

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

自組裝結構增強

茶葉黑色素半導體特性

Self-assembly of tea melanin enhances semiconductor properties.

研究生：李昇成

Shen-Cheng Li

學號：9352513

指導教授：黃國華 博士

Dr. Guewha Steven Huang

中華民國九十五年六月

自組裝結構增強茶葉黑色素半導體特性

Self-assembly of tea melanin enhances

semiconductivity properties.

研究生： 李昇成 Student： Shen-Cheng Li

指導教授： 黃國華 博士 Advisor： Dr. Guewha Steven Huang

國 立 交 通 大 學

奈 米 科 技 研 究 所

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Institute of Nanotechnology

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Institute of Nanotechnology

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

中文摘要

黑色素是一種存在於植物、動物和微生物的獨特色素。黑色素主要功能在於保護生物免於太陽輻射的直接照射；黑色素不僅是個「顏色」，同時也是具有清除自由機活性功能的抗氧化劑，亦是重金屬的螯合劑，也對有毒有機分子具有強吸收性。黑色素本身無毒且具有生物親和力；是對抗有毒化學物和重金屬的天然保護劑。

我們成功的在茶葉中萃取出在生理酸鹼值下可溶解的黑色素。茶葉黑色素是個具有單一分子量14 kD的均勻高分子。我們使用掃描式電子顯微鏡第一次發現到茶葉黑色素自組裝的奈米結構，同時也發現了茶葉黑色素的奈米晶體。對於黑色素的奈米粒子的物性、化性和生物特性方面的研究是非常重要的。

本實驗利用茶葉黑色素製作非晶態薄膜於矽晶圓基材，並且成功發現茶葉黑色素薄膜具有半導體導性質。經由對此非晶態薄膜的直接量測，發現其與金屬之間有蕭基能障存在；利用奈米結構觀察其在微觀尺度下的導電特性，發現蕭基能障轉趨不明顯。茶葉黑色素非晶態薄膜的導電性可以經由摻雜提升，經由摻雜處理過的薄膜，其導電性明顯提高，同時伴隨著對金屬能障的縮小。茶葉黑色素的導電性較動物性黑色素略高，更是合成黑色素的一百倍之多。

在適當條件下，茶葉黑色素可形成三腳狀的自組裝構造，此構造同樣具有半導體的特性。茶葉黑色素自組裝構造的導電性較非晶態薄膜為高，大約有三十倍之譜，且與非晶態薄膜相較，蕭基能障幾乎完全消失。同樣地，此自組裝結構的導電性也會依摻雜程度的不同而產生變化；除此之外，經由掃描式電子顯微鏡的觀察，我們更發現，自組裝結構的親疏水性及形成狀況與摻雜程度有密切關係。

我們相信茶葉黑色素的半導體特性，加以天然無毒的生物相容性，不論在學術或是應用方面絕對具有無窮潛力，若能更進一步地了解其特性、結構、與生物體的交互作用，未來必定能在奈米生物電子的領域中開花結果。

關鍵詞：黑色素；半導體；自組裝；蕭基能障

Abstract

Melanin is a ubiquitous black pigments from plant, animal, to microbes. The primary function of melanin is to protect life from direct sun radiation. Melanin is not just a color. It is a strong antioxidant with free radical scavenging activity, a strong heavy metal chelator, a strong toxic organics absorber, and is non-toxic and bio-absorbable itself; thus it serves as a natural guardian against hostile chemical and heavy-metal environments.

We have extracted melanin from tea which is soluble at physiological pH. Tea melanin is non-toxic and exhibits all biological activities as melanins extracted from other resources. Tea melanin is homo-polymer with single molecular weight of 14 kD. We disclose, for the first time, the nano-structure of self assembled tea melanin using scanning electron microscopy. We also obtained nano-crystal of tea melanin. Thus is plausible to explore the chemical, physical, and biological properties of melanin nano-particle.

Melanins are also thought to be solid state biomacromolecular semiconductors. In 1974, McGinness et al. showed that eumelanin could behave as an amorphous electrical switch. They postulated that these materials may be disordered organic semiconductors. Semiconductor properties were observed in melanin derived from tea. The formation of tea melanin fiber enhanced several orders of this conductivity. Schottky barrier with threshold voltage of ca. 5 volts was observed for amorphous thin film; however, such phenomenon was negligible for melanin fibers. In this thesis, it is described that our attempts to unravel the structure-conductivity relationships of these mysterious biological conductors.

Keywords: Melanin; Semiconductivity; Self-assembled structure; Schottky barrier

誌 謝

在奈米所兩年多來的日子，是我求學生涯中最充實的一段時光，我首先要感謝我的指導老師黃國華教授與師母洪孟燕女士。

感謝老師給我在軟、硬體上的支援，更感謝老師對我在實驗、報告、以及做人處事方面的指導。老師在實驗室草創初期、資源不足的狀態下，仍然盡力滿足實驗室每一位學生的需求，甚至將自掏腰包購買的藥品與儀器設備都搬來實驗室給大家使用。感謝老師對我報告方式的指導，經過老師的提點，讓我至少能讓台下知道我在講些什麼。老師不厭其煩的再三指導我實驗的態度、技巧、以及資料分析，有時甚至還親自動手示範，讓我親身體驗到「70% preparation and 30% execution leads to good results.」最重要也是最感謝老師的地方是：因為老師見微知著的觀察力與敏捷清晰的思路，讓我知道自己的不足之處，與繼續學習的重要，更讓我跟阿虎碩士班兩年來的成果躍然紙上，不再是一堆讓人有看沒有懂的數據。

感謝師母對大家無微不至的關懷與毫無保留的付出，是師母讓實驗室不僅僅是一個工作場所，而是一個溫馨的大家庭。感謝師母抽空前來參加我們的咪挺，有了師母在場，大家報告的時候都更用心了，經過師母的指導，也讓大家的台風越來越好。最要感謝師母的是，每個禮拜師母都為了替大家煮一頓飽的，三百六十五天全年無休，風雨無阻地遠從竹南趕來，處理二三十人份的食材，替大家精心準備營養美味的好料。一鍋又一鍋的

米粉、牛腩、咖哩，是我永難忘懷的美食饗宴。師母的創意私房菜，一方面精打細算地顧慮了食物的營養，一方面還像滿漢全席般地色、香、味俱全，不僅照顧了我們的胃，更溫暖了我們的心。每個禮拜師母來實驗室的時候，大家一起吃飯一起聊天，就好像一個大家庭一樣。師母對大家的照顧，讓我們在學校讀書的時候，也能體會到家的溫馨，師母的言教身教，更是我們以後待人接物的模範。電視廣告常說：「有 7-11 真好！」那我要大聲地說一句：「有師母真好！」

感謝我的好伙伴阿虎，阿虎對實驗積極的態度與那股做事的衝勁，都是我所要向他好好學習的。想當年我們為了趕上研討會的 deadline，到處在學校裡面跑來跑去量 IV、三天兩頭跑去博愛泡 melanin、一直到最後整理數不清的數據，要不是有阿虎清楚的頭腦跟過人的氣勢，或許那次台北之旅就沒辦法成行。也因為有了阿虎，每次討論實驗有人可以糾正我混亂的思緒，每次計算 conductivity 有人發現我算小了 10-8 倍。感謝阿虎，因為有了這位伙伴，兩年來的研究才得以大功告成。

感謝大好人維揚，動用成大幫的惡勢力，讓我們能得到粒徑分析的數據，最重要的是，每次大家吃完大餐結帳的時候，維揚總是第一個掏腰包，在這裡也希望你的身體永遠健康，這樣下次才能再一起去成大玩。感謝四肢發達頭腦卻不簡單的大勳，精采的報告技巧跟沒年齡限制的觀眾緣，讓我見識到什麼叫簡報高手，大勳不被侷限、勇於挑戰的思考模式，也讓我獲益良多。

感謝孟德學長，學長常常提供各種電腦設備當公用電腦，還駕駛寶貝

小綠、寶貝小紅，當我們的交通車。學長不只是大家的軟硬體顧問，更是實驗室不能沒有的宅急修！希望學長好好調養身體，讓你的結石不要再有復發的一天。感謝凱明學長，讓我見識到了什麼叫美食達人，大家酒足飯飽之後少不了談天說地，而學長的眼界以及圓融正面的處世態度總是幫我的心靈開了好幾扇窗！感謝耀楠學長對許多耗材慷慨的補充，以及 TEM 使用上的幫忙，學長事必躬親(挑燈夜戰帶學弟)、鞠躬盡瘁(脂肪肝、高血壓)，強勁的實力與為實驗室的付出讓人不得不佩服，不過實驗要做性命也要顧，希望學長多多保重！感謝實驗室的各位學弟，感謝嘉偉、志杰在實驗上的幫忙，也感謝永昌、禮閣，看到學弟們不眠不休的努力，讓我也充滿鬥志，謝謝你們，讓我們溫馨的實驗室充滿了許多樂趣。

感謝最可愛最棒的士紋，每次團購了什麼好康的總是不忘記跟大家分享，更多次撥空幫忙我使用所上最新的 SEM，因為士紋高超的攝影技術，讓我有許多珍貴的清晰照片。Thank you! My fairy!

最後我要感謝我的家人，沒有爸媽二十幾年來的苦心栽培，就沒有今天的我。謝謝爸媽的努力，提供了我非常舒適的生活，讓我能在愉快的環境下唸書。家人無微不至的關心與照顧，讓我每次從家裡回到學校都如獲新生、充滿動力。爸、媽、還有弟弟，我要跟你們說一聲：「謝謝你們！」

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
一	緒論	1
1.1	前言	1
1.2	研究背景與目的	2
1.3	文獻回顧	4
1.3.1	黑色素	4
1.4	研究方法與架構	5
二	理論	6
2.1	黑色素	6
2.1.1	非晶態薄膜	7

2.1.2	自組裝結構	8
2.2	有機導電高分子	11
2.2.1	聚合分子電子元件	13
2.2.2	導電性生物分子.....	15
三	實驗	18
3.1	茶葉黑色素非晶態薄膜、自組裝結構的製 作	18
3.1.1	溶液披覆	19
3.1.2	非晶態薄膜成膜過程	20
3.1.3	自組裝結構形成過程	20
3.2	非晶態薄膜性質分析	21
3.2.1	光學顯微鏡 (Optical Microscopy , OM) 分 析	21
3.2.2	掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy , SEM) 分析	21
3.2.3	半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析.....	22
3.2.4	光學密度(Optical density , OD)分析	22

3.3	自組裝結構性質分析	23
3.3.1	掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析	23
3.3.2	X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析	23
3.3.3	半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析 ...	25
3.4	元件製作	26
3.4.1	熱蒸鍍 (Thermal Evaporation)	26
3.4.2	剝離成形 (Lift-off patterning)	26
3.4.3	元件製作流程	29
四	結果與討論	31
4.1	茶葉黑色素非晶態薄膜性質分析.....	31
4.1.1	光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分 析	31
4.1.2	掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析	33
4.1.3	半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析.....	34

4.1.4	光學密度(Optical density, OD)分析	37
4.2	茶葉黑色素自組裝結構性質分析	38
4.2.1	光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分 析	38
4.2.2	掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析.....	40
4.2.3	X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析...	41
4.2.4	半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析 ...	44
4.3	元件製程分析	47
4.3.1	剝離成形 (Lift-off patterning)	47
五	結論	48

表 目 錄

表 4.1	JCPDS 表.....	42
-------	--------------	----

圖目錄

圖 2.1	黑色素	7
圖 2.2	共軛結構骨幹	7
圖 2.3	奈米碳管自組裝示意圖	9
圖 2.4	Sepia eumelanin 聚集体	10
圖 2.5	聚乙炔	11
圖 2.6	聚乙炔分子能階狀態圖	14
圖 2.7	β -胡蘿蔔素	16
圖 3.1	布拉格繞射圖	24
圖 3.2	lift-off 流程圖	28
圖 4.1	0.1%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖	31
圖 4.2	0.01%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖	32
圖 4.3	0.001%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖	32
圖 4.4	非晶態薄膜 top-view 之 SEM 圖	33
圖 4.5	電流—電壓曲線圖	35
圖 4.6	茶葉黑色素氧化程度對導電性的影響	36
圖 4.7	非晶態薄膜之 optical gap	38

