]，利用 DPN 可以製造出高密度的陣列的特性，將來將之做成記憶體，在奈米間隙(nano gap)兩端的金電極放上一些化學分子或生物分子，可以和已經修飾過的金奈米粒子做結合，量測其電性做分子電子研究；甚至是直接在兩端電極上放上一個長鏈分子量測。另外將修飾過帶正電的 polystyrene 分子在 MHA 的基板上以陣列的方式排列 [27]，可以製造出光子晶體的結構控制光的走向，如圖 2-20 所示 [27]。

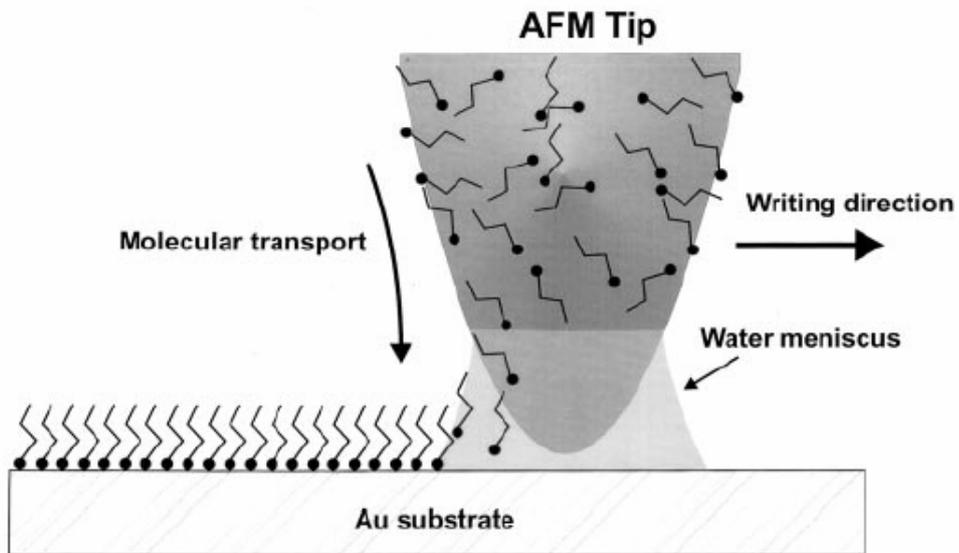


圖 2-1 分子藉由水膜傳輸至基材表面的示意圖[6]

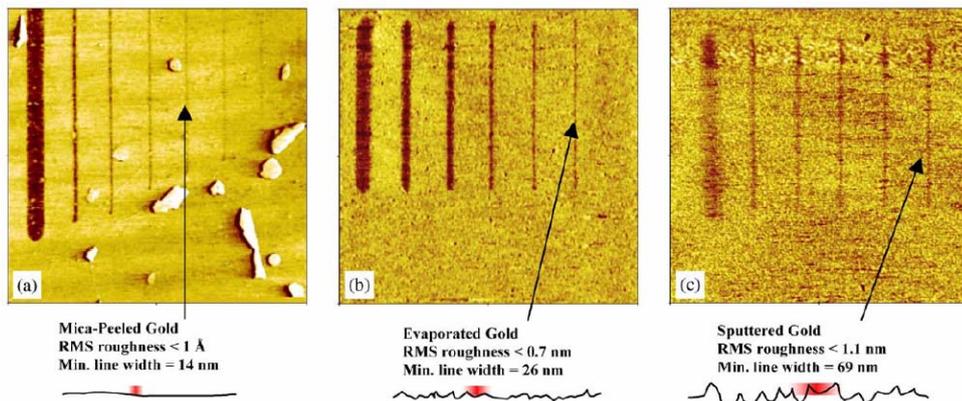


圖 2-2 表面粗糙度影響分子擴散的現象[7]

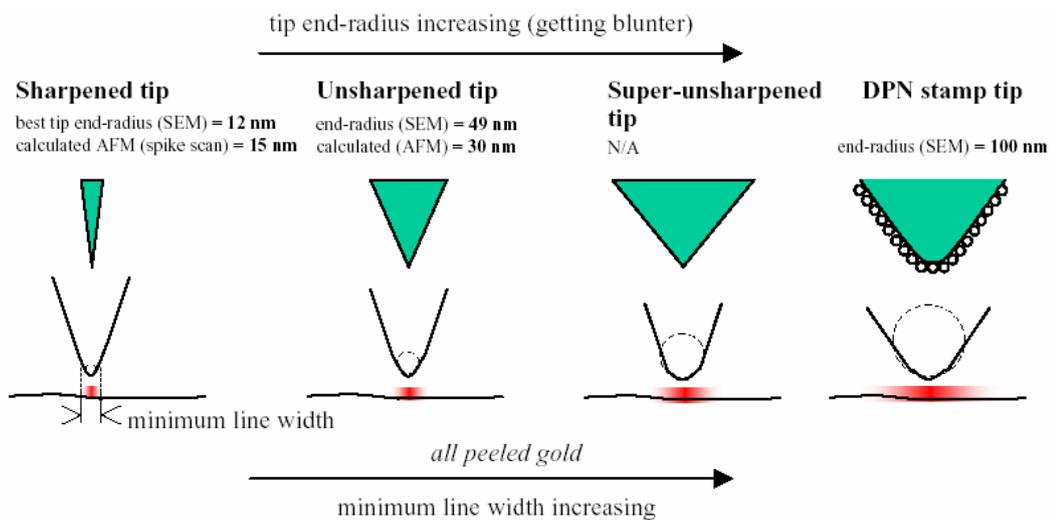


圖 2-3 探針尖銳度影響接觸面積示意圖[7]

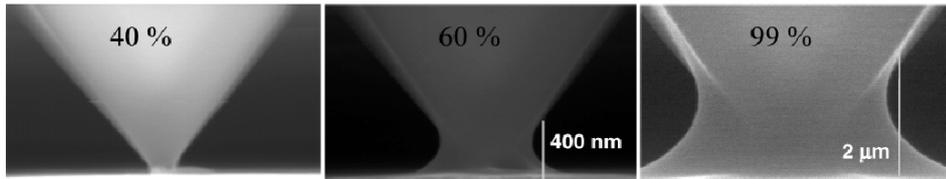


圖 2-4 水膜厚度隨相對溼度變化的 SEM 圖[10]

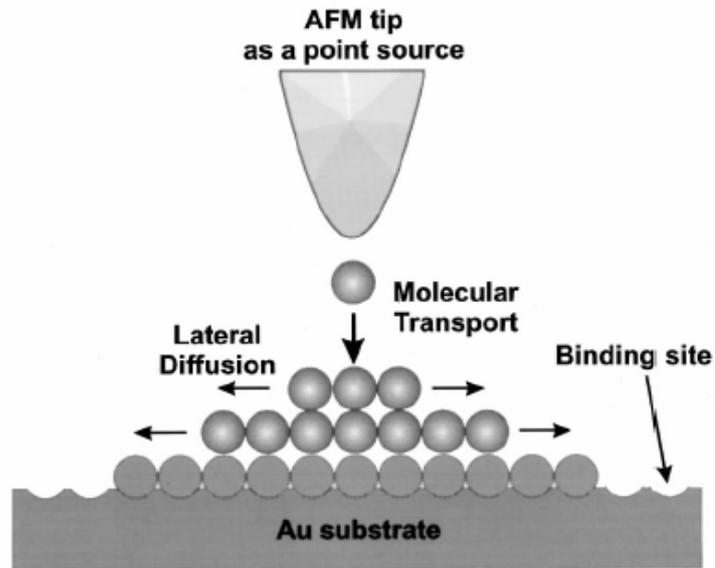


圖 2-5 點圖形分子擴散示意圖[8]

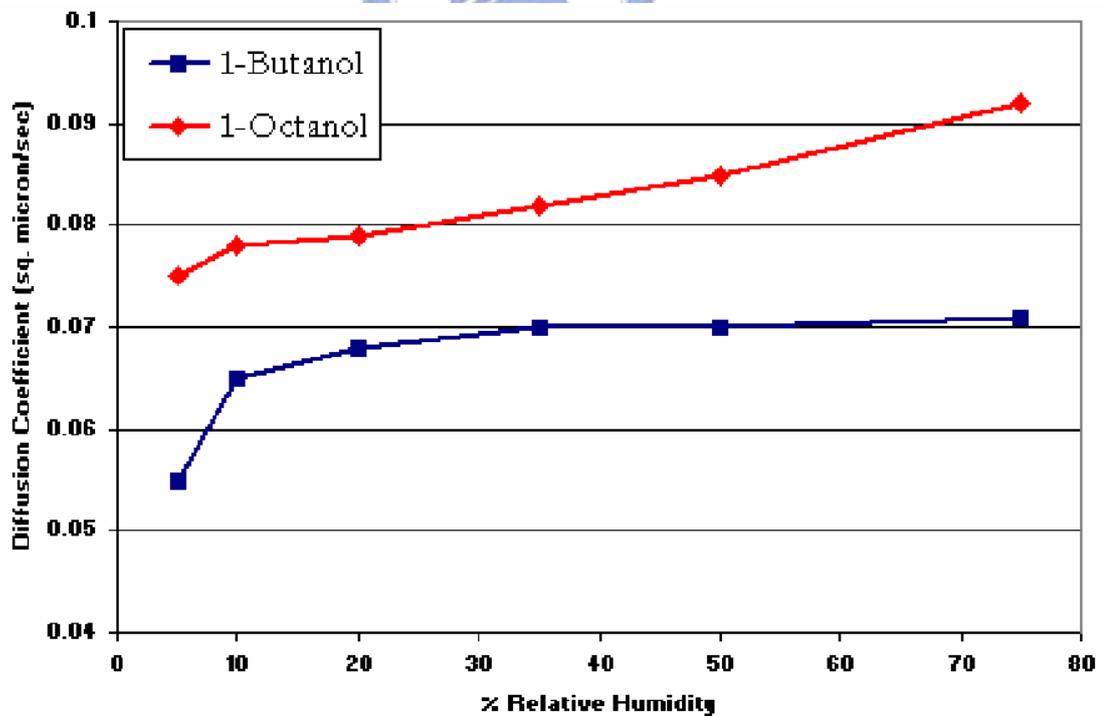


圖 2-6 擴散係數對相對溼度做圖 [13]

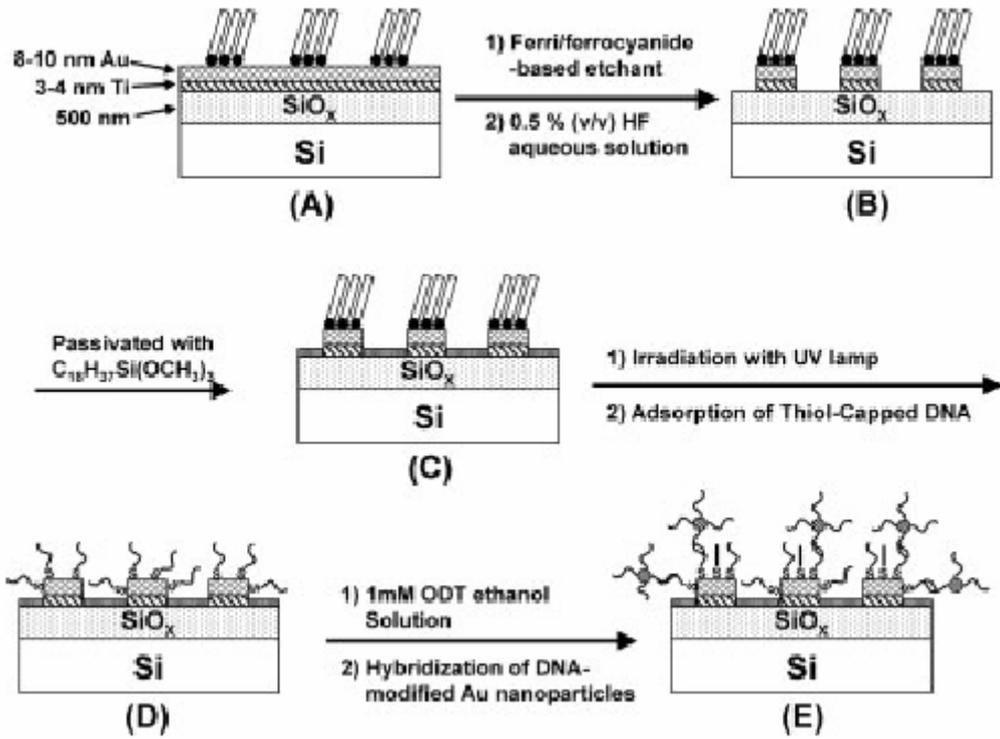


圖 2-7 製作 DNA template 的流程[14]

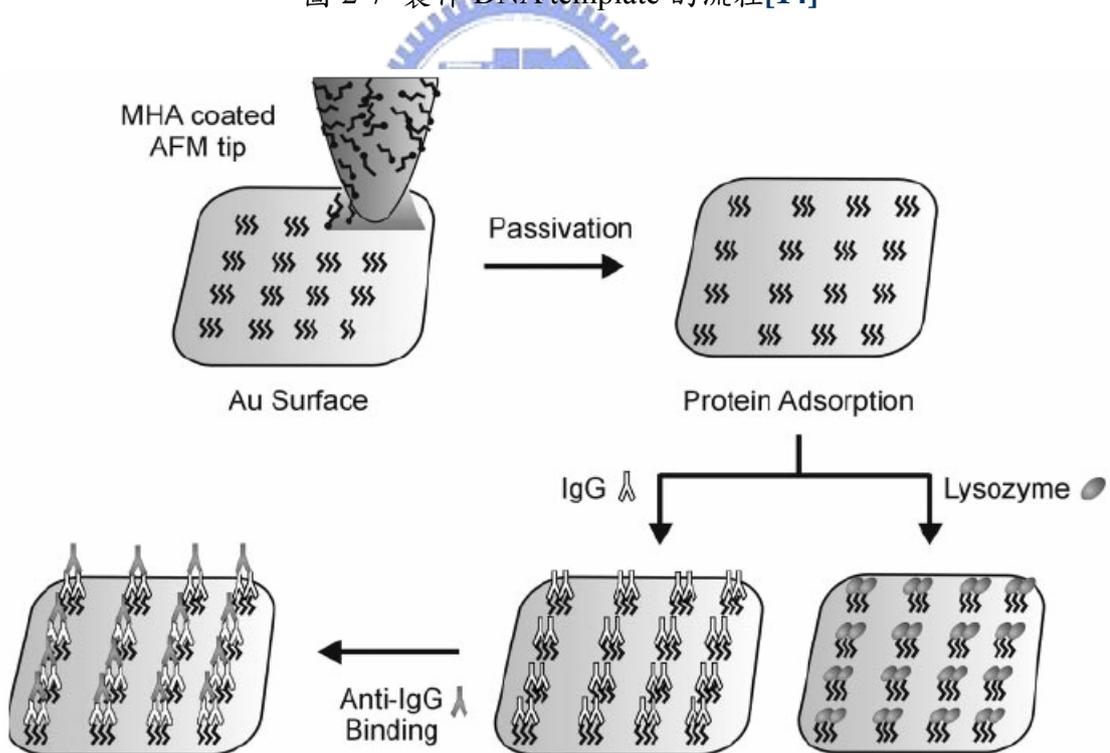


圖 2-8 蛋白質陣列的製作流程[15]

Scheme 1. (A) Tip Modification Scheme; (B) Protein Patterning Schemes

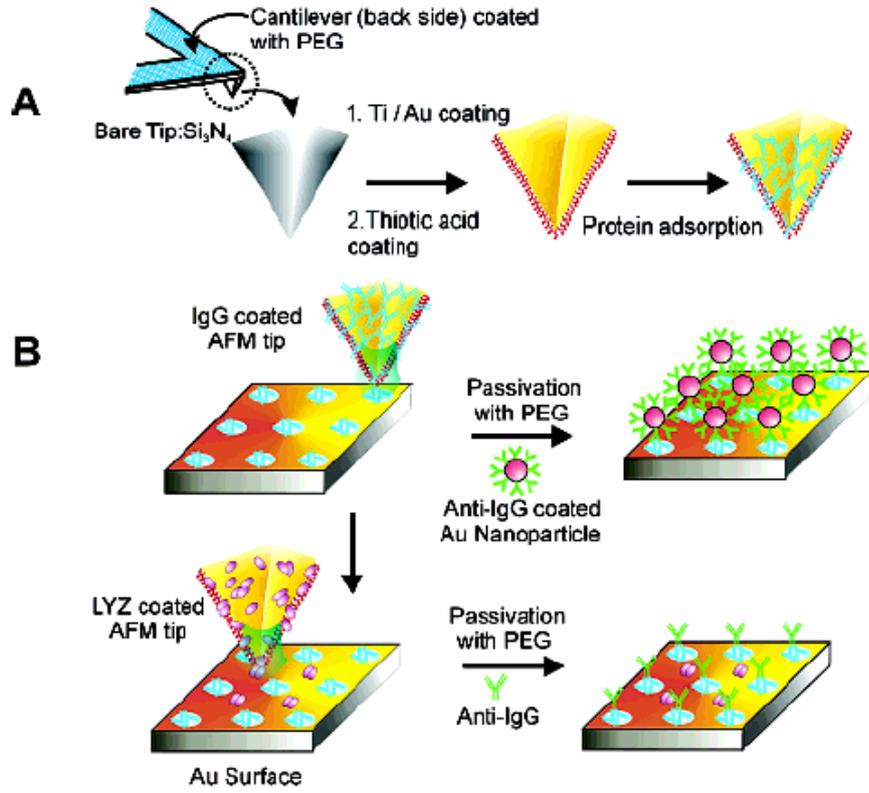


圖 2-9 直接將蛋白質寫在基板上的製作流程[16]

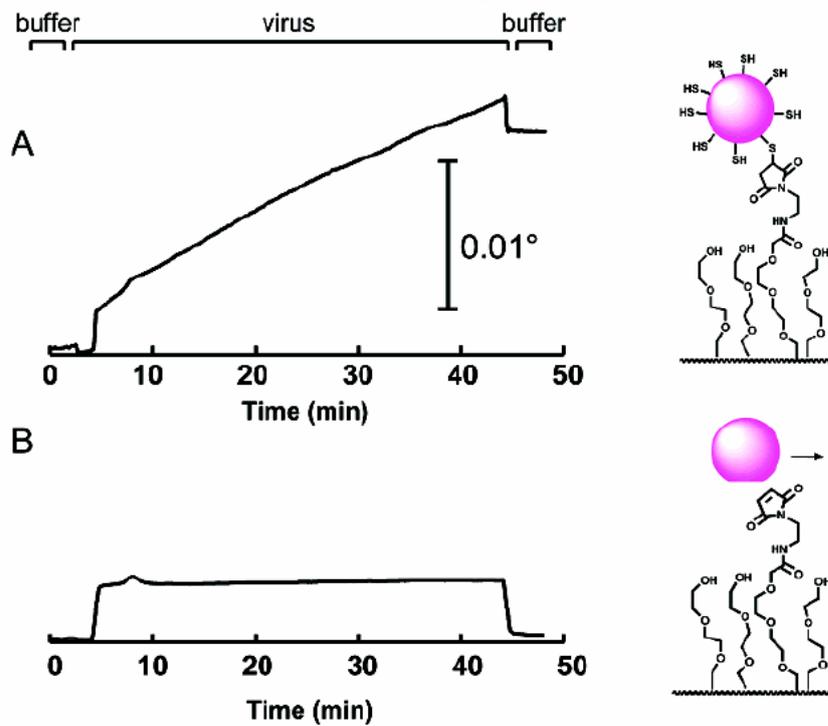


圖 2-10 SPR 偵測 Cowpea Mosaic Virus Capsid 病毒的結果[17]

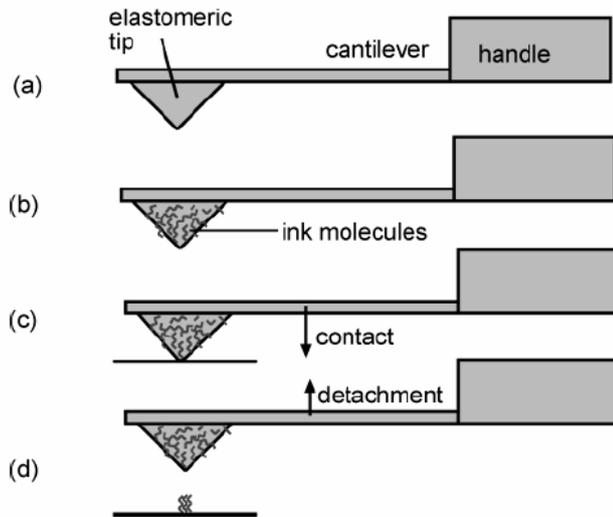


圖 2-14 掃描試探針微觸印刷術的操作流程圖[34]

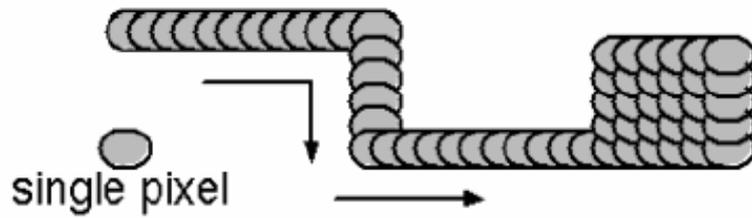


圖 2-15 掃描試探針微觸印刷術的畫線的示意圖[34]

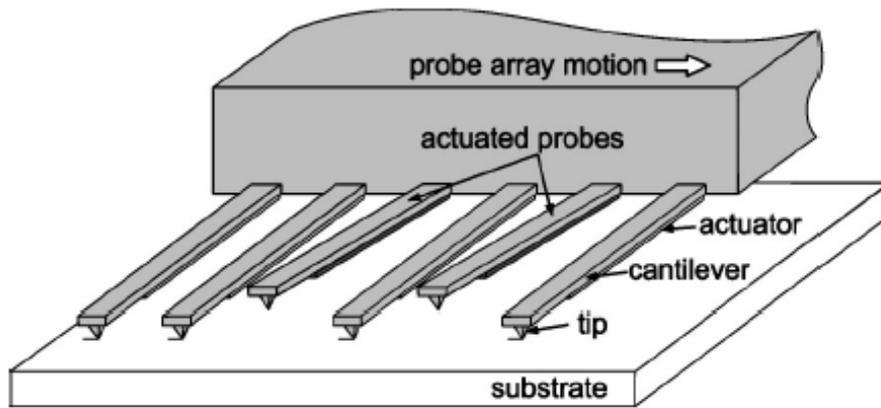


圖 2-16 主動式探針示意圖[35]