圖 4.8	茶葉黑色素 100 倍 OM 圖	39
圖 4.9	茶葉黑色素自組裝結構之 SEM 圖	40
圖 4.10	氧化處理後自組裝結構之 SEM 圖	41
圖 4.11	茶葉黑色素之 X 光繞射圖	43
圖 4.12	茶葉黑色素自組裝結構對非晶態薄膜之 current density- voltage 圖	44
圖 4.13	茶葉黑色素自組裝結構對非晶態薄膜之 conductivity - voltage 圖	45
圖 4.14	自組裝結構氧化程度對導電性的影響	46



第一章 緒論

1.1 前言

黑色素具有許多迷人的特性，因此多年以來，研究黑色素的科學家無不致力於探討他神奇的化學性質，希望能一解他神秘的面紗。當人們都把注意力都放在黑色素的化學性質的時候，我們發現到他的物理性質或許具有成為未來奈米生醫電子先驅的潛力。



二十一世紀是奈米生物科技的時代，隨著科技的進步，電影「聯合縮小軍」當中，奈米機器進入人體進行疾病治療的內容已不再是不可能的任務，結合奈米尺度的操控技術與巧奪天工的生物分子，毫微分子機器人與精靈炸彈抗癌藥都一一被開發出來。為了滿足人們對便利的需求，現代人已對「消費性電子產品」感到不可或缺，在不久的將來，人們身上將會有更多的「消費性『生物』電子產品」；隨著民眾知識水準上升，對綠色商品的要求日益增加，各種材料無不以環保、省電、無污染為第一訴求，也就是說所使用的材料是否具備「生物相容性」，成了是否具備未來發展潛力的

最重要的因素。

在此，我們提出「萃取天然且無毒的茶葉黑色素，結合目前半導體製程的技術，製作電子元件，並且研究其各種狀態導電的特性。」的構想，希望能透過對茶葉黑色素半導體特性與自組裝結構的了解，認識黑色素這個大家族不同的面貌，替導電高分子的生物相容性開一扇窗，為將來奈米生醫電子鋪路。

1.2 背景與目的



黑色素可以由動物或是植物中萃取而得，其基本特性多半大同小異，但萃取對象的選擇，對最後獲得黑色素的量有決定性的影響。以往許多學者自動物體中萃取黑色素，動物黑色素具有相當有趣的各種特性，但數十年來卻無人能製造動物黑色素的有序結構，近年來已有科學家自植物當中萃取黑色素，植物黑色素具備與動物黑色素相同的特性，但由於來源的選擇，其產量並不理想。在黑色素的眾多來源當中，本實驗室選擇茶葉黑色素為萃取的對象，最重要的原因之一便是其單位重量下所能獲得的黑色素最多。

黑色素在生物體中，扮演保護生物不受陽光、自由基、有機毒物、重金屬等傷害的作用，並且具有奇妙的導電特性。從過去的文獻紀錄中我們可以發現，黑色素可以說是生物體中的保護者兼清道夫，擁有各種有趣的能力；除此之外，我們更發現，黑色素經由簡單的構造通電測量，神奇地呈現了半導體電子元件的電性。經由對黑色素導電特性的研究，我們將能更了解其分子電子機制，並改進目前使用的有機導電高分子，更進一步將目前需要多層不同型的半導體接合才能發揮功能的元件改良，使現代繁雜的半導體技術在不久的將來成為歷史。



黑色素不僅存在於人體的皮膚細胞，也存在於神經系統中。學界證實，神經細胞核旁的黑色素微粒的消失，與阿茲海默症或帕金森氏症有相當程度的關係，這兩種病症會造成神經細胞的失去作用，患者將產生運動、語言、記憶等方面的障礙，也就是說，黑色素的存在與否或許與神經細胞能否正常運作，有密不可分的關係。透過黑色素導電特性的分析，我們可以了解黑色素在生物體神經系統中所扮演的角色，闡明黑色素隨著疾病發生而變化的原因，了解疾病的機轉，進而能利用黑色素的特性來進行醫藥的研究。許多像阿茲海默症或帕金森氏症之類的疾病，目前我們只能延緩病情繼續惡化，卻無法使病人回復健康，而藉由研究黑色素在生物醫學方面的應用，未來不治之症將不再是不治之症。

1.3 文獻回顧

1.3.1 黑色素

由茶葉中所萃取而得的黑色素天然無毒，並且具備抗氧化、防止陽光傷害、捕捉自由基、吸收有機毒物、與重金屬螯合、免疫調節等效果^[1-6]。

黑色素的大小約為 14kD，並且為一高分子聚合物^[20,21]。

1974 年，McGinness 等人於科學(Science)期刊上發表了其團隊於黑色素電子特性的探討，他們發現利用兩片金屬電極夾著摻水的黑色素粉末，即可量測得到不可思議的電流電壓圖形，也就是說此裝置等同一電子開關元件，此為黑色素導電特性研究的濫觴^[22]。之後亦有許多科學家展開對黑色素各種物理化學性質的研究^[7-17]，有人試圖探討黑色素的分子構造與生物特性的關係，也有人嘗試製作黑色素的有序結構，希望能解開的黑色素晶體結構^[9,18,19]。

1.4 研究方法與架構

第一章緒論主要以介紹本論文的研究背景與研究動機為主，再補充說明黑色素的相關與文獻與導電高分子的理論基礎；本論文的第二章將對動物植物黑色素作一簡介，並且對自組裝原理與構造作一說明；在第三章將說明薄膜與自組裝結構的製作過程、黑色素特性分析所使用的儀器設備、黑色素電性量測元件的製作過程；第四章將對實驗的結果作一完整的敘述與討論；第五章的結論，將對實驗結果及未來方向作一總結。



第二章 理論

2.1 黑色素

以往科學家嘗試從許多不同的來源獲得黑色素，例如烏賊的墨汁、牛的眼睛或是人類的頭髮等動物性的來源(圖 2.1 (a))，或是芝麻、甘蔗等植物性的來源。雖然黑色素的研究至今已有數十年的歷史，但科學家均無法順利製造黑色素的晶體，對黑色素進行結構的分析。本實驗室具備從茶葉中大量生產黑色素的方法，經過分析證實，茶葉黑色素(圖 2.1 (b))與一般黑色素具有相似的性質。茶葉黑色素可以在玻璃、矽晶片、以及金電極等基材的表面上形成非晶態構造，但在經過適當處理之後，我們發現茶葉黑色素可以形成自組裝結構，也就是一分子規則排列的構造。

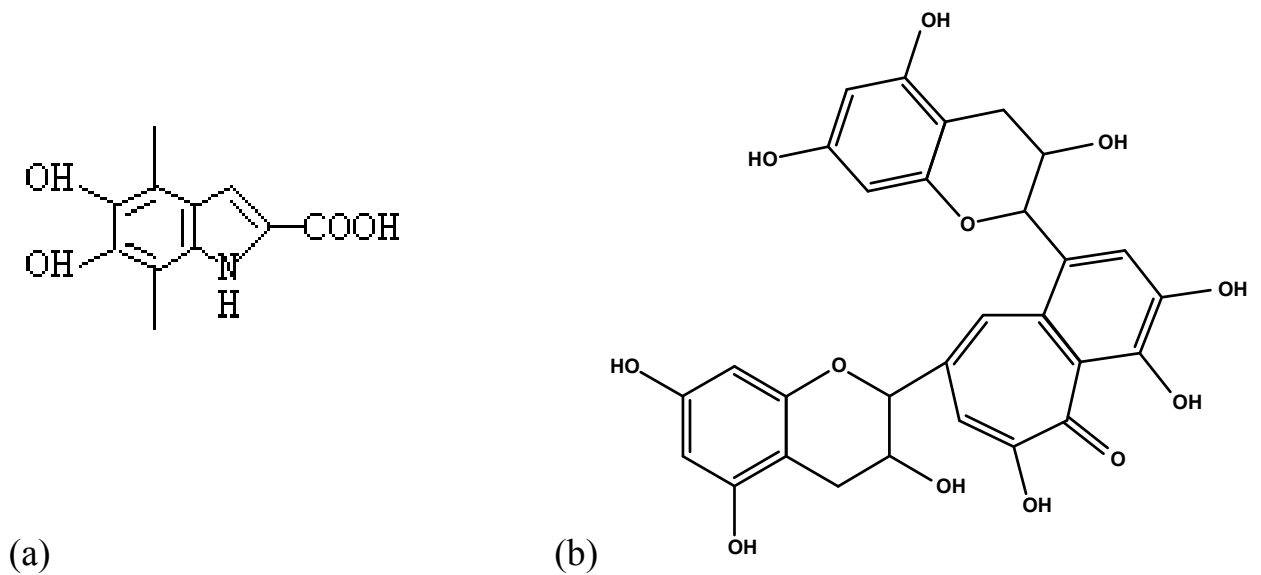


圖 2.1 黑色素，(a) 動物性黑色素 (Eumelanin) ，(b) 茶葉黑色素 (Tea melanin)

2.1.1 非晶態薄膜



黑色素非晶態薄膜數十年來廣為科學家所研究，其中又以動物黑色素與合成黑色素為主。大多數科學家往往致力於表面形貌、光學特性、以及分子結構等研究，對於電性與結構的文獻付之闕如。茶葉黑色素分子的骨幹具備交互的共軛結構 (圖 2.2)，與時下最熱門的有機導電高分子相似，但由於黑色素萃取自生物體，因此更多了一份生物相容性，是一種非常有潛力的次世代導電材料。



圖 2.2 共軛結構骨幹

在本研究中，薄膜厚度的控制在製程中是一個相當重要的參數，影響薄膜的材料特性、電性等，而且隨著溶液的濃度、黏滯性及成膜條件的不同，薄膜的厚度也會有所不同。一般製備薄膜所採用的方法，主要有噴霧披覆（Spray coating）、浸泡披覆（Dip coating）和旋轉披覆（Spin coating）三種。

本研究採用浸泡披覆法製作黑色素電子元件結構的感測層。首先將黑色素溶液倒入於玻璃皿中，再放入適當大小的基板，接著將基板自溶液中取出，使溶液均勻地塗佈，最後放入培養箱中進行溶劑的揮發。為了要形成非晶態薄膜，培養箱中的環境必須設定在較高的乾燥溫度、較高的溼度，使得黑色素溶液能在較短的時間乾燥。

2.1.2 自組裝結構

自組裝為系統之構成元素(components)，如分子在不受人類外力之介入下自行聚集、網織成規則結構的現象，例如奈米碳管的形成(圖2.3)即是一種自組裝現象。自組裝程序的發生通常會將系統從一個無序(disordered)的狀態轉化成一個有序(ordered)的狀態，其可以發生在不同的尺度，例如分子首