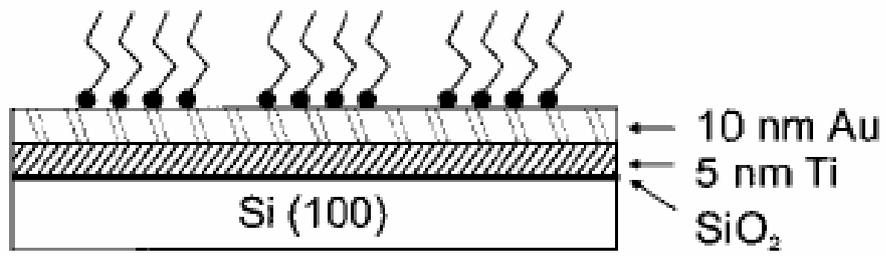


圖 2-17 利用化學分子當作蝕刻阻擋層[36]

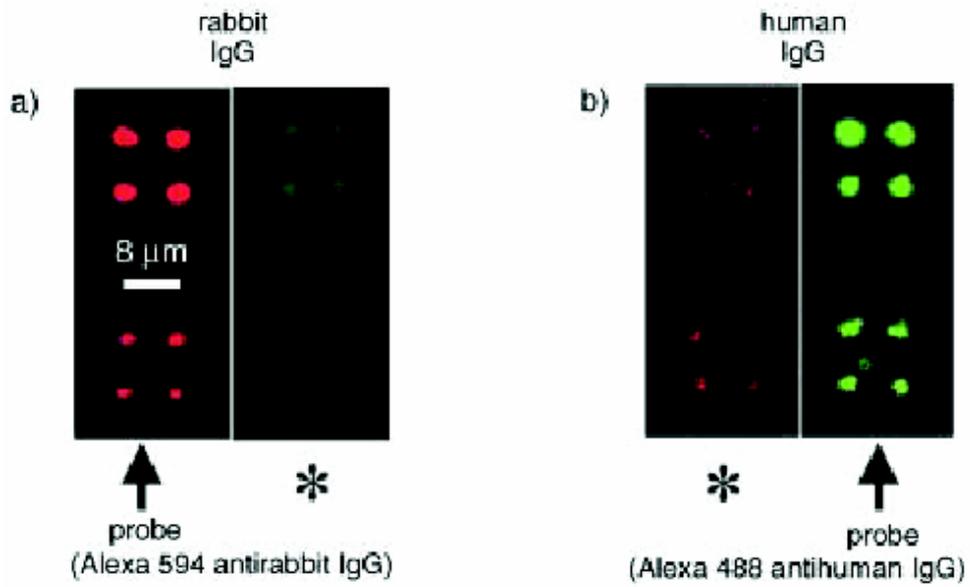


圖 2-18 生物分子自我辨識能力實驗結果[37]

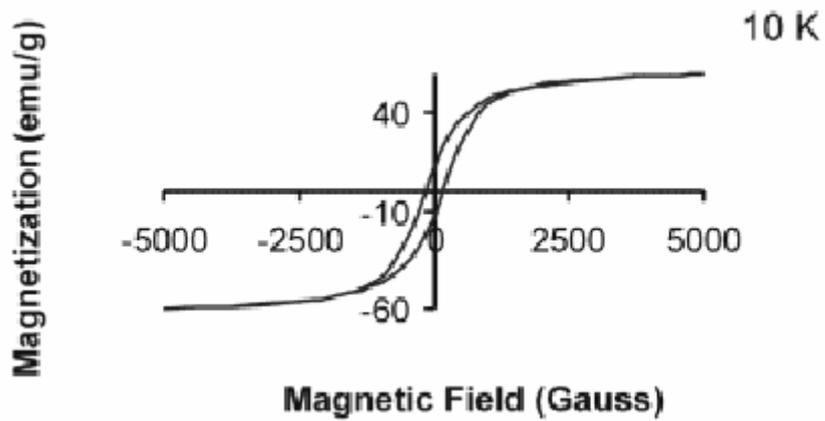


圖 2-19 磁性奈米粒子遲滯曲線圖[29]

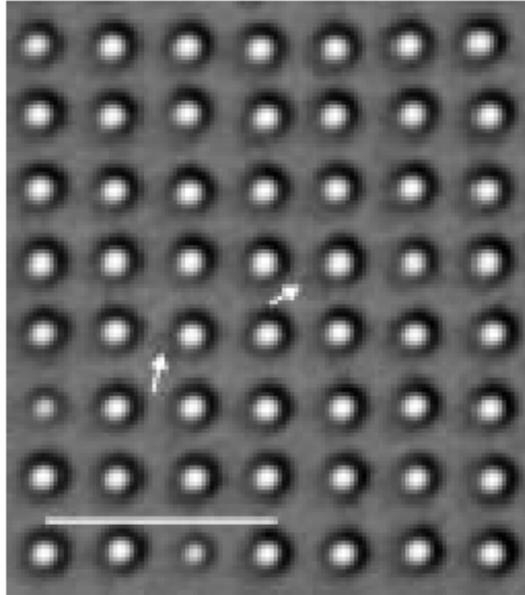


圖 2-20 奈米粒子由 DPN 技術排列成陣列形狀的光學顯微鏡圖[27]



第三章 實驗方法

3-1 實驗設備

本次實驗所使用的機台是向美國 NanoInk 公司採買的 Nscriptor DPN System。Nscriptor DPN System 主要可分成三個結構，第一個是人機介面的 Master Computer，第二個是控制 DPN 機台的 Lithography Controller，第三個就是 DPN 機台本身，如圖 3-1 所示。各結構之間互相關聯性如圖 3-2 所示[36]，圖中 Master Computer 就是所謂的人機介面。使用者可以利用 Master Computer 裡的程式(InkCAD)去下達指令給 Lithography Controller，再由 Lithography Controller 去操縱 DPN 機台任何動作，包括偏壓(Bias)的給予、試片載台的移動、掃描器頭(Scanner Head)的控制、Z 軸的位移等。使用者可以在 Master Computer 監看 DPN 機台的作動情況，同時也可以馬上修改設定值及其他參數。DPN 機台是一台 AFM (Pacific Nanotechnology, Nano-R)，如圖 3-3 所示。

InkCAD 程式除了控制 DPN 機台的程式之外，還結合了圖案設計及定位對準的功能。我們可以在它的設計面板上設計出想要的圖案，並給予不同圖案不同的設定值，包括沉積時間和掃描速度還有電壓的給予，以符合實驗的需求。而精準定位的功能則包括了層對層(layer to layer alignment)的圖形位移修正，也就是當探針先畫了一些圖案後，再將試片抽出做處理，再次放回去時即使試片位置已不在原位，InkCAD 的準確定位功能還是有辦法利用預先做好的對準記號(alignment mark)將試片轉回原來的位置，誤差值在 50nm 以內；此外還有探針對探針(tip to tip alignment)的距離校正，這種的校正應用在多針式探針(multipen)和主動式探針(active pen)中，首先是先計算出每一支針與針的精確距離，利用此針距在畫圖時就可以組合兩支鄰近的針一起使用。例如：使用第一支針畫一個 X 的左半邊，第二支針畫 X 的右半邊，而兩組圖案位置的偏差也在 50nm 以內，甚至可以利用任何一支針當作掃描圖形用。

另外，DPN 機台放在一個可以控制溫、溼度的箱子中，名稱叫做 E-Chamber。E-Chamber 是一個透明的壓克力箱，內置有一風扇、一個溫度感測器和一個溼度感測器。

E-Chamber 的溫度控制範圍從 18 °C 到 40 °C \pm 0.2 °C，溼度控制範圍從 5%到 75% \pm 0.5%，當使用者設定所需的溫度和溼度後，兩個感測器就會去偵測目前 Chamber 內的環境溼度和溫度，如果不是符合設定值，風扇和氮氣開關就會啟動調節溫、溼度以保持 Chamber 內的環境穩定度。E-Chamber 是由獨立的溫、溼度控制器控制，而在 Master Computer 中也有一套程式可以控制溫、溼度控制器。

3-2 實驗藥品

16-mercaptohexadecanoic acid (MHA)	(Aldrich)
N-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS)	(Merck)
1-octanol	(Tedia)

3-3 實驗流程

3-3-1 試片準備和探針的製備



矽基Si(100) 晶片，經過RCA製程清潔過後送入爐管長 10 nm熱氧化層後備用。上述製備完的熱氧化層試片再利用Thermo Coater成長金/鈦 (Au/Ti)金屬層，分別是成長金 10 nm，成長鈦 5 nm，如圖 3-4 所示。本次實驗使用的探針有兩種，一種是外覆導電金屬的PtIr探針，主要是用來沾附AEAPTMS分子墨水；另一種是Si₃N₄探針，主要是用來沾附MHA分子墨水。

PtIr探針的製備是先配製AEAPTMS分子墨水，將 20 μ l的AEAPTMS加入 40ml的去離子水中，配製成濃度為 2.2 mM，再將PtIr探針浸泡入約 1 分鐘後取出，靜置，等吸附在探針表面的水蒸發。Si₃N₄探針的製備是先配製MHA分子墨水，將 3.17 mg的MHA粉末加入 1ml的 1-octanol中，加熱且激烈攪拌使其溶解加速。將Si₃N₄的探針浸入約 1 分鐘後取出，靜置，等吸附在探針表面的溶劑蒸發。

3-3-2 實驗參數

本次實驗主要針對文獻中提及影響分子墨水擴散的參數進行實驗，一一釐清各參數對分子擴散的影響程度多寡。MHA 分子的實驗以畫點的圖案為主，AEAPTMS 則有畫點和線的圖案。

MHA 分子

溼度與沉積時間關係

主要針對不同的溼度去探討溼度對分子擴散的影響程度，分別是 60%、45%、30% 和 15%，改變九個不同的沉積時間去製作奈米圖案。MHA 的實驗都保持溫度在 25.4 °C 的環境。

AEAPTMS 分子

溼度和掃描速度的關係

在不同的溼度下(60%、50%、40%、30%)，改變三個不同的掃描速度。



沉積時間對分子擴散的影響

在固定 35% 的溼度下，分成兩組分別在兩個不同的時間區間內改變九個不同的沉積時間。

設定點對分子擴散的影響

在固定溼度的情況下，改變不同的設定點

掃描次數對圖形完整性的影響

在固定溼度固定設定點的條件下，改變掃描次數

3-3-3 量測實驗結果

在進行上述所有實驗後，都以同一支探針(畫圖的針)繼續掃描所畫圖形的範圍得到 LFM 的圖形，以便進行量測。量測軟體使用 DPN 系統內附的量測軟體，NanoRule 及 InkCAD™。每一張經由探針掃描出來的 LFM 圖形，都先經過水平校正過後始可量測各個奈米圖形的特徵尺寸。量測軟體針對圓形的圖形可以拉出不同大小的圓圈圈住我們畫出的圓形圖案，可以直接量測圓面積；針對線的圖案也可以拉出兩條線夾住線的兩邊，量測其線寬。因為量測時，線寬及面積都是人為目測所拉出的範圍，故實驗進行時針對每一組實驗都做五次，並去除首尾兩組量測誤差最多的數據，只取中間三組數據做圖求得各項參數，以求得較客觀之結果。