先聚集成奈米尺度的單元(如界面活性劑分子自組裝成微胞)，這些超分子單元間的作用力進而促使其在空間上做規則的排列，而使系統具有一種有層次的結構。

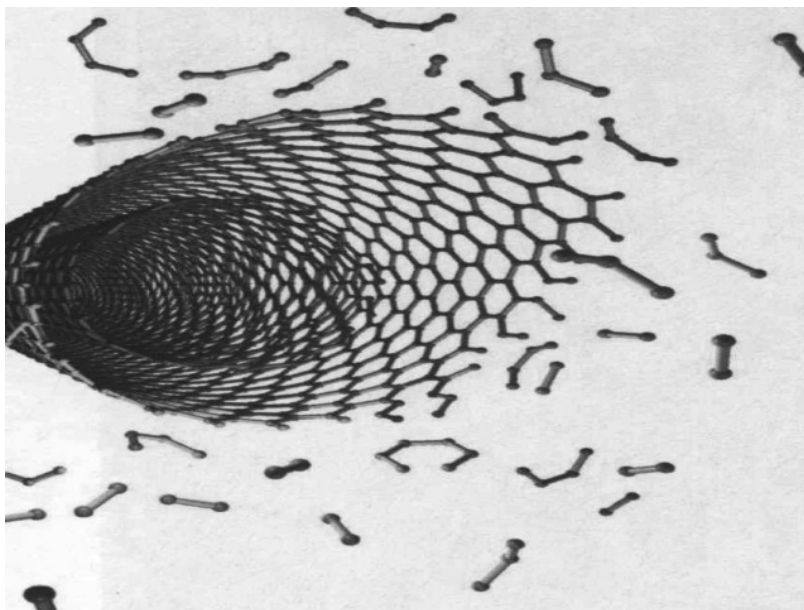


圖 2.3 奈米碳管自組裝示意圖

自組裝普遍存在於自然界中，如生物體的細胞即是由各種生物分子自組裝而成，而運用各種分子之自組裝亦是建構奈米材料非常重要的方法，這種所謂的「由下至上」(bottom-up) 法，乃目前被廣泛應用來製備具光、電、磁、感測與催化功能的奈米材料。自組裝的發生與系統能量商值有關，系統能量愈低或商值愈高，該狀態的自由能就愈低。另外，自組裝經常形成兩相或多相的結構，在兩相間的界面會有一個表面自由能(或表面張力)的存在，這也是誘導自組裝發生必須克服因素。

黑色素是一非常特別的天然色素的種類，但是我們對其分子與結構的資訊卻幾乎一無所知。動物黑色素與合成黑色素被發現可以形成微米、甚至奈米等級大小的構造，Sepia黑色素可以形成150 nm大小的聚集物(圖 2.4)，5-25 nm寬的粒子，以及直徑5 nm的纖維結構，而聚合的合成黑色素則擁有層狀的外觀。

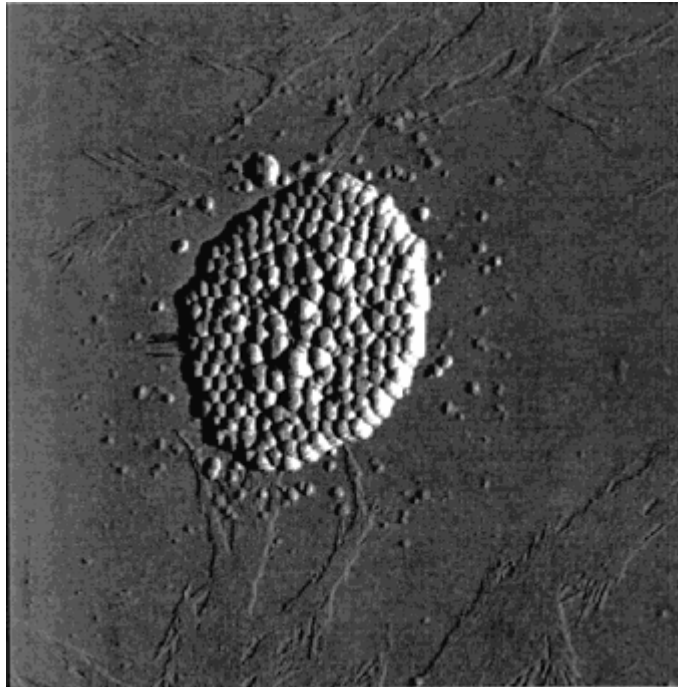


圖 2.4 Sepia eumelanin 聚集物

使用茶葉黑色素，經由適當的處理，我們最大可以得到數百微米大小的三腳纖維狀結構。在自組裝結構的形成中，乾燥過程是一個非常重要的關鍵。浸泡過黑色素溶液的晶片放入培養箱中乾燥，培養箱必須設定較低的溫度、較高的溼度，以獲取較長的乾燥時間。若乾燥時間過短，黑色素

分子將不會有足夠的時間進行規則排列，最後將無法得到自組裝結構。

2.2 有機導電高分子

所有的導電高分子都屬於所謂的”共軛高分子”。共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔。它由長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成(圖 2.5)。由於 sp^2 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵。我們可以想像，相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動。

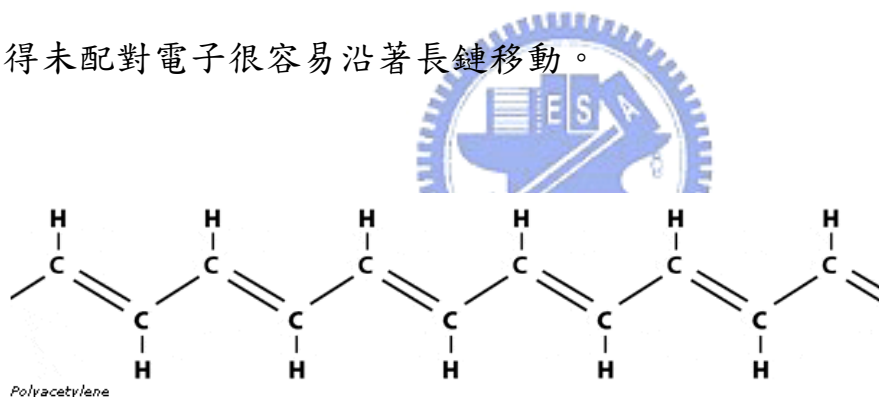


圖 2.5 聚乙炔

然而，實際的情況較為複雜，未配對電子很容易和鄰居配對而形成”單鍵-雙鍵”交替出現的結構。這種轉變稱為配對化(dimerization)，物理上稱為派若斯(Peirels)不穩定性。

為了使共軛高分子導電，必須要做摻雜。這和半導體經過參雜後可以經由荷電載子提高導電度類似。發現導電高分子的故事是頗具戲劇性。七零年代初，日本化學家白川英樹找到一個合成聚乙炔的新方法。有一次由於疏忽，多加了一千倍的催化劑，令他驚訝的是，這因此形成一個漂亮的銀色薄膜。這薄膜是純度很高的順式聚乙炔。

同時，化學家笛米德(A.G. McDiarmid)和物理學家希格(A.Heeger)正在研究有金屬光澤的無機高分子硫化氮(SN)_x。笛米德在一次東京的研討會裡提到這項研究，後來白川和笛米德有機會碰面討論，當笛米德聽到白川發現了具銀色光澤的有機高分子，就邀請他到賓大訪問。白川以及來自台灣的博士後研究員姜傳康藉著加碘蒸氣改變聚乙炔的性質，令他們驚訝的是，順式聚乙炔的導電度因此增加了一百萬倍。第一個導電高分子就此誕生！

他們和同儕將發現發表在化學協會期刊的化學通訊，這是讓他們贏得2000諾貝爾獎的論文。姜傳康於1965年畢業於師大物理系，現在在美國的國家科技研究院(NIST)的高分子部門工作。

2.2.1 聚合分子電子元件

眾所週知近代固態半導體元件微小化至奈米尺度時，其所利用的「top-down」微影(lithographic)蝕刻製程技術變得越加難以控制，且在傳統架構下由材料的特性也預知了元件效能的物理極限，若再加上高昂的儀器設備支出，這勢必終結矽製程積體電路近四十年來所遵循的*摩爾定律(Moore's law)。相較於固態電子元件發展所面臨的限制，分子電子元件的研究與進展似乎提供我們另一選擇與方向—它允許我們利用「bottom-up」有機化學合成的方式進行組裝，並且能在工程上更有彈性地調整其物理與電學特性；近年來已吸引許多研究團隊相繼投入這個領域。



*摩爾定律是指一個尺寸相同的晶片上，所容納的電晶體數量，因製程技術的提升，每十八個月會加倍，但售價相同；晶片的容量是以電晶體(transistor)的數量多寡來計算，電晶體愈多則晶片執行運算的速度愈快，當然，所需要的生產技術愈高明。

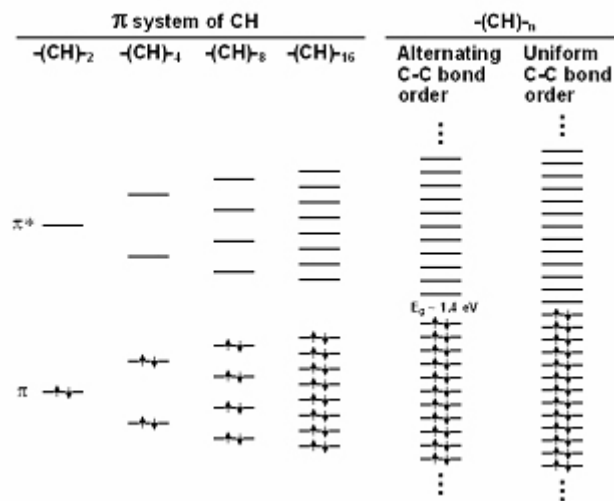


圖 2.6 聚乙炔分子能階狀態圖，當共軛長度增加時，能隙 E_g 最隨之變小。

過去幾年，奈米碳管與導電性聚合分子已是分子電子元件發展上最熱門的兩類材料，然而以導電性聚合分子作為電子元件建構模組有如下的特點：

- 達到微小化單一電子元件的尺度極限，並且擁有極高的功能性密度，如一個切換元件(switch)和記憶元件(memory)便可以安排在單一之單分子層。
- 可以以「bottom-up」的方式，自發性、自組裝(self-assemble)地佈局在具有特定表面親合力(affinity)的區塊。
- 因為分子是完美材料的建構單位，在熱力學平衡下，並沒有如塊體(bulk)材料般所必然存在的晶格缺陷(defect)。
- 分子元件如共軛寡聚物(conjugated oligomeric)系統的電荷傳遞，可藉由共

軌 π 鍵非區域化(delocalization)達成，例如聚對苯類(poly p-phenylene)及聚乙炔(polyacetylene)。如圖 2.6 顯示聚乙炔能隙最低可達 ~ 1.4 eV或0 eV，具半導體或金屬的傳導性質；矽、鍺、砷化鎵的能隙分別是1.12 eV、0.66 eV、1.424 eV)就是極好的例子。

相對於固態半導體材料的共價帶(valence band)以及傳導帶(conduction band)，共軛寡聚物分子也有相似的“最高已填滿分子軌域”(HOMO, the highest occupied molecular orbital)和“最低未填滿分子軌域”(LUMO, the lowest unoccupied molecular orbital)與之對應，HOMO與LUMO二者同樣被能隙 E_g (energy band gap)所隔開。但又不像固態材料近乎連續的能階密度，此類鏈狀聚分子在幾何維度上受到限制，因此具有較為明顯的分立能階。

2.2.2 導電性生物分子

這類可當作導電材料的寡聚物分子之共軛雙鍵結構，在天然物中也富含具有異戊二烯單元(isoprene unit)的生物分子，如為維他命A(vitamin A)、 β -胡蘿蔔素(β -carotene，圖 2.7)、烯類(terpenes)分子、黑色素(melanin)、...等，若利用這類分子所形成的電子元件，仍將擁有上述A.~E.之優勢及特點。

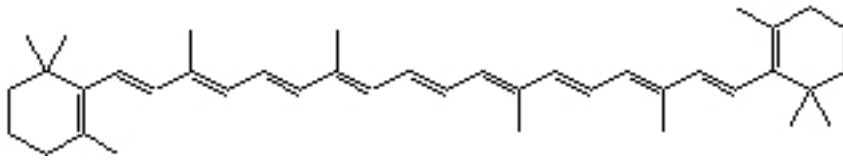


圖 2.7 β -胡蘿蔔素

此外，若以DNA、Nucleoside、ET proteins、...等作為電子元件的材料，則將使其功能性密度大幅提升，預期可附加的潛在優勢如下：

F. 在適當的生化反應條件下，其自發性、自組裝、定位定向製程及材料的製備(複製與放大)，更加有效率。

G. 生物分子辨識功能(bio-molecular recognition)使其能在高靈敏生物感測器與分子計算器的運用上作出貢獻。

H. 生化反應的催化功能(catalytic function)—以酵素作為電子元件，可以執行特定的催化反應，甚至可以達成仿生的調控功能。

事實上，生物分子常具有特殊的功能性構形、極性分佈、催化活性、分子配對專一性、...等，且呈現多樣的電性特徵與傳導機制，如研究發現：在不同序列與評估條件下，DNA的導電特性也將不同，分別是一絕緣體、良導體、寬禁帶之半導體。在結構生物學日益發達的現今，生物分子內的電荷傳遞機制之基礎研究也漸獲重視。如何同時利用其電性特徵與生物功能

以建構“生物-工程混成元件”將是奈米、生物電子領域極重要且熱門的研究
課題。



第三章 實驗

基板的選擇與表面的乾淨度，對薄膜、電性、元件品質有決定性的影響。為了配合目前半導體製程，本實驗採用的基板為 Si-Tech Inc 公司生產之 n-type 之四吋矽晶圓。

3.1 茶葉黑色素非晶態薄膜、自組裝結構的製作



茶葉黑色素薄膜成膜、或自組裝結構形成前，須先清潔基板上殘餘的各種雜質，為除去基板表面在物理或化學的研磨及拋光時留下來的有機物、化學氧化物、微小粒子、鹼金屬離子等等，必須使用 RCA clean，以獲得乾淨的基板表面，而清洗徹底的程度，對未來即將附著在其上的茶葉黑色素的型態與性質有決定性的影響。清洗步驟如下：

每一步驟「前」、「後」與「之間」均需使用 D.I. water 清洗五分鐘。

1. 將基板置入裝有 3:1 的硫酸、雙氧水 (H_2SO_4 、 H_2O_2) 的燒杯中，利

用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘(75~85°C)，以除去基板上的有機物。

2. 將基板置入 1 : 100 的氫氟酸、水 (HF、H₂O) 溶液中，在室溫中放置直到基板不沾水，以除去化學氧化物。
3. 將基板置入裝有 1 : 4 : 20 的 氫氧化銨、雙氧水、水(NH₄OH、H₂O₂、H₂O) 的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘(75~85°C)，以去除微小粒子。
4. 將基板置入裝有 6 : 1 : 1 的 鹽酸、雙氧水、水(HCl、H₂O₂、H₂O) 的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘(75~85°C)，以去除鹼金族離子。
5. 將基板置入 1 : 100 的氫氟酸、水 (HF、H₂O) 溶液中，在室溫中放置直到基板不沾水，以除去化學氧化物。
6. 以氮氣槍將基板吹乾。

3.1.1 溶液披覆

首先在茶葉黑色素溶液塗上基板前，需用氮氣槍清潔晶片表面，以減少空氣中灰塵雜質之影響。本論文中採用浸泡—乾燥法成膜，使用 pipetman

吸取定量溶液，如此可在有限面積形成許多不同條件的薄膜；或利用玻璃培養皿浸泡晶片，如此可得大範圍厚度均勻的薄膜。

3.1.2 非晶態薄膜成膜過程

將尚未乾燥之晶片，放入培養箱（Incubator）進行乾燥成膜處理，使溶劑揮發消失，形成非晶態薄膜。在此過程中，薄膜特性的好壞與否大多取決於乾燥時間的長短。黑色素薄膜在乾燥時間過長時，會因體積收縮太快而導致薄膜裂縫的生成。本實驗選擇恆溫 37°C，以濃度決定乾燥時間，不同濃度配合不同持溫時間，高濃度時間短，低濃度時間長，一但薄膜形成即立刻將晶片取出培養箱。以濃度 1%、體積 100 μ L 的溶液為例，所需要的時間約為 20 分鐘，而 0.125%、相同體積的溶液約需要 30 分鐘。

3.1.3 自組裝結構形成過程

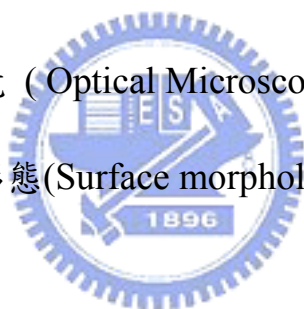
將尚未乾燥之晶片，放入培養箱（Incubator）進行乾燥成膜處理，使溶劑揮發消失，形成非晶態薄膜。將已經覆蓋非晶態薄膜的晶片，以噴灑器用 70%酒精溶液噴灑三次，每次噴灑量約為 900 μ L，噴頭與晶片的距離約

為 10 cm，接著將晶片上的液體去除，放置在室溫下等待晶片自然乾燥。因外界濕度、溫度等影響，均會造成結構的破壞，因此乾燥後所得之自組裝結構須妥善保存，避免儲存於溼熱的場所。

3.2. 非晶態薄膜性質分析

3.2.1 光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析

利用光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析，可以觀察各種成膜條件下薄膜的表面形態 (Surface morphology)。



3.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析

利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) 可以觀察各種鍍膜條件下薄膜表面的組態 (Surface morphology)，使用機型為國家奈米元件實驗室 HITACHI S-4000 型之掃描式電子顯微鏡，操作時加速電壓為 30 KV，以冷陰極場發射成像觀察薄膜表面型態。

3.2.3 半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析

利用半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 可以觀察各種成膜條件下，薄膜導電的特性。使用機型為國家奈米元件實驗室，半導體元件參數量測系統，型號為 HP 4156，以 Diode mode 操作，利用奈米圖形，60 nm 和 80 nm nanogap，來測試茶葉黑色素非晶態薄膜的電流—電壓曲線圖。



如無機半導體利用摻雜改良電性一般，有機半導體則是利用氧化的方式進行摻雜。本實驗利用通氧方式進行茶葉黑色素溶液的氧化，並且利用 nanogap 進行電性量測。

3.2.4 光學密度(Optical density, OD)分析

利用光學密度(Optical density, OD)分析儀，我們可以取得茶葉黑色素薄膜的吸收光譜，再藉由 Tauc model 換算得到薄膜的 Energy gap。

我們將 100 μ L、0.1%的茶葉黑色素溶液滴在石英玻璃上，放入培養箱

內加溫至 37°C 進行乾燥，接著使用的光學密度分析儀進行分析。

3.3 自組裝結構性質分析

3.3.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析

利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)可以觀察自組裝結構的表面形貌(Surface morphology)。使用機型為國家奈米元件實驗室 HITACHI S-4000 型，操作時加速電壓為 30 KV，以冷陰極場發射成像。



3.3.2 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析

X 光射線繞射法(X-ray diffraction, XRD)為一種簡單、直接、非破壞性的分析方法，可用在製程開發的早期階段分析薄膜。布拉格 (W. L. Bragg) 認為 X 光在進入晶體中時，會被原子所組成之晶面所反射，如圖 3.1 所示。

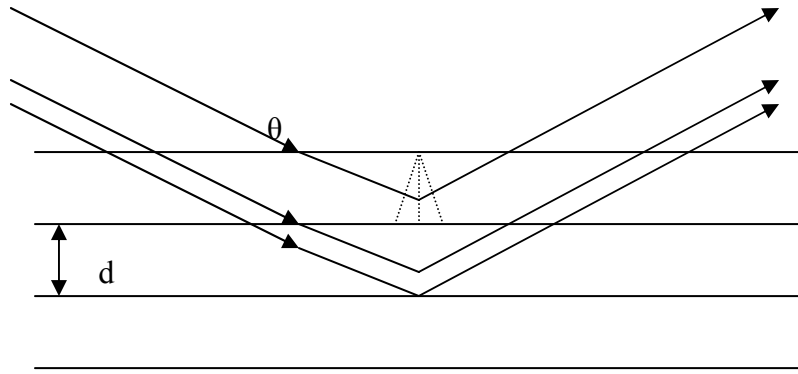


圖 3.1 布拉格繞射圖

當入射光被兩相臨晶面所反射，兩反射光束會有一光程差，由布拉格繞射定律 (Bragg's Law)：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

其中 d 為晶面距離， θ 為入射光與晶面夾角。

當光程差為光源波長 λ 之整數倍時，各光波之振幅會有加成之效果，而形成建設性干涉。由於 X 光波長遠較可見光或紫外光短，可視晶格為三度空間光柵，用來從事材料內部原子結構的分析工作。X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) 之原理，即為固定 X 光波長 λ ，改變入射角 θ ，用以求得晶體之面距，如圖 3.1 所示。

使用的機型為清華大學貴儀中心 Rigaku XRD X 光繞射分析儀，來研究茶葉黑色素薄膜在不同條件參數下其晶體結構的變化情形。其操作條件如

下：

X 光源為銅靶 (Cu K, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)，繞射角度 2θ 為 $60^\circ\sim 80^\circ$ ，掃瞄速率為 4.000 deg/min ，操作電壓為 30kV ，電流為 20mA 。

3.3.3 半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析

為了進一步了解茶葉黑色素非晶態薄膜與其自組裝結構的性質差異，我們利用半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 來取得自組裝結構的電性數據。

為了量測這些極為細小的自組裝結構，我們利用 photolithography 法，製作金電極於成長有二氧化矽的矽晶片。好的電極材料除了導電性要好之外，附著性、抗氧化能力、表面狀態是否有助於薄膜之成長，都是考量的因素。貴金屬 (Ag、Au、Pt) 具有抗氧化特性。在此選用金 (Au) 為電極材料，但金與二氧化矽的附著性不好，所以在中間加入鉻 (Cr) 薄膜，以增加附著性。本論文使用 Au/Cr/SiO₂/Si 製作茶葉黑色素量測用的電極結構，並選用六個三角形為一組的形式，試圖增加三腳纖維狀結構與金電極連接的機會。

3.4 元件製作

3.4.1 熱蒸鍍 (Thermal Evaporation)

利用直接加熱的阻抗源 (resistance source)：通常是由像鎢般具有高電阻係數材料所製成，將這些材料壓成薄片而中間深凹，以使蒸鍍的材料放置其中。當電流通過時，凹槽受熱而使得欲蒸鍍材料溶解蒸發，以蒸鍍於晶圓上，其主要限制是鎢的熔點約 1400°C ，可適用於金，鋁及鎂等較低熔點的金屬，而鉻的熔點較高，在其溫度限制邊緣。此方法基本上屬於蒸氣凝結過程，所以基體本身的溫度會影響膜的變形與否。



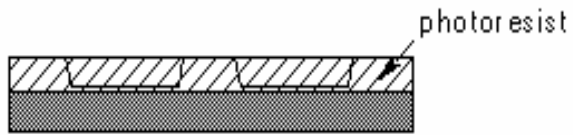
3.4.2 剝離成形 (Lift-off patterning)

光阻是一種感光的材料可分為正光阻及負光阻，正光阻經曝光顯影後，會得到與光罩相同的圖案；反之，負光阻則得到反相的圖案。由於正光阻的解析度較佳，且顯影及去除都較負光阻簡單，因此常被用於小線寬的微影製程中。本研究依製程的需求使用正光阻 FH6400，FH6400 為薄膜光阻，厚度在 $1\mu\text{m}$ 左右。

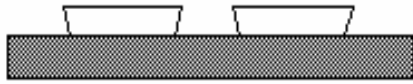
顯影是利用曝光部分及未曝光部分之光阻在顯影液中溶解度的差別，將溶解度高的部分去除，來進行圖形的定義。如正光阻曝光後其鍵結被打斷，可將之溶解，未曝光部分則存留，使圖形出現。微影製程完成後就可進行薄膜的成膜或蝕刻工作，當光阻的利用結束後，利用丙酮（Acetone）來去除光阻。

而剝離成形（Lift-off patterning）製程則是利用需有金屬區域之光罩，黃光製程後，蒸鍍金屬上去，再利用蝕刻方式將犧牲層溶解以剝離其他區域的金屬附著。此種方法對於無法利用蝕刻達成之金屬圖樣特別有用。步驟如圖3.2所示。