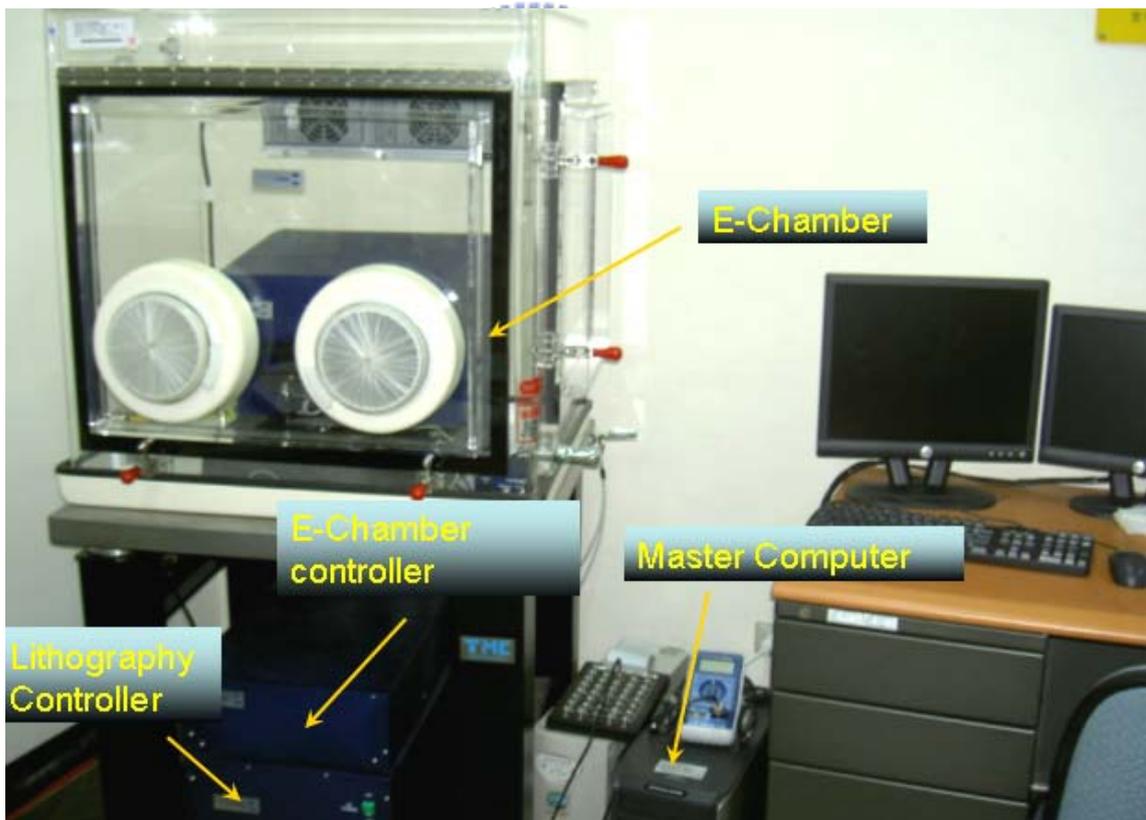


圖 3-1 DPN 系統裝置圖

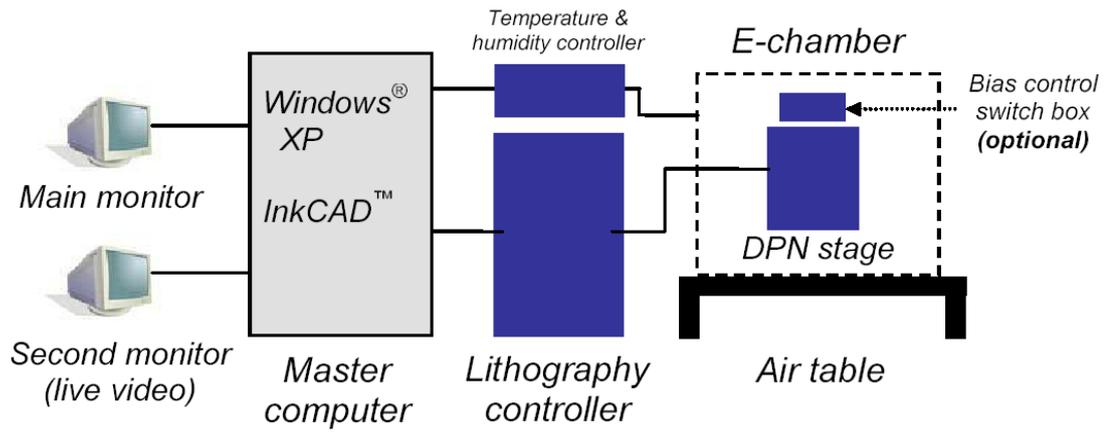


圖 3-2 DPN 系統的結構組圖



圖 3-3 DPN 機台結構圖

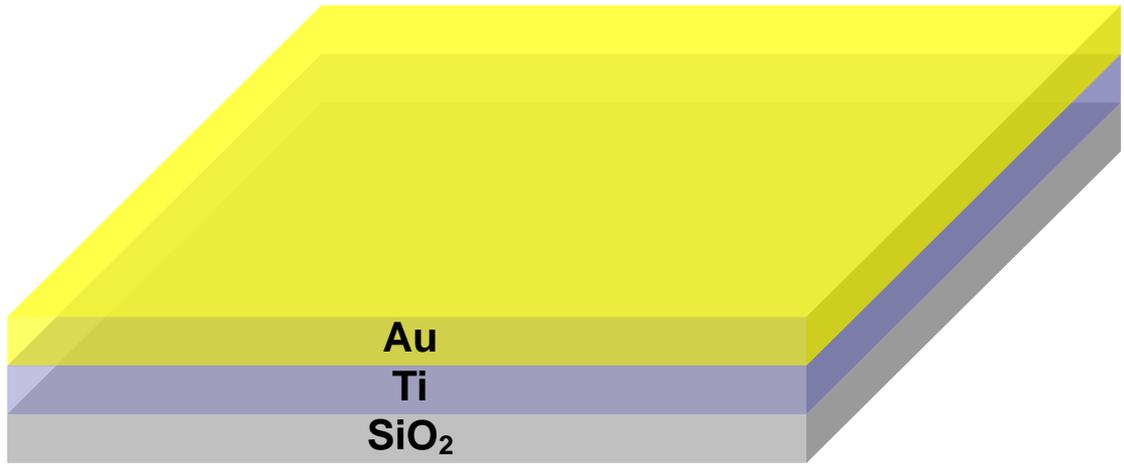


圖 3-4 試片結構示意圖



第四章 實驗結果與討論

4-1 MHA 分子墨水

4-1-1 MHA 分子結構及其反應

MHA 分子是由一個十六個碳的長碳鏈組成骨架，骨架的兩端各帶有不同的官能基，一端帶硫醇基 (thiol group, $-SH$)，一端帶羧酸基 (carboxylic acid, $-COOH$)，如圖 4-1 所示。帶硫醇基那一端會和金的表面形成共價鍵結，藉此方式 MHA 分子可以被固定在金的基材上，如圖 4-2 所示。MHA 的一端與金作用後，剩下羧酸基露在外面，在正常環境下(pH 7.0)氫會解離出去而使 MHA 帶負電，利用此官能基可以和諸多生物分子結合，例如：和蛋白質上面的一級胺形成胜肽鍵 (peptide bond) 同時也可以利用負電荷和帶正電的分子以靜電力的方式行吸附作用。例如：和帶正電的 poly (styrene)分子球互相吸附。



4-1-2 環境溼度和沉積時間對分子擴散的影響

圖 4-3 是 AFM 掃描出來的圖，圖 4-3 ABCD 都是 LFM 的圖，分別代表 MHA 分子在 60%、45%、30%、15% 四個溼度下的擴散現象，總共畫九個點，第一列三個點從左到右的參數分別是 0.2、0.4、0.8 sec，第二列從左到右分別是 2、4、8 sec，第三列從左到右分別是 12、15、20 sec。圖 4-3 A 是在溼度 60% 的情況下進行實驗的，圖 4-3 B 是 45%，圖 4-3 C 是 30%，圖 4-3 D 是 15%。圖中的比例尺是代表 $1\ \mu\text{m}$ 。我們發現在圖 4-3 C 和 D 部分，擴散時間等於 0.2 sec 時，沒有辦法看到分子擴散的現象，推測應該是幫助分子傳輸到基材表面的水膜在很短的時間內無法很穩定的形成，導致分子很難藉由水膜傳輸到基材表面，所以在圖中並無法很明顯的看到擴散的圖形。表 2 是利用軟體 InkCADTM 量測圖 4-3 裡的每一個圓的面積，依照沉積時間和相對溼度整理出來的表格。從表中可以看到隨著溼度由高到低，分子擴散的程度也隨之降低，分子的擴散係數降低。圖 4-4 是根據表 2 做出來擴散曲線特性圖，已接觸面積為縱軸，沉積時間為橫軸。圖中可

以看到分子擴散的趨勢是線性的。得到的線性方程式如下：

$$A = t \times D_1 + b1 \quad (2)$$

A代表接觸面積 (μm^2)， D_1 是圓形圖案的擴散係數 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)，t是沉積時間 (sec)，b1是極限接觸面積 (μm^2)。從方程式推出的極限接觸面積是在該條件下，可能做出的最小接觸面積。根據圖 4-4 得到的擴散係數可以再做一張圖，以擴散係數對相對溼度做圖 4-5，可以得到改變相對溼度對擴散係數的影響。圖 4-5 可以看出當相對溼度約高時MHA分子的擴散係數也會隨之增高。我們推測其原因是當溼度升高時，探針和基材間的水膜變的更厚，導致探針和基材的接觸面積變得更大，分子的傳輸變得更快。

圖 4-6 是 MHA 分子的另一個擴散現象，我們可以看到擴散圖形當中有兩個種顏色的明暗對比，比較亮的部分是站著的，比較暗的地方是躺著的。根據[11]文獻報導提出的解釋是分子傳輸到基材表面較內側的分子會是直立站著的但是剛擴散出去分子有可能是躺著的，這個現象會導致 LFM 在掃描時因為探針針尖對羧酸基和對長碳鏈的磨擦係數的不同而導致得到的影像不同，圖 4-7 是分子在基材表面行為的示意圖。

4-2 AEAPTMS 分子墨水

4-2-1 AEAPTMS 分子結構及其反應

AEAPTMS分子是矽烷類(silane)的一種。傳統的矽烷是以矽原子(Si)為中心，四周有四個氫，但類似AEAPTMS這種分子，四個氫(H)的位置都被取代掉分別是三個氫換成氧甲基(Methoxy, $-\text{OCH}_3$)，最後一個位置由一短碳鏈和一官能基取代，結構如圖 4-8 所示。AEAPTMS分子以氧甲基的一端和 SiO_2 的表面進行共價鍵結反應，反應機制如圖 4-9 所示[37]。AEAPTMS分子在溶解於水中後，有氧甲基那一端會被水解成帶氫氧基(hydroxyl group, $-\text{OH}$)。而在經過Ozone處理過後的二氧化矽基材表面也會充滿氫氧基，而氫氧基上面的孤電子對(lone pair)會去攻打在AEAPTMS分子上面的矽原子，在經過加熱脫水之後就會形成矽氧矽(Si-O-Si)的鍵結結構。