1. 旋塗上光阻，進行光罩曝光。



2. 定義光罩圖案。



3. 蒸鍍上金屬。



4. 藉由 ACE 溶去光阻，帶走光阻

上的金屬，留下所需金屬圖案。



圖 3.2 lift-off 流程圖

3.4.3 元件製作流程

我們所採用的基板規格如下：n-type 的 4 英吋矽晶圓。

1. 所有製程均依據 RCA clean 清洗並去除水分。
2. 使用爐管進行濕式氧化法，成長 5000Å 二氧化矽 (SiO_2) 作為電性隔絕層。



3. 第一道光罩：

- (a) 將晶片置入烤箱，以 150°C 烘烤 30 分鐘，以確實除掉表面水份。
- (b) 上 HMDS，以確保正光阻 FH6400 在表面的附著。
- (c) 旋塗上正光阻 FH6400，第一階段轉速 1000 rpm，10 sec，第二階段轉速 5000 rpm，30 sec。
- (d) 軟烤 (soft bake)：80°C，3 分鐘。
- (e) 曝光：使用 Karl Suss 曝光機，不加濾鏡，曝光時間為 8 秒。將金電極的圖案先定義於基板上。
- (f) 顯影加定影：浸入顯影液 AZ300 中大約 60 秒後，等待至晶片停止溶出紅色水煙。再浸入純水中 30 秒定影，以氮氣吹乾。

(g) 硬烤 (hard bake) : 120°C , 3 分鐘。

(h) 金屬化 : 以熱蒸鍍機 (Thermal coater) , 於晶片上先蒸鍍上 200 \AA 厚的鉻 (Cr) , 再在其上蒸鍍上 2000 \AA 厚的金 (Au) 。蒸鍍鉻當作黏著層 (adhesion layer) , 以增加金與晶片的結合度。

(i) lift-off 製程 ; 將鍍好金的晶圓置入丙酮 (Acetone) 中 , 使蒸鍍於光阻上的金和鉻隨光阻的溶解而脫落 , 為確定完全脫落 , 可將丙酮振盪。如此一來 , 即可將光阻上方的金屬層一併剝離 , 只留下金電極的圖案於基板上。



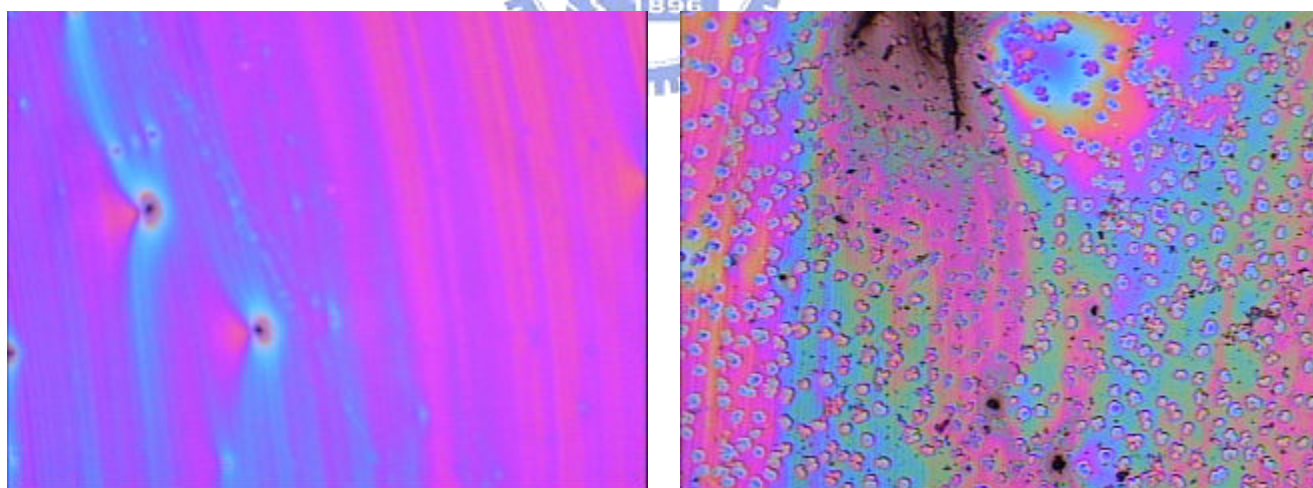
本論文將以上各節所述各部分加以整合 , 初步建立一套元件系統 , 並利用此系統做茶葉黑色素特性分析的工作 , 獲得良好的實驗結果。

第四章 結果與討論

4.1 茶葉黑色素非晶態薄膜性質分析

4.1.1 光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析

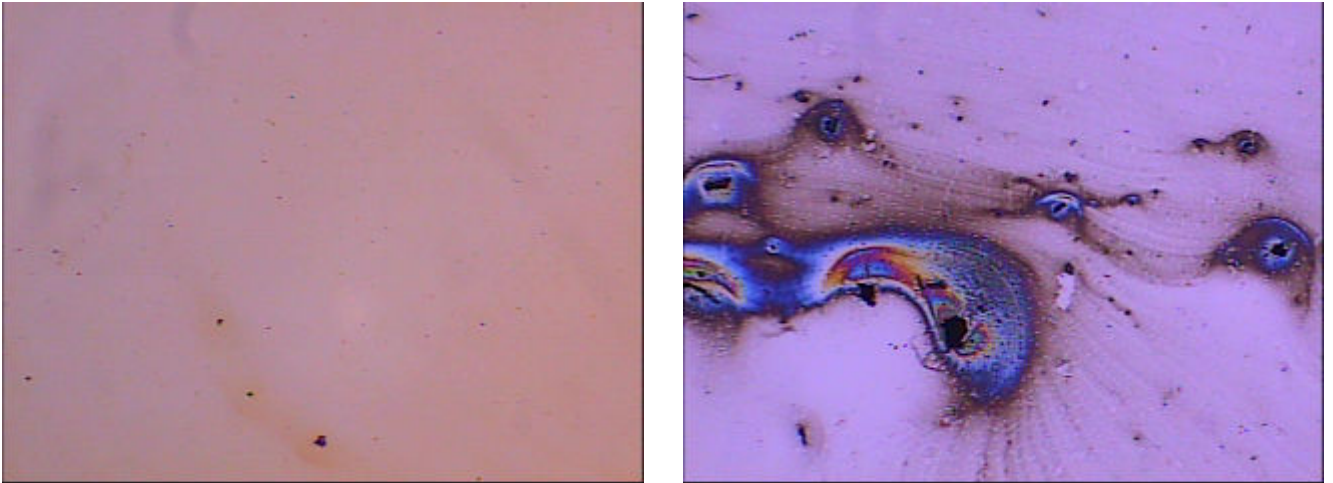
利用光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析，可以觀察各種成膜條件下薄膜的表面形態(Surface morphology)，實驗結果如圖 4.1、4.2、4.3。以三種濃度 0.1%、0.01%、0.001%在矽晶圓上成膜，不論是純化處理後的茶葉黑色素或是一般茶葉黑色素，均無明顯規則結構。



(a)

(b)

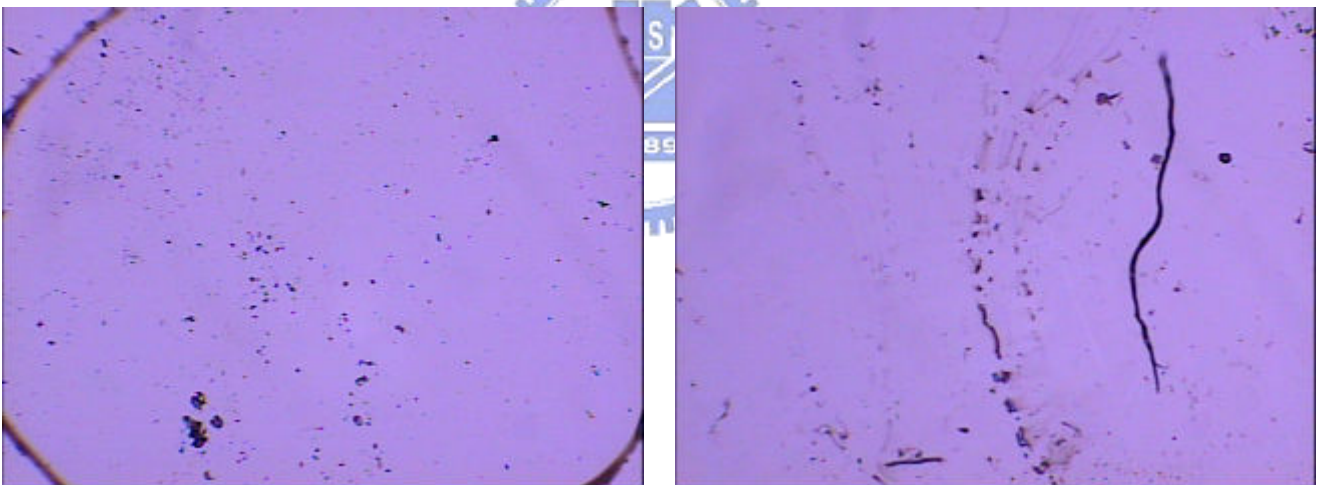
圖 4.1 0.1%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖，(a) 純化處理後的茶葉黑色素，(b) 一般茶葉黑色素。



(a)

(b)

圖 4.2 0.01%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖，(a) 純化處理後的茶葉黑色素，(b) 一般茶葉黑色素。



(a)

(b)

圖 4.3 0.001%茶葉黑色素薄膜 50 倍 OM 圖，(a) 純化處理後的茶葉黑色素，(b) 一般茶葉黑色素。

我們可以發現，純化處理後的茶葉黑色素較一般茶葉黑色素含有較少的雜質，薄膜的均勻性也較佳。

4.1.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析

利用 SEM (Scanner Eleetric Microscopy) 觀察薄膜表面結構及是否有突起破裂情況。由 SEM 觀察茶葉黑色素非晶態薄膜之表面形貌之分析，其量測結果如圖 4.4。

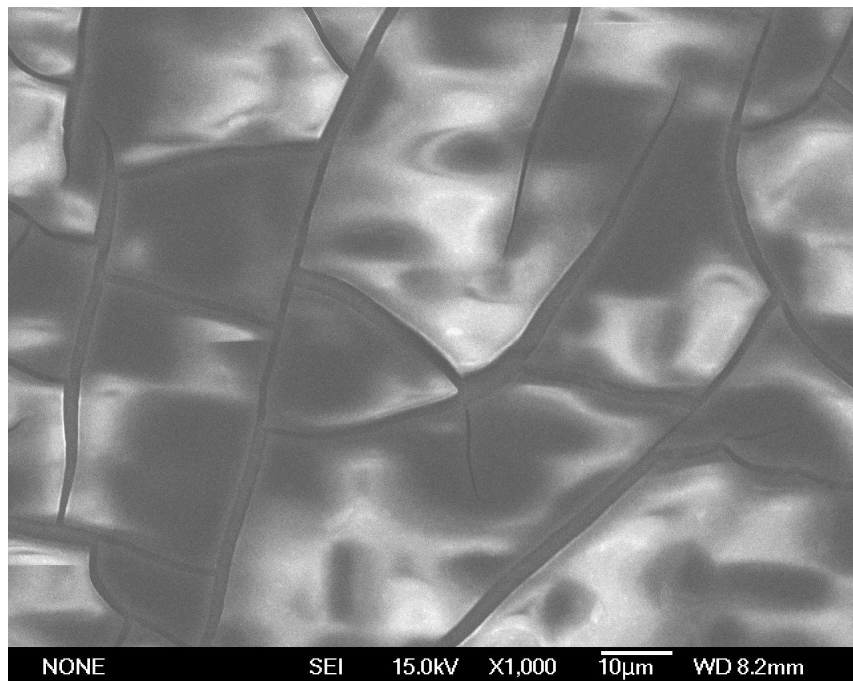
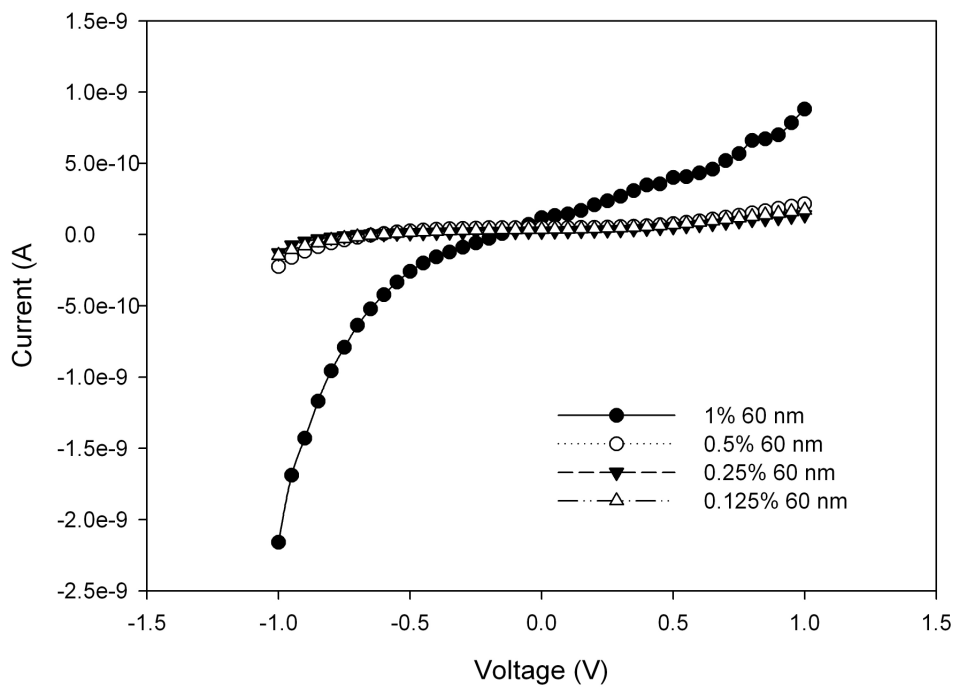