4-2-2 環境溼度和掃描速度對分子擴散的影響

圖 4-10 是在不同溼度下做實驗的結果，從上到下分別為溼度 60%、50%、40%、30%。ABCD 圖中的三條線從左到右分別是掃描速度為 0.05 $\mu\text{m/s}$ 、0.1 $\mu\text{m/s}$ 、0.2 $\mu\text{m/s}$ 。利用圖 4-10 量測出來的結果整理出表 3，不過表 3 的結果顯示並沒有一致性的結果可以解釋分子的擴散現象，唯一可以看得出來的就是降低掃描速度可以減少線寬的寬度，但是變化有大有小沒有趨勢。由表 3 整理出的數據，可以將接觸線寬對掃描速度的倒數做圖求得不同溼度下的擴散係數，如圖 4-11 所示。圖中數據的趨勢呈線性，可求得線性方程式如下：

$$W = \frac{1}{v} \times D_2 + b_2 \quad (3)$$

W 代表接觸線寬 (μm)， D_2 是線圖案的擴散係數 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)， $1/v$ 是掃描速度的倒數 ($\text{sec}/\mu\text{m}$)， b_2 是極限接觸線寬 (μm)。從方程式推出的極限接觸線寬是在該條件下，可能做出的最小接觸線寬。利用圖 4-11 求得的擴散係數和極限接觸線寬可以在做出擴散係數和極限接觸線寬和相對溼度的關係圖，如圖 4-12 所示。圖 4-12 顯示了 AEAPTMS 這種分子利用相對溼度去改變擴散係數和極限線寬是沒有辦法的，因為這兩個參數都不會隨著溼度而有線性或是曲線的變化，而是沒有趨勢的變化。

當發現無法利用相對溼度控制擴散係數時，只好改變方式去控制線寬或是擴散現象，由於之前的結果在同一溼度下的線寬會隨著掃描速度有趨近線性的變化，故我們又進行了兩組實驗，一組是改變設定點 (Set Point) 的值，意即改變系統加在探針針尖上的下壓力，結果如圖 4-13 所示，溼度是在 57% 時完成，選擇高溼度的原因是根據之前的實驗，溼度越高可以得到較高的擴散效果，圖中的八條線，速度分別是 0.1、0.5、0.8、1、2、5、8 和 10 $\mu\text{m/s}$ 。圖 4-13 的 ABC 圖分別代表設定點的值為 0.1V、1V、2V，這裡的單位 Volt 是相對應系統給予探針下壓力的值，也就是說電壓值越大，系統給予的下壓力也越大，轉換成實際的物理現象就是代表探針離基材表面的距離更近。理論上探針越靠近基材表面，凝聚在探針和基材間的水膜會越寬。而實驗結果可以看出隨著設

定點的值越大會導致線的特徵越來越不明顯。此外，由於 AEAPTMS 分子在速度稍快的速度下(速度超過 $1\mu\text{m/s}$)擴散的圖案並不明顯，故我們又做了一組實驗，是以掃描的次數去控制圖形結構的完整度，結果如圖 4-14 所示，溼度依然控制在 57%，設定點選 2V，圖中的八條線速度分別為 0.1、0.5、0.8、1、2、5、8 和 $10\mu\text{m/s}$ ，AB 兩張圖分別是掃描一次和掃描兩次，結果發現掃描過兩次的圖形就比只有掃描一次的還完整還明顯。除了線的圖形之外，還有做點的圖形，點的圖形做了兩組在不同的時間區間內進行實驗，環境溼度是 35%，實驗結果如圖 4-15 所示，A 和 B 圖分別都畫了九個點，A 圖九個點的參數由左到右由上到下分別是 0.1、0.2、0.5、4、2、1、8、10 和 15 sec；B 圖九個點的參數由左到右由上到下分別是 0.5、0.8、1、10、5、2、15、20 和 25 sec。從 AB 圖可以觀察到其實分子的擴散效果都不是很好(與 MHA 比起來)，且速度快於 1~2 sec 時分子擴散現象幾乎看不到。從 AEAPTMS 一系列的實驗結果看來，分子擴散的狀況很沒有一致性且很難控制，回顧文獻中[24]曾經做過類似的實驗，實驗結果與我們做的實驗很接近，他們使用的分子也是 silane 的一種，指不過是原本 AEAPTMS 的頂端是帶胺基，他們選用的是頂端帶硫醇基的，叫做 MPTMS，化學結構和全名如圖 4-16 所示。他們的實驗是 MPTMS 在不同的沉積時間搭配不同的溼度做圓的圖案，得到擴散的結果是不管參數怎麼變擴散的現象都差不多，他們推測這可能的原因是 MPTMS 在帶氧甲基那一端在水解後不僅會跟基材的氫氧基反應，自己跟自己本身的側鏈也會有反應，形成高分子聚集反應而導致分子在表面的擴散變慢。因為分子在擴散時會不斷的經過已經擴散在基材上的分子，所以因為分子自己本身會有反應的關係在類似的 AEAPTMS 上也看得到，這也是為什麼我們的實驗結果不如預期般如同 MHA 分子一樣。

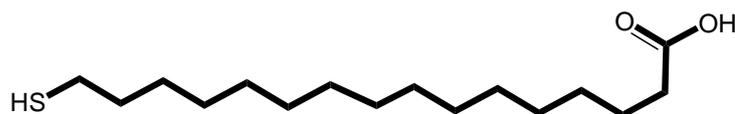


圖 4-1 MHA 分子化學結構

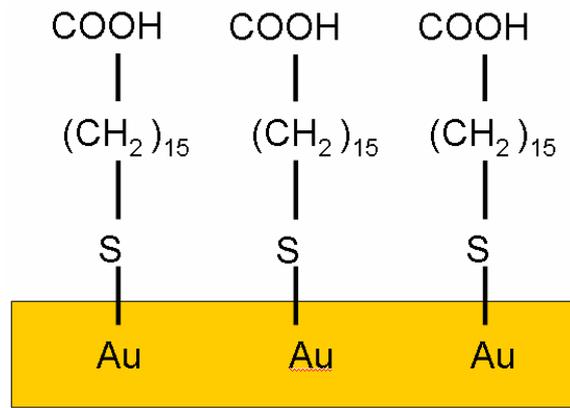


圖 4-2 MHA 分子與金基材的反應

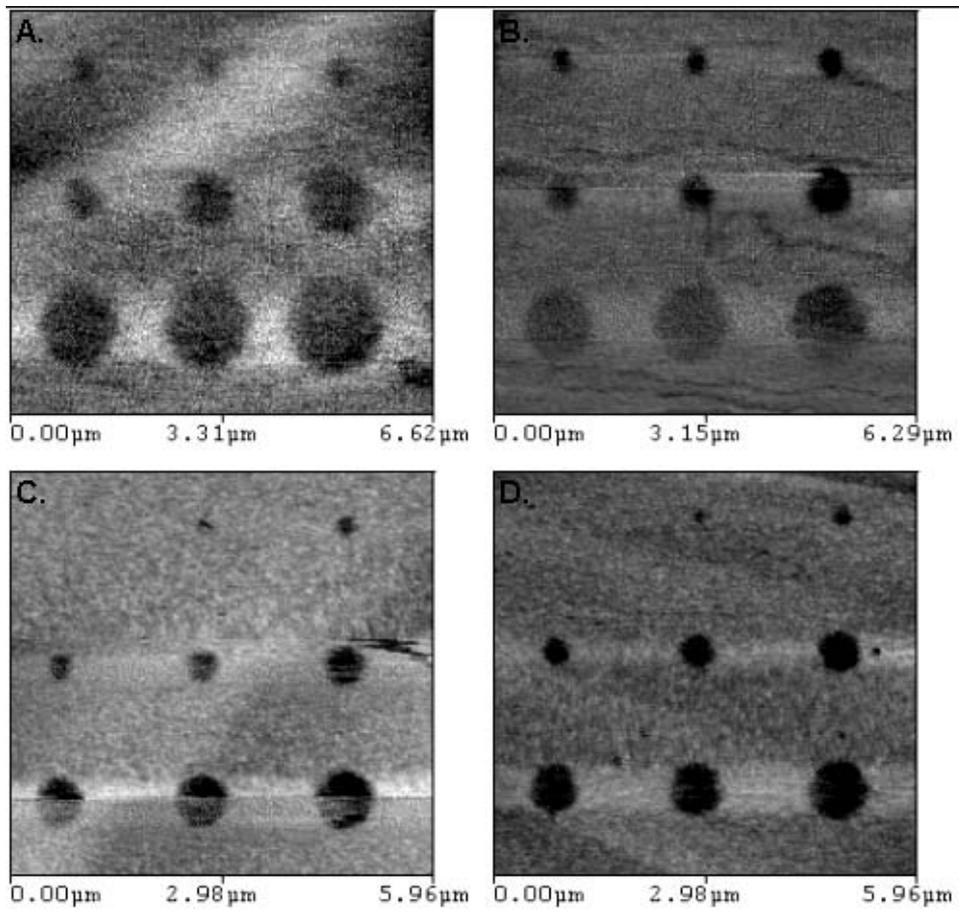


圖 4-3 MHA 分子在不同溼度下表面擴散現象的 LFM 影像

表 2 MHA 分子擴散實驗結果整理

dwll time (sec) \ RH (%)	0.8	2	4	8	12	15	20
60	0.251	0.339	0.577	0.78	0.971	1.267	1.69
45	0.115	0.156	0.201	0.369	0.446	1.015	1.139
30	0.089	0.123	0.145	0.254	0.421	0.513	0.578
15	0.058	0.107	0.138	0.247	0.325	0.511	0.561