圖 4.4 非晶態薄膜 top-view 之 SEM 圖

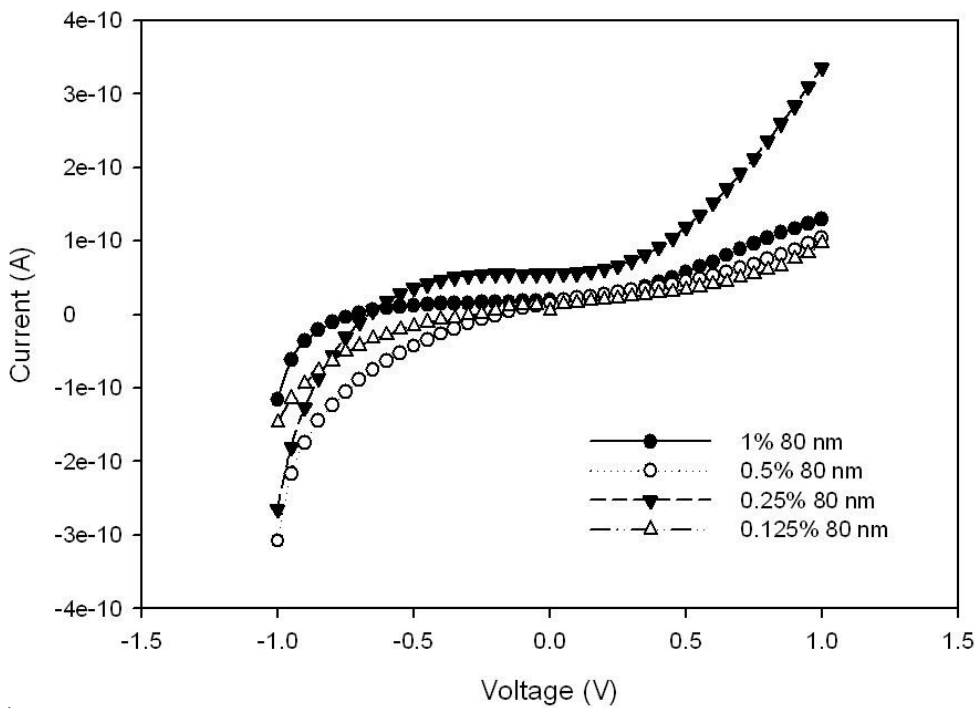
由SEM圖可發現，大多數的薄膜都呈現不規則的龜裂，詳細的破裂原因，可能為乾燥時間過久、溶液濃度過高、塵粒附著基材表面等。由於真空狀態會造成薄膜內的水分蒸發，因此隨著拍攝次數的增加，試片破裂情況越趨嚴重，嚴重時甚至與基板脫離，如此我們可以得知，「乾燥」為試片表面龜裂的主要原因。

4.1.3 半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析

利用半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 可以繪製電流—電壓曲線圖，觀察各種成膜條件下，薄膜導電的特性。電流—電壓曲線圖的繪製在探討物體導電性方面，是最為基本且受到廣泛使用的方式，在此我們利用 60 nm 和 80 nm 兩種寬度的 nanogap，來進行測試。實驗結果如圖 4.5，我們可以發現，只有 1% 的薄膜在 60nm nanogap 上可以量測到明顯電流，且在負電壓持續增強下，有崩潰(break down)的現象產生，在 80 nm nanogap 上，我們可以觀察到薄膜只讓正電流通過，具備整流(rectify)的效應，尤其以 1% 及 0.25% 較為顯著。



(a)



(b)

圖 4.5 電流—電壓曲線圖，(a) 60 nm，(b) 80 nm nanogap。

本實驗利用氧氣作為氧化劑，將茶葉黑色素溶液氧化，藉由通氧時間對氧化的程度進行控制，利用 80nm nanogap 進行電流—電壓曲線圖的量測，從中取得不同氧化程度黑色素薄膜的導電性。實驗結果如圖 4.6，導電性以氧化前為最高，一但氧化開始，導電性立即降低為原本的一半；在氧化進行 40 分鐘後可以得到最高的導電度。導電性的降低可能是由於部份茶葉黑色素的共軛結構遭到氧化破壞，由不飽和結構轉為飽和結構，造成電子的傳遞遭到阻礙。

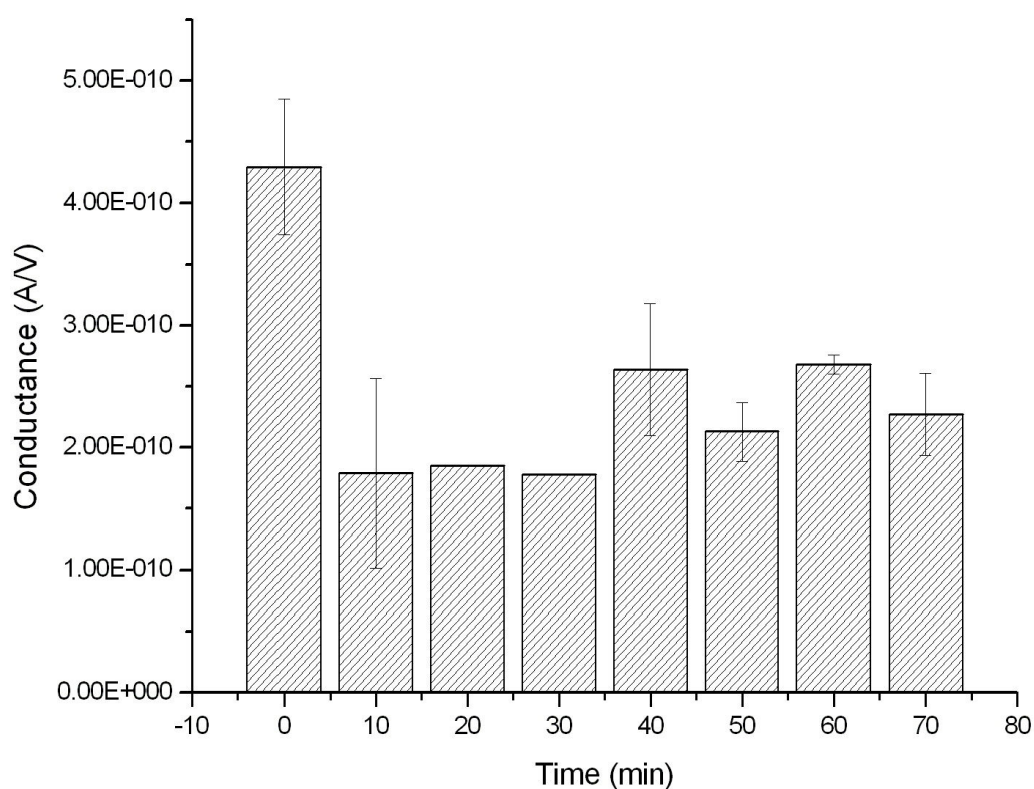


圖 4.6 茶葉黑色素氧化程度對導電性的影響

4.1.4 光學密度(Optical density, OD)分析

利用光學密度(Optical density, OD)分析儀，我們可以取得茶葉黑色素薄膜的吸收光譜，再藉由 Tauc model 換算得到薄膜的 Energy gap。

$$\alpha(E)E = B(E - E_{\text{Tauc}})^2$$

其中 E 為 photon energy，B 為 edge width parameter。的量測主要是由繪製 $(OD \times E)^{1/2}$ 對 E 的圖，並且外插圖形的線性部份至橫軸，橫軸截距即為 E_{Tauc} 。



如圖 4.7 所示，0.1% 茶葉黑色素薄膜具有 ~0.5eV 的 Energy gap，與無機半導體 Si 的 1.12eV、GaAs 的 1.42eV、Ge 的 0.66eV 相同，皆屬於 narrow band gap。半導體的電路特性不同於導體、非導體，其導電能力具方向性，可用來製造邏輯線路，使電路有處理資訊的功能。

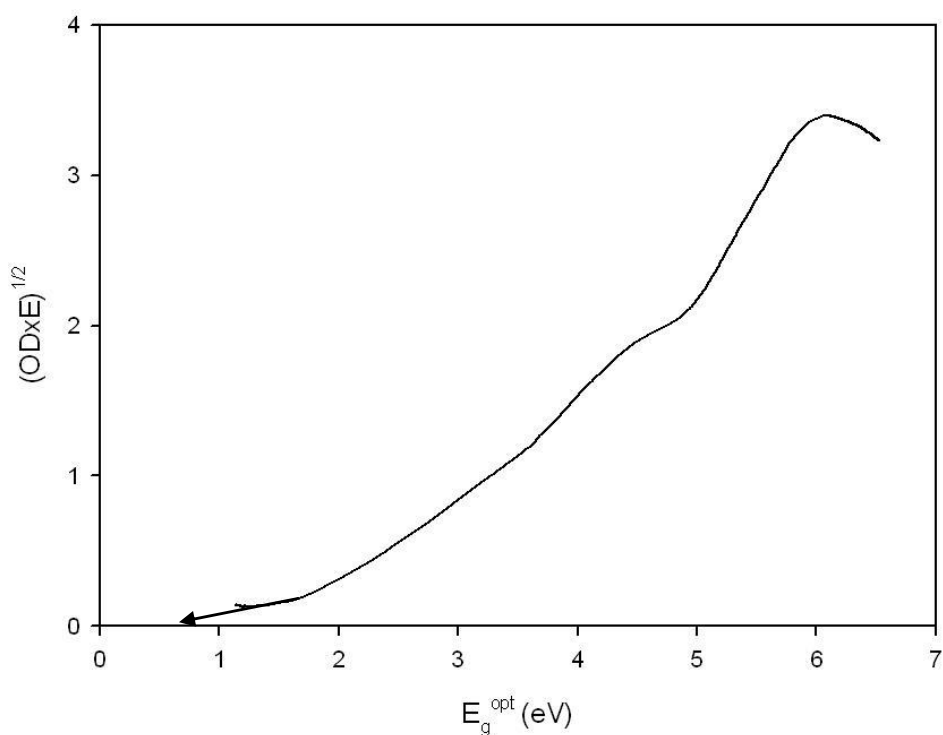


圖 4.7 非晶態薄膜之 optical gap



4.2 茶葉黑色素自組裝結構性質分析

4.2.1 光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析

利用光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM) 分析，可以觀察各種條件下自組裝結構的表面形態 (Surface morphology)。實驗結果如圖 4.8、4.2、4.3。以四種濃度 1%、0.5%、0.25%、0.125% 的茶葉黑色素溶液滴在各種基材上製作自組裝結構，基材分別為玻璃、修飾 glutaraldehyde 的玻璃、金、二氧化矽、修飾 glutaraldehyde 的二氧化矽等。

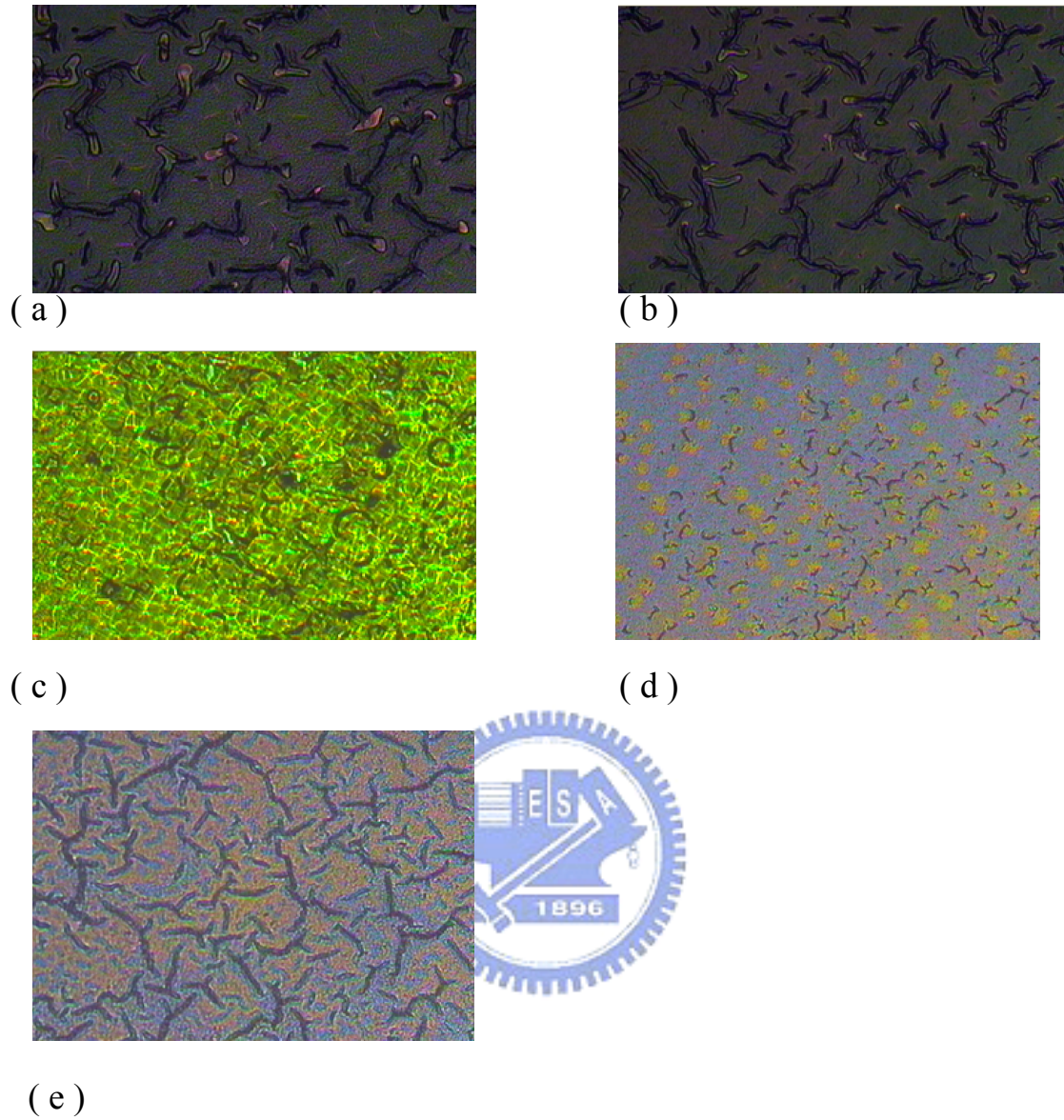


圖 4.8 茶葉黑色素100倍OM圖，(a) 基材為玻璃，(b) 基材為修飾 glutaraldehyde 的玻璃，(c) 基材為金，(d) 基材為二氧化矽，(e) 基材為修飾 glutaraldehyde 的二氧化矽

我們可以發現，不論在親水性的表面或是疏水性的表面，茶葉黑色素均可以形成三腳纖維狀的結構。

4.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy , SEM) 分析

由 SEM 觀察茶葉黑色素自組裝結構之表面形貌之分析，其量測結果如圖 4.9。圖中亮色三角形為量測所使用的金(Au)電極，其餘暗色部份為二氧化矽(SiO₂)，我們可以發現，不論在金電極或是二氧化矽表面，都有三腳(tripod)纖維狀(fibrous)的物體，這些就是茶葉黑色素的自組裝結構。

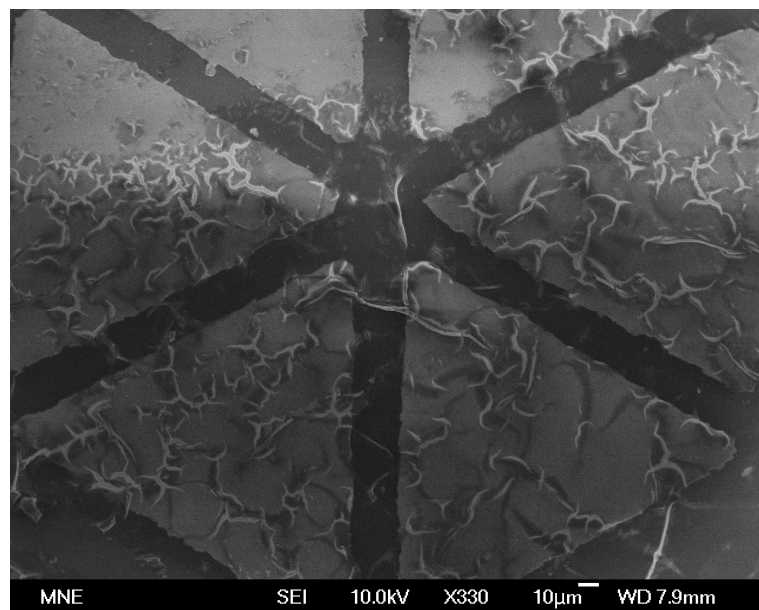
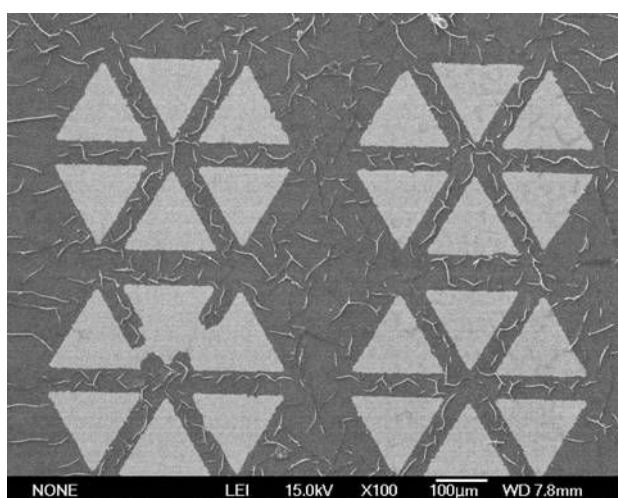
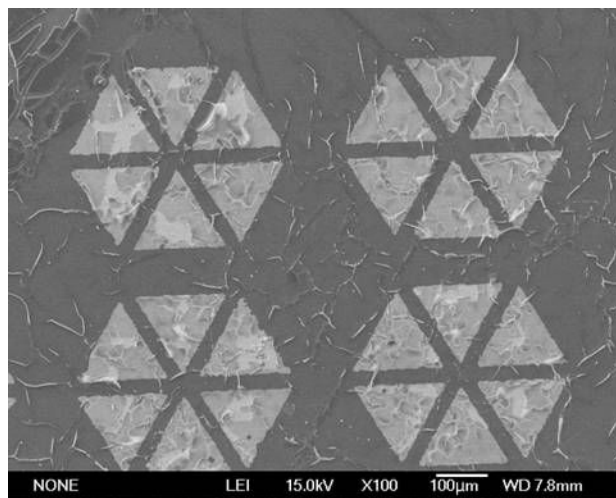


圖 4.9 茶葉黑色素自組裝結構之SEM圖

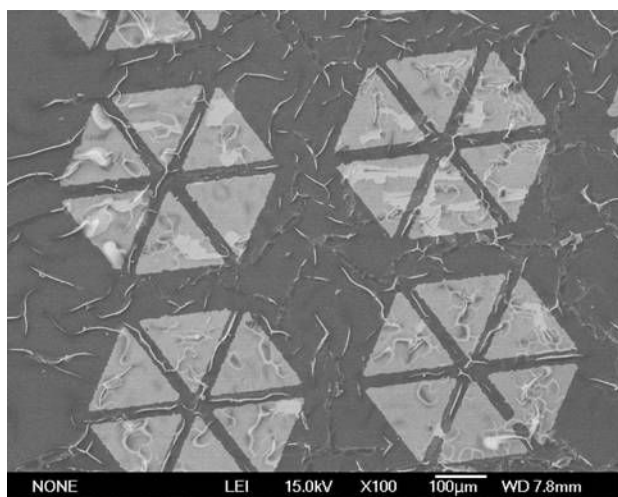
進行氧化反應時，我們發現，自組裝結構的形成開始有了選擇性。當氧化程度較低時，自組裝結構自由形成於親水性的二氧化矽表面與疏水性的金電極表面；隨著氧化程度的增加，我們可以觀察到自組裝結構有避開金電極的趨勢，傾向形成於二氧化矽的表面；若氧化程度持續增加，我們將只能觀察到非晶態薄膜的部份，自組裝結構將不再形成。



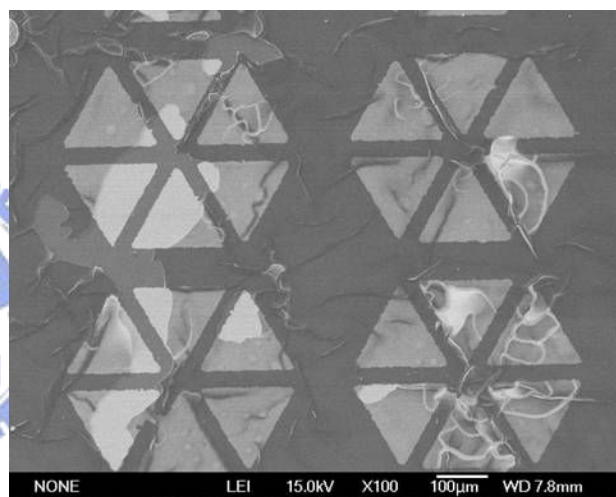
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.10 氧化處理後自組裝結構之SEM圖，(a)10 min，(b)30 min，(c)50 min，(d)70 min

4.2.3 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析

利用XRD (X 光繞射分析) 進行結構的分析，圖所示為所製作非晶態薄膜其 XRD 圖，繞射角 2θ 所對應 cps 表示結構的強度，有peak形成表示

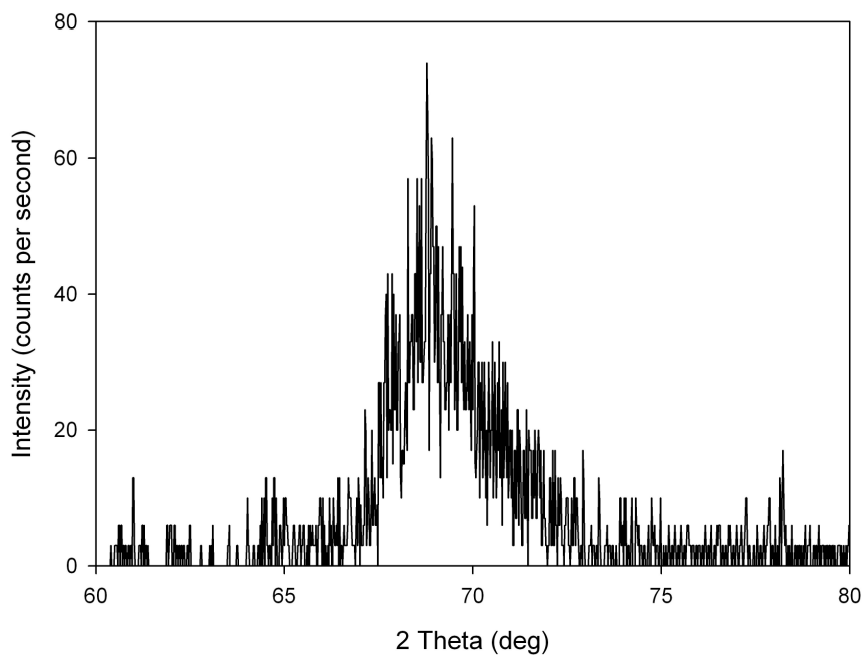
此處有強度(intensity)較高的某結構,至於為何種結構,則可查 JCPDS 表。