● 表格中數據是每一個圓的面積，單位是 $\mu\text{m}^2/\text{s}$

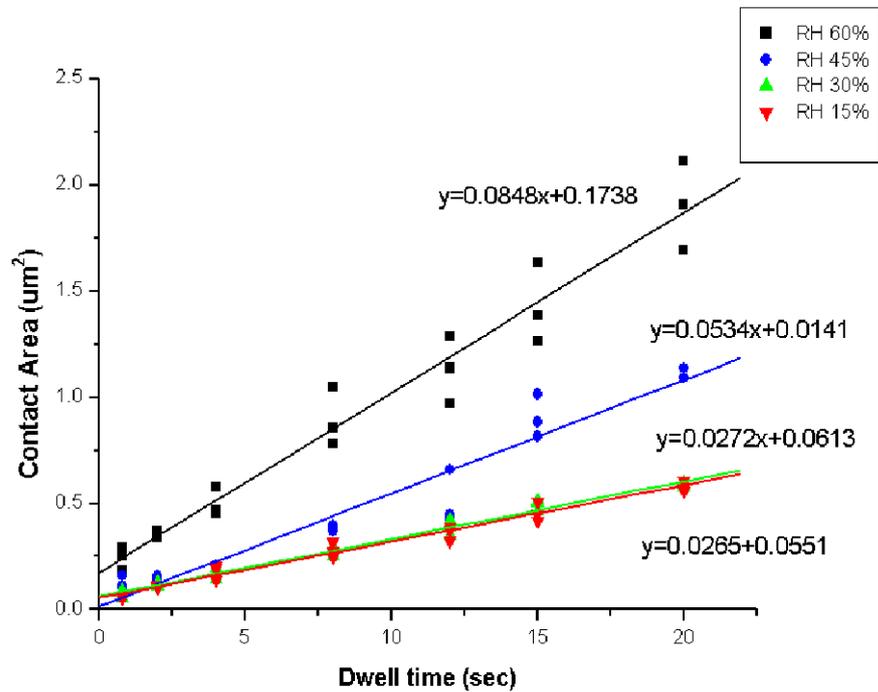


圖 4-4 接觸面積對沉積時間的關係圖

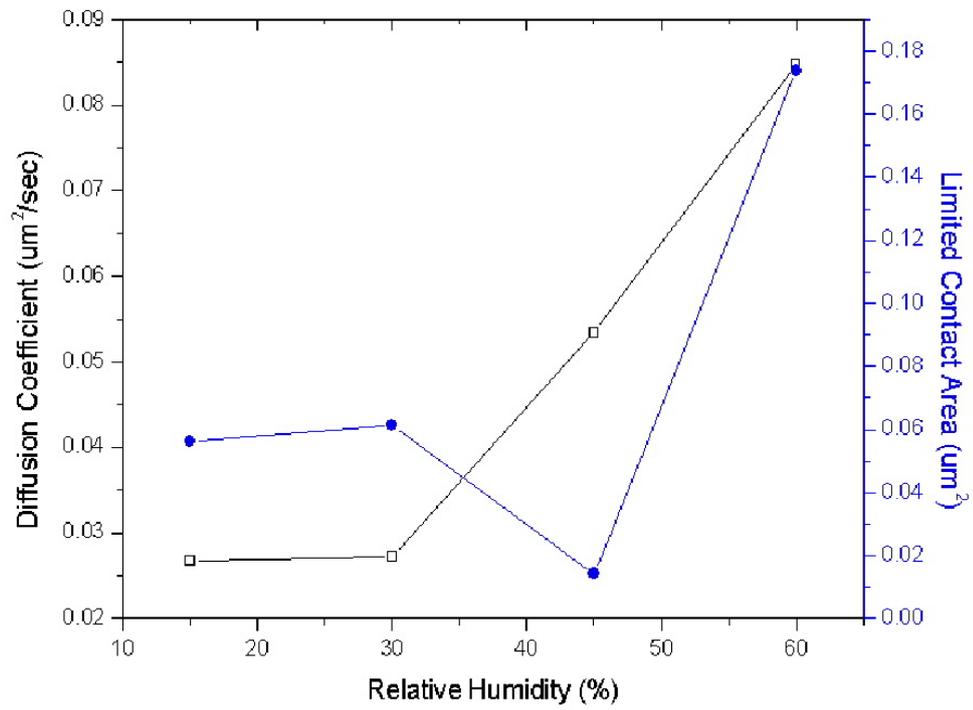


圖 4-5 擴散係數對相對溼度的關係圖

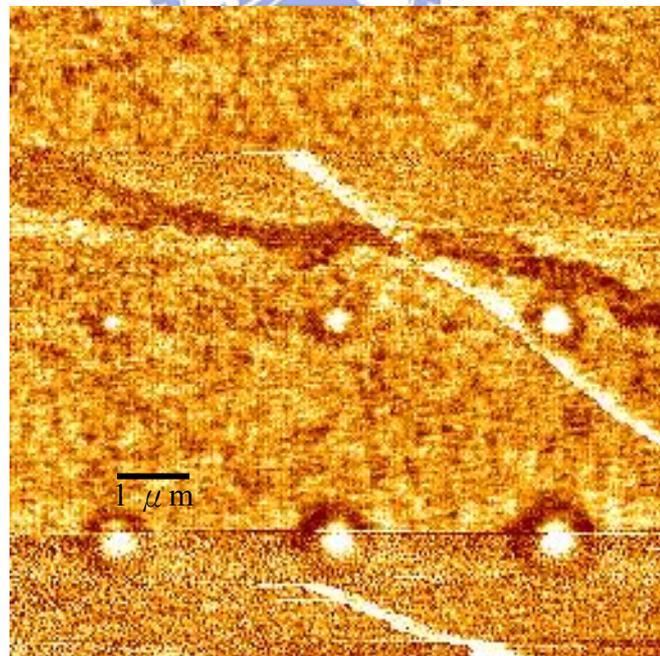


圖 4-6 MHA 分子奇特的擴散現象的 LFM 影像

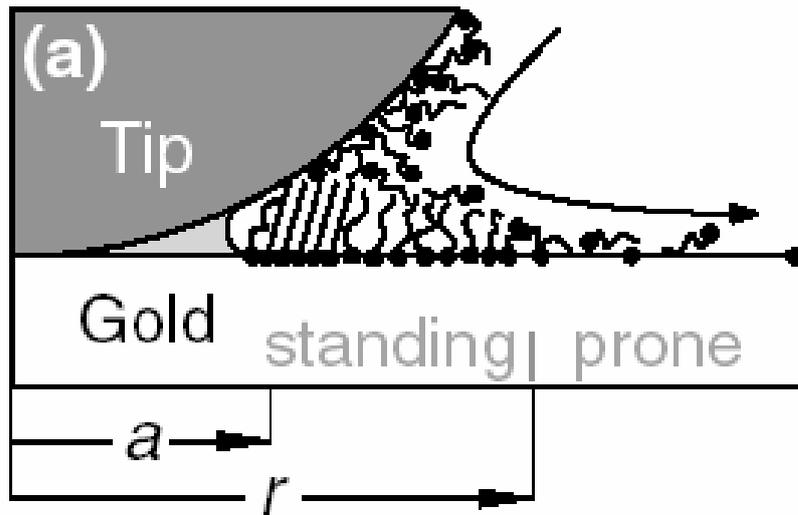
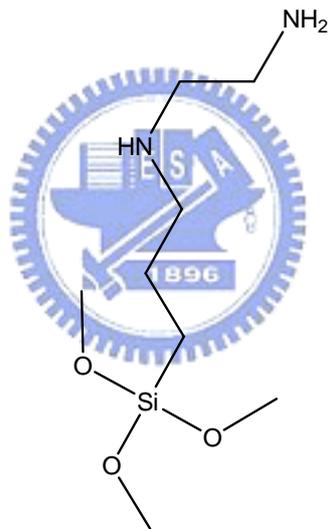
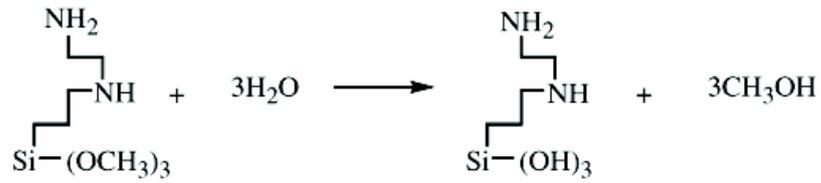


圖 4-7 分子在基材表面擴散行為示意圖

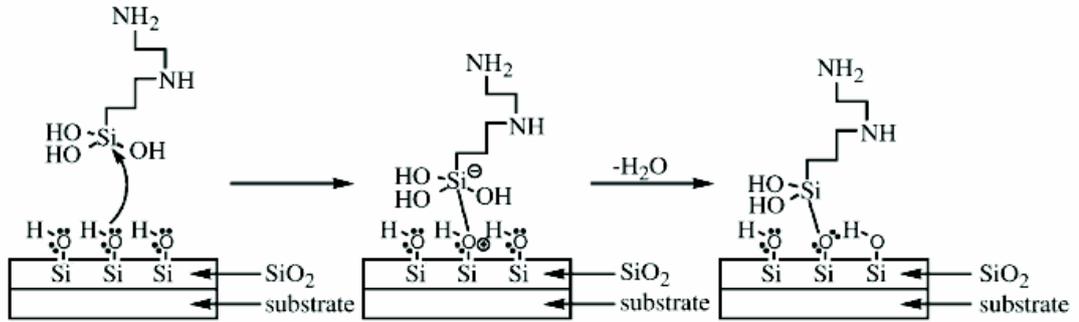


N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

圖 4-8 AEAPTMS 分子的化學結構



(a)



(b)

圖 4-9 AEAPTMS 水解、與基板形成鍵結反應

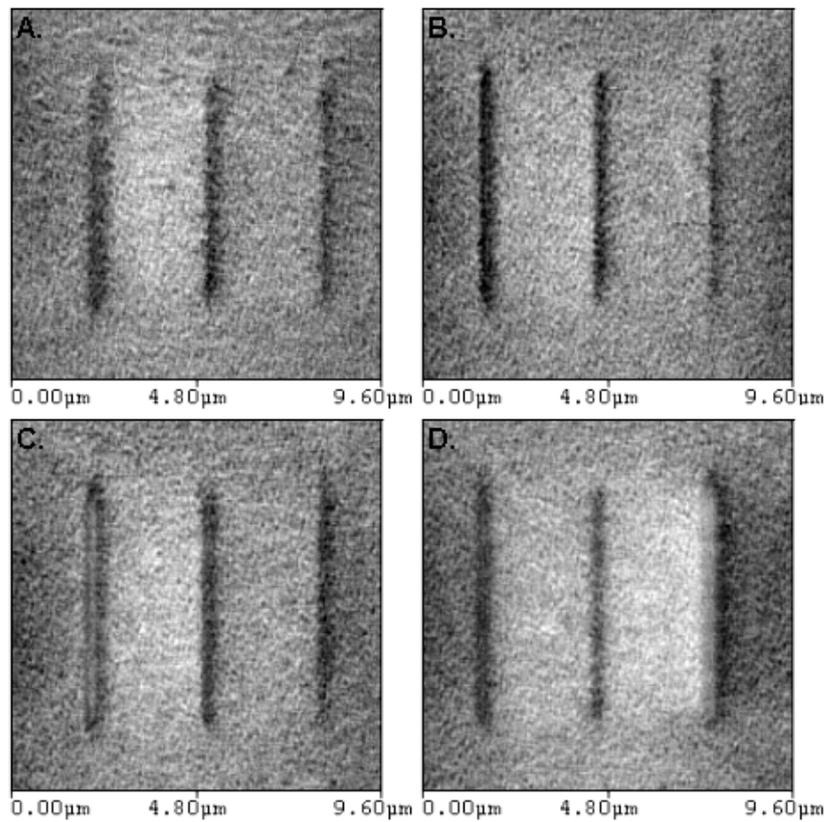


圖 4-10 AEAPTMS 在不同溼度下的擴散結果的 LFM 影像

表 3 AEAPTMS 分子擴散實驗結果整理

RH (%)	Writing speed ($\mu\text{m/s}$)		
	0.05	0.1	0.2
60	601 nm	435 nm	290 nm
50	373 nm	270 nm	207 nm
40	560 nm	415 nm	311 nm
30	373 nm	311 nm	290 nm

● 表格中的每一個數據代表每一條線的線寬，單位是 nm

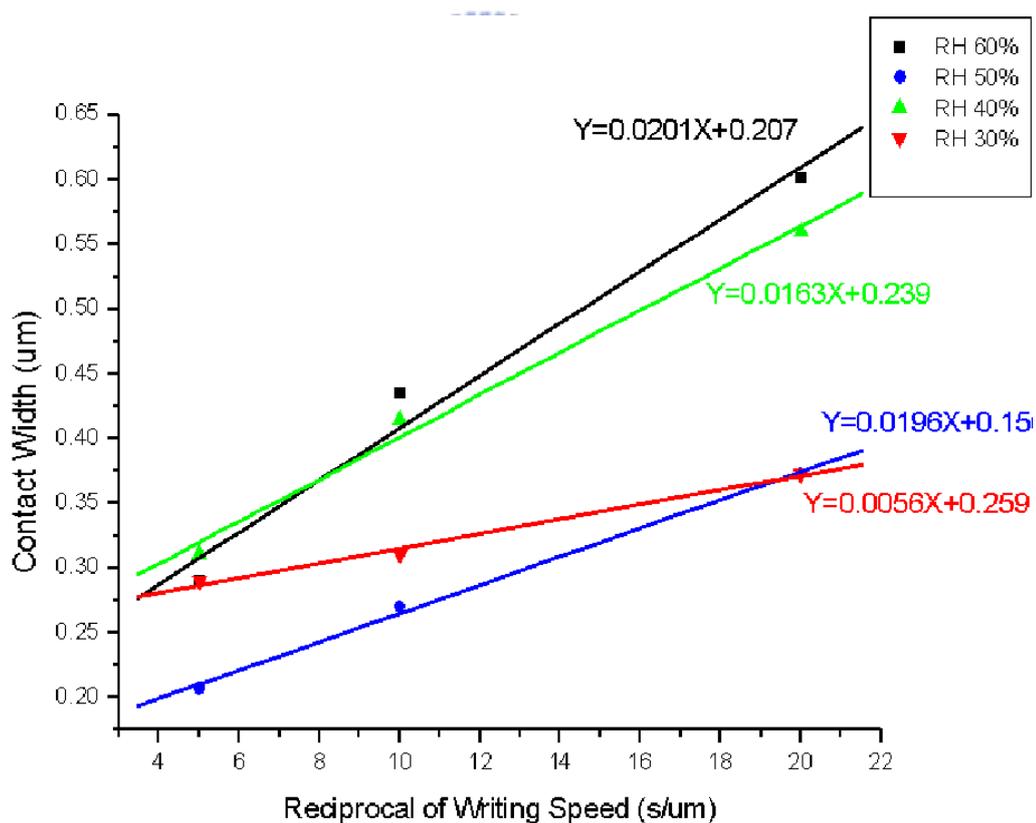


圖 4-11 接觸線寬和掃描速度倒數關係圖

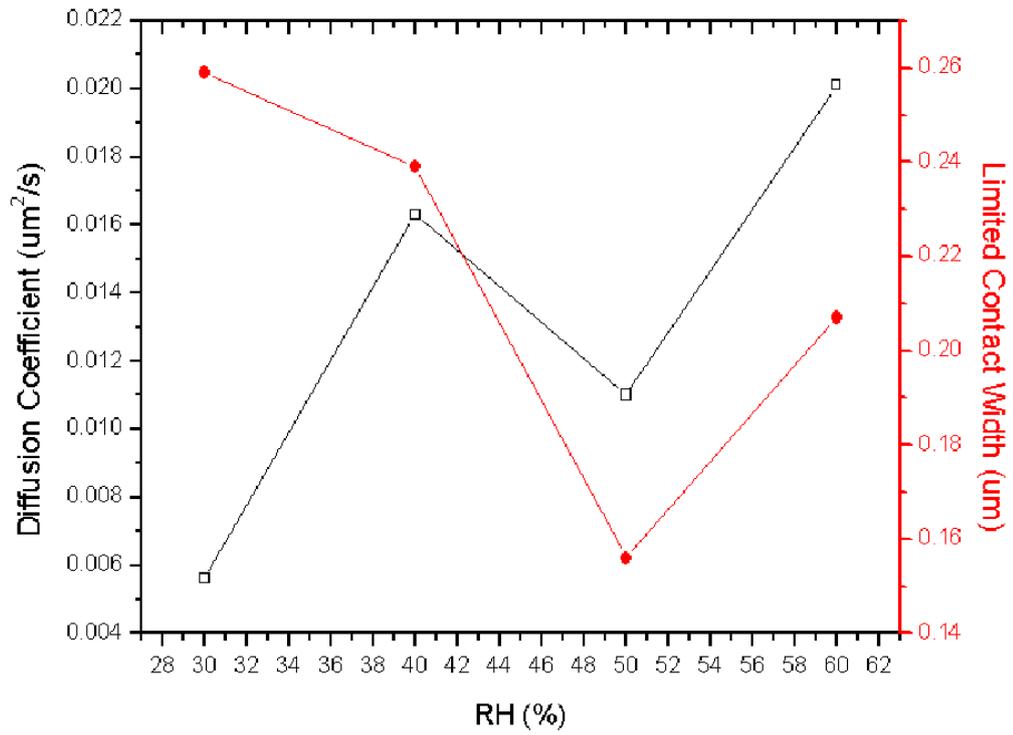


圖 4-12 擴散係數和相對溼度的關係圖

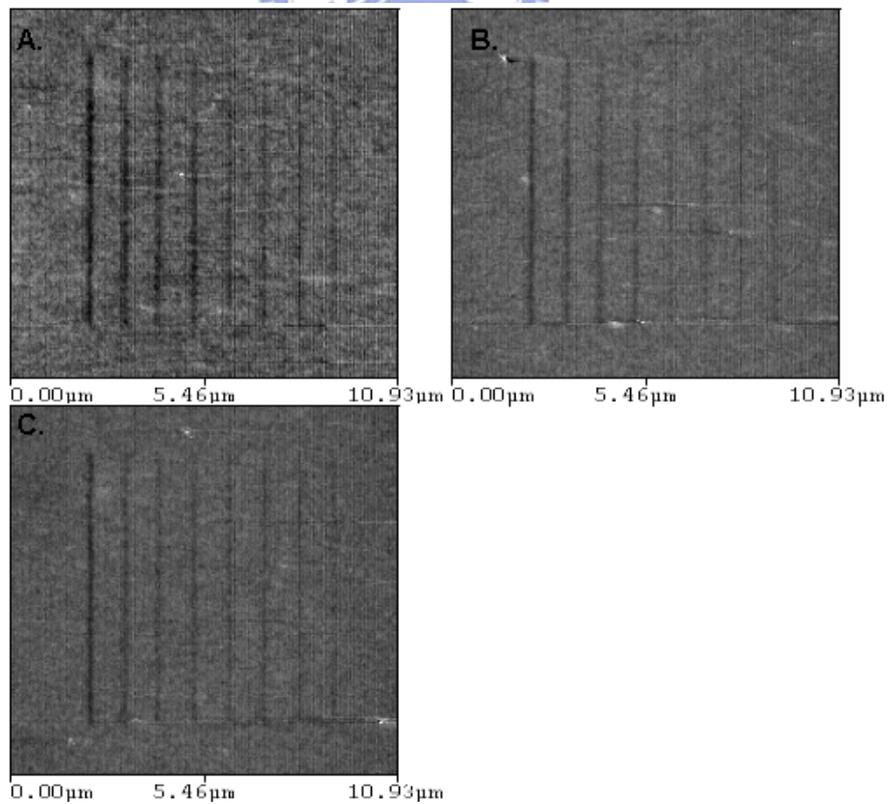


圖 4-13 AEAPTMS 在不同的探針下壓力的結果的 LFM 影像

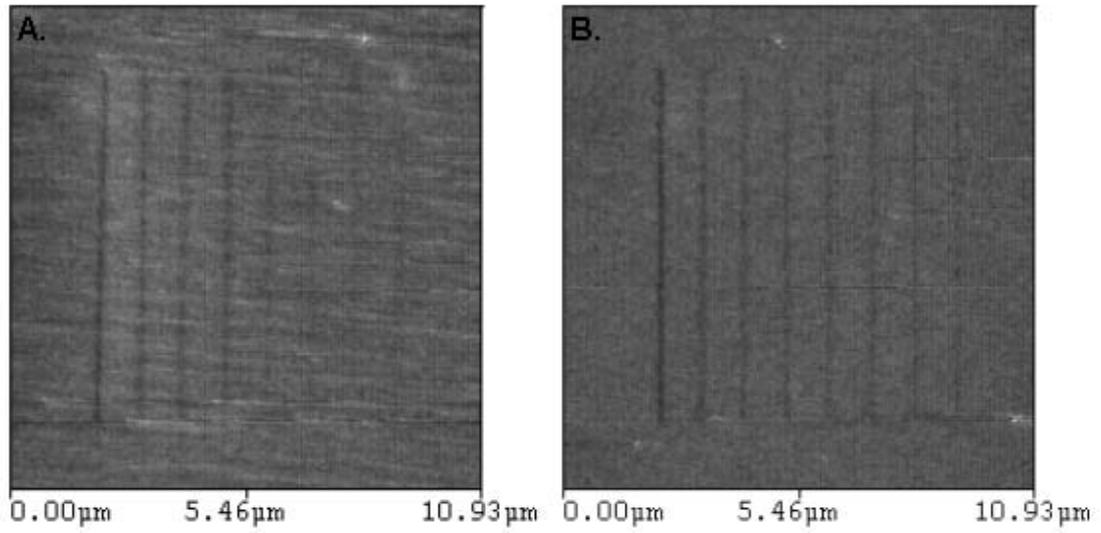


圖 4-14 AEAPTMS 在不同的重複掃描次數的結果的 LFM 影像

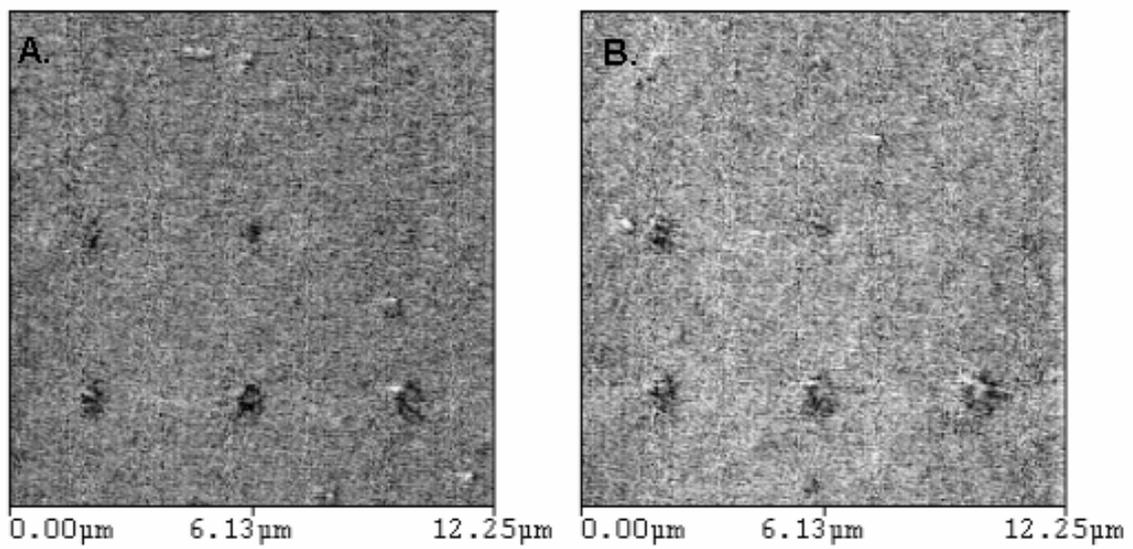
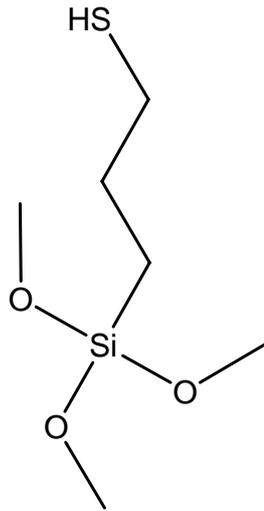


圖 4-15 AEAPTMS 在不同沉積時間的擴散結果的 LFM 影像



mercaptpropyltrimethoxysilane

圖 4-16 MPTMS 的化學結構

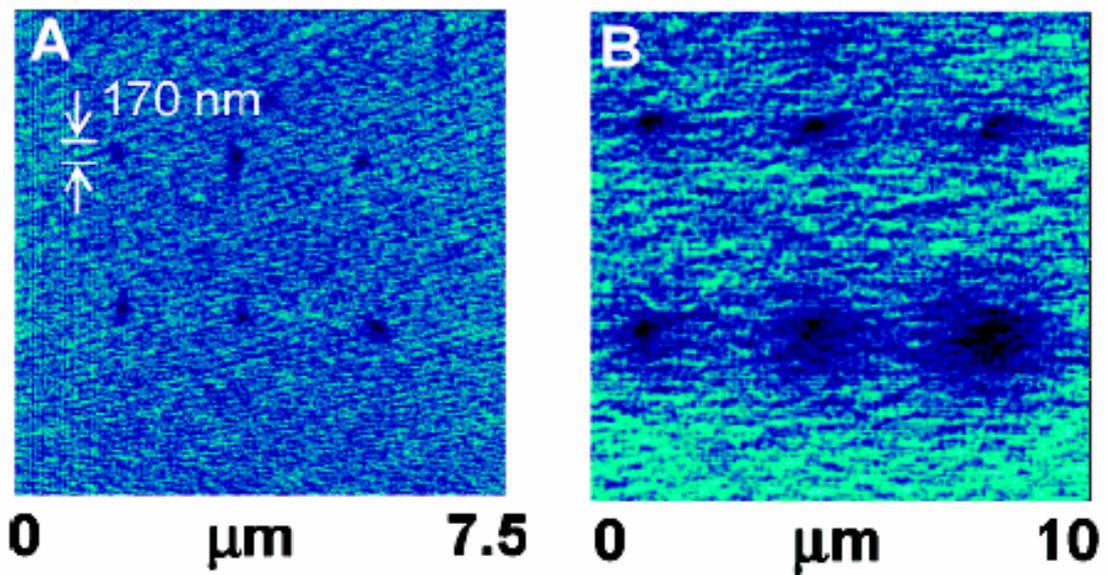


圖 4-17 文獻中 MPTMS 在不同沉積時間的擴散結果的 LFM 影像

第五章 結論與未來展望

從上述實驗結果可以歸納出以下幾點結論，第一、我們可以利用 DPN 技術將 MHA 分子選擇性的放在金的表面，也可以將 AEAPTMS 放在矽氧化層的表面。第二、MHA 分子可以利用改變沉積時間和相對溼度控制其擴散係數和奈米圖案的特徵尺寸。第三、MHA 在金的表面上有很好的擴散行為。第四、AEAPTMS 在矽氧化層上的擴散並不受相對溼度的影響，掃描速度對線寬的改變也不明顯。第五、我們可以利用改變設定點及掃描次數使奈米圖形結構更完整。

根據以上的結論，我們可以將類似 AEAPTMS 的 silane 分子畫在矽氧化層上做化學修飾，將來可以利用其不同的官能基去做不同的應用，像奈米電子領域、奈米生醫感測領域。MHA 分子初步已經可以控制其特徵尺寸，我們可以繼續研究不同的參數以將其特徵尺寸縮小，以便之後做到單分子偵測或是單分子電子元件。



參考文獻

- [1] 林熙翔，電子束微影技術簡介，機械工業雜誌，245 期，97-105 頁
- [2] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Rrnmstrom, “ Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers,” Appl. Phys. Lett., vol. 67, pp. 3114-3116, 1995.
- [3]<http://rpv.iaa.ncku.edu.tw/nano/%E7%A0%94%E7%A9%B6%E5%85%A7%E5%AE%B9.htm>
- [4] Y. Xia, G. M. Whitesides, “Softlithography,” Angew. Chem. Int. Ed., vol. 37, pp. 550-575, 1998.
- [5] http://people.ccmr.cornell.edu/~jcdavis/stm/background/STM_components.htm.
- [6] R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, “Dip-Pen” Nanolithography,” Science, vol. 283, pp. 661-663, 1999.
- [7] J. Haaheim, R. Eby, M. Nelson, J. Fragala, B. Rosner, H. Zhang, G. Athas, “Dip pen nanolithography (DPN): Process and instrument performance with NanoInk's NSCRIPTOR system,” Ultramicroscopy, vol. 103, pp. 117-132, 2005.
- [8] J. Jang, S. Hong, G. C. Schatz, M. A. Ratner, “Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model,” J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 2721-2729, 2001.
- [9] S. Rozhok, R. Piner, C. A. Mirkin, “Dip-Pen Nanolithography : What controls ink Transport?” J. Phys. Chem. B, vol. 107, pp. 751-756, 2003.
- [10] B. L. Weeks, M. W. Vaughn, J. J. DeYoreo, “Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy,” Langmuir, vol. 21, pp. 8096-8098, 2005.
- [11] B. L. Weeks, A. Noy, A. E. Miller, J. J. De Yoreo, “Effect of Dissolution Kinetics on Feature Size in Dip-Pen Nanolithography,” Phys. Rev. Lett., vol. 88, pp. 255505, 2002
- [12] R. D. Piner, C. A. Mirkin, “Effect of Water on Lateral Force Microscopy in Air,” Langmuir, vol. 13, pp. 6864-6868, 1997

- [13] S. Disawal, N. Amro, "Use of Alcohol Solvents for MHA Ink Systems in DPN™," NanoInk TechNote, 2004
- [14] H. Zhang, Z. Li, C. A. Mirkin, "Dip-Pen Nanolithography-Based Methodology for Preparing Arrays of Nanostructures Functionalized with Oligonucleotides," *Adv. Mater.* vol. 14, pp. 1472-1474, 2002
- [15] K. B. Lee, S. J. Park, C. A. Mirkin, J. C. Smith, M. Mrksich, "Protein Nanoarrays Generated by Dip-Pen Nanolithography," *Science*, vol. 295, pp. 1702-1705, 2002
- [16] K. B. Lee, J. H. Lim, C. A. Mirkin, "Protein Nanostructures Formed via Direct-Write Dip-Pen Nanolithography," vol. 125, pp. 5588-5589, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003
- [17] J. C. Smith, K. B. Lee, Q. Wang, M. G. Finn, J. E. Johnson, M. Mrksich, C. A. Mirkin, "Nanopatterning the Chemospecific Immobilization of Cowpea Mosaic Virus Capsid," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 883-886, 2003
- [18] P. Xu, D. L. Kaplan, "Nanoscale surface patterning of enzyme-catalyzed polymeric conducting wires," *Adv. Mater.* vol.16, pp.628-633 2004
- [19] H. Ma, J. Hyun, P. Stiller, A. Chilkoti, "Non-fouling" oligo(ethylene glycol)-functionalized polymer brushes synthesized by surface-initiated atom transfer radical polymerization," *Adv. Mater.* vol.16, pp. 338-341, 2004
- [20] S. Ming, M. Aslam, L. Fu, N. Q. Wu, V. P. Dravid, "Dip-pen nanopatterning of photosensitive conducting polymer using a monomer ink," *App. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 4200-4202, 2004
- [21] J. H. Lim, C. A. Mirkin, "Electrostatically Driven Dip-Pen Nanolithography of Conducting Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 14. pp. 1474-1477, 2002
- [22] X. Liu, Y. Zhang, D. K. Goswami, J. S. Okasinski, K. Salaita, P. Sun, M. J. Bedzyk, C. A. Mirkin, "The controlled evolution of a polymer single crystal," *Science*, vol. 307, pp. 1763-1766, 2005
- [23] A. Noy, A. E. Miller, J. E. Klare, B. L. Weeks, B. W. Woods, J. J. DeYoreo, "Fabrication

of Luminescent Nanostructures and Polymer Nanowires Using Dip-Pen Nanolithography,” *Nano Letters*, vol. 2, pp. 109-112, 2002

[24] R. McKendry, W. T. S. Huck, B. Weeks. M. Florini, C. Abell. T. Rayment, “Creating Nanoscale Patterns of Dendrimers on Silicon Surfaces with Dip-Pen Nanolithography,” *Nano Letters*, vol. 2, pp. 713-716, 2002

[25] H. Jung, R. Kulkarni, C. P. Collier, “Dip-Pen Nanolithography of Reactive Alkoxysilanes on Glass,” *J. Am.Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 12096-12097, 2003

[26] B. W. Maynor, Y. Li, J. Liu, “Au “Ink” for AFM “Dip-Pen” Nanolithography,” *Langmuir*, vol. 17, pp. 2575-2578, 2001

[27] L. M. Demers, C. A. Mirkin, “Combinatorial Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 3069-3071, 2001

[28] D. Prime, S. Paul, C. Pearson, M. Green, M. C. Petty, “Nanoscale patterning of gold nanoparticles using an atomic force microscope,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 25, pp. 33-38, 2005

[29] X. Liu, L. Fu, S. Hong, V. P. Dravid and C. A. Mirkin, “Arrays of Magnetic Nanoparticles Patterned via “Dip-Pen” Nanolithography,” *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 231-234, 2002

[30] M. Su, X. G. Liu, S. Y. Li, V. P. Dravid and C. A. Mirkin, “Moving beyond Molecules: Patterning Solid-State Features via Dip-Pen Nanolithography with Sol-Based Inks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 1560-1561, 2002

[31] S. Hong and C. A. Mirkin, “A Nanoplotter with Both Parallel and Serial Writing Capabilities,” *Science*, vol. 288, pp. 1808-1811, 2000

[32] Y. Li, B. W. Maynor and J. Liu, “Electrochemical AFM “Dip-Pen” Nanolithography,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 2105-2106, 2001

[33] G. Agarwal, L. A. Sowards, R. R. Naik and M. O. Stone, “Dip-Pen Nanolithography in

Tapping Mode,” J. Am. Chem. Soc., vol. 125, pp. 580-583, 2003

[34] X. F. Wang, K. S. Ryu, D. A. Bullen, J. Zou, H. Zhang, C. A. Mirkin, C. Liu, “Scanning Probe Contact Printing,” Langmuir, vol. 19, pp. 8951-8955, 2003.

[35] X. F. Wang, D. A. Bullen, J. Zou, C. Liu, C. A. Mirkin, “Thermally actuated probe array for parallel dip-pen nanolithography,” J. Vac. Sci. Technol. B vol. 22, pp. 2563-2567, 2004

[36] D. A. Weinberger, S. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, T. B. Higgins, “Combinatorial Generation and Analysis of Nanometer- and Micrometer-Scale Silicon Features via “Dip-Pen” Nanolithography and Wet Chemical Etching,” Adv. Mater., vol. 12, pp.1600-1603, 2000

[37] J. H. Lim, D. S. Ginger, K. B. Lee, J. Heo, J. M. Nam, C. A. Mirkin, “Direct-Write Dip-Pen Nanolithography of Proteins on Modified Silicon Oxide Surfaces,” Angew. Chem. Int. Ed., vol. 42, pp. 2309-2312, 2003

[38] DPN userguide, 2005.

[39] 劉如熹，無機與有機奈米混成技術及其應用，奈米技術專刊