如表二所示。

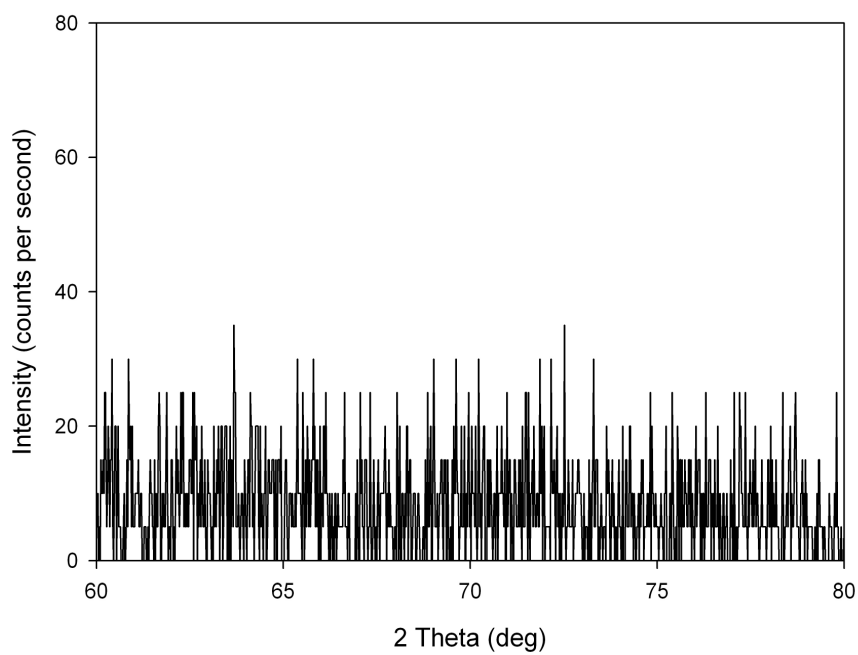
hkl	d (Å)	2θ
001	4.416	21.41
100	4.036	22.01
101	2.890	30.92
110	2.850	31.36
111	2.351	38.25
002	2.073	43.63
200	2.018	44.88
102	1.844	49.38
201, 210	1.810	50.37
112	1.677	54.69
211	1.655	55.48
022	1.446	64.38
220	1.427	65.34
003	1.382	67.75
212	1.361	68.94
221, 300	1.350	69.58
103	1.308	72.16
301, 310	1.280	73.99
113	1.244	76.52

表 4.1 JCPDS 表

其量測結果如圖 4.11 所示,茶葉黑色素自組裝結構大約在 $2\theta=61^\circ$ 、 68° 、 78° 有微弱的反應,若假設其內部構造屬於 cubic system,則此構造可能為 simple cubic。



(a)



(b)

圖 4.11 茶葉黑色素之X光繞射圖，(a)自組裝結構，(b)非晶態薄膜

4.2.4 半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement) 分析

利用半導體元件參數量測系統 (Semiconductor Electrical Parameter Measurement)，我們可以取得自組裝結構的電性數據。其測量結果如圖 4.12。

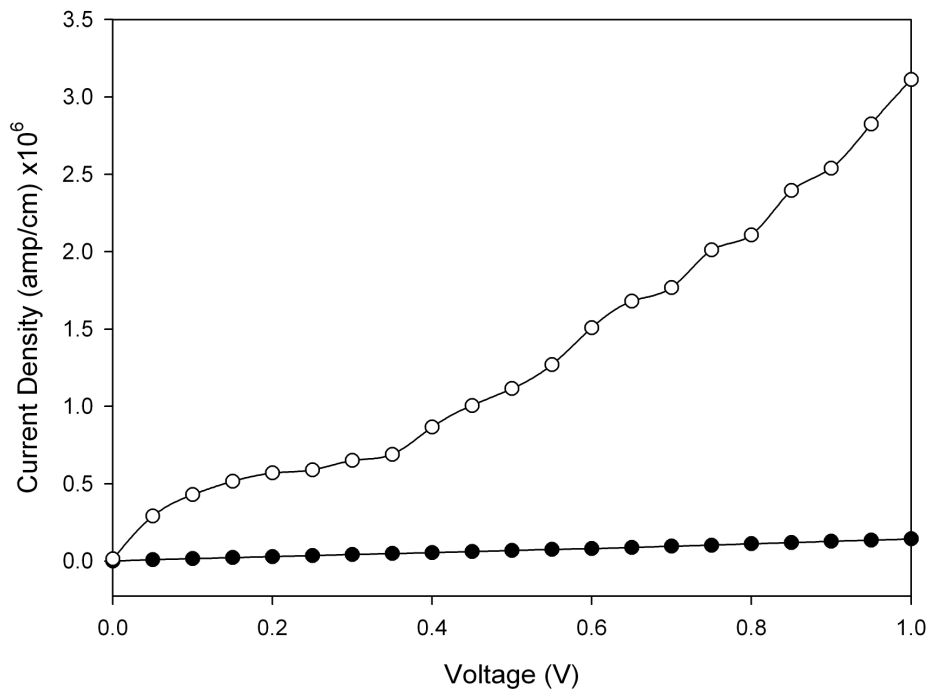


圖 4.12 茶葉黑色素自組裝結構對非晶態薄膜之 current density-voltage 圖

圖中我們可以發現，自組裝結構與金屬間幾乎不具有蕭基能障 (Schottky barrier)，電流－電壓成線性關係，且導電度達到 $5.75 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 之多，為非晶態薄膜的 30 倍(圖 4.13)。

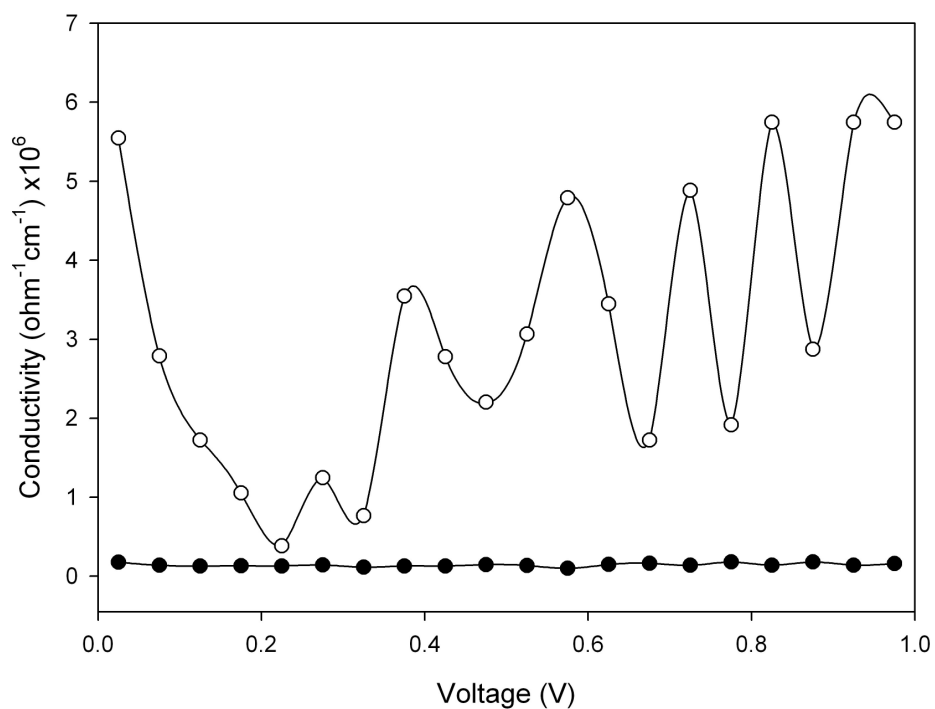


圖 4.13 茶葉黑色素自組裝結構對非晶態薄膜之conductivity- voltage圖

此電性的改變，主要是由於具備規則排列的自組裝結構的缺陷較少，且與金電極之間的介面有較好的契合性，因此金屬-半導體介面，由非晶態薄膜的蕭基接觸 (Schottky contact) 轉為自組裝結構的歐姆接觸 (Ohmic contact) 。

同樣利用通氣的方式進行氧化，接著利用氧化後的黑色素溶液進行自組裝結構的形成，並且對其進行電性量測，結果如圖 4.14。

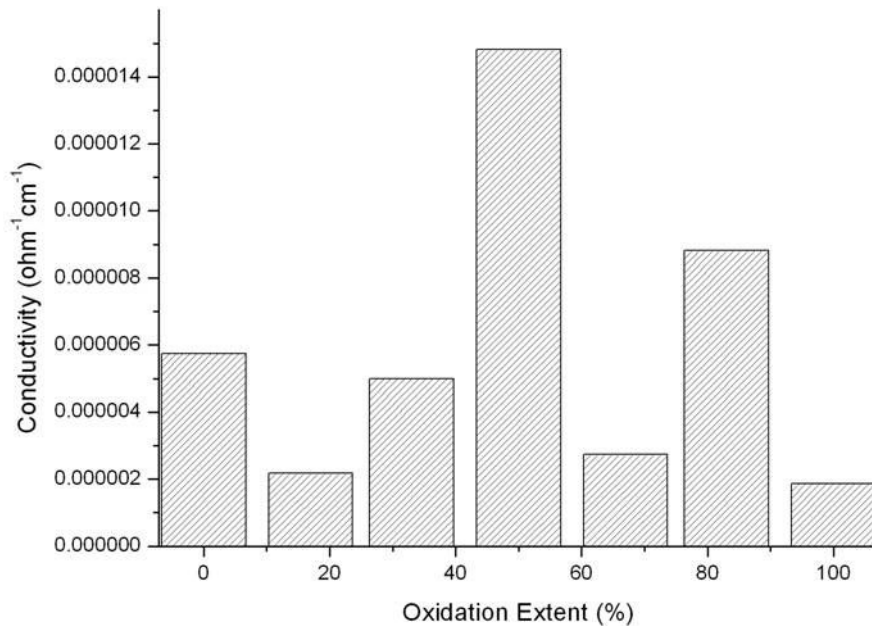


圖 4.14 自組裝結構氧化程度對導電性的影響

氧化一開始，導電性立即降低，不到原本的一半，在氧化進行 30 分鐘後，導電性急速上升到 $1.4 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的最大值，之後又陡降，直到 70 分鐘的最小值。導電性隨氧化時間的增加而先上升後下降，可能是由於自組裝結構的親疏水性，隨氧化程度的增加而變化。如圖 4.10 所示，氧化時間到達 30 分鐘時，自組裝結構自由地形成於二氧化矽基材與金電極之上，成為電流的橋樑，因此電流可以不受阻礙地通過自組裝結構，傳導於金電極之間。而之後隨著氧化程度增加，自組裝結構轉變為親水性，因此傾向遠離金電極，使其與金電極間的介面產生變化，造成電子的傳遞遭到阻礙。

4.3 元件製程分析

4.3.1 剝離成形 (Lift-off patterning)

本實驗皆採用剝離成形技術製作金電極。光阻旋轉塗佈後的厚薄對形成的圖案大小關係至為重大，光阻膜越薄，剝離成形後的圖案可以越精細。由於本實驗所需電極間距為 10–40 μm ，所以在黃光製程上需選擇薄膜光阻，在此使用奈米中心提供之 FH6400。金電極粗糙度的控制，與蒸鍍速率有關，速率越慢粗糙度越低，薄膜品質越良好，因此在蒸鍍金屬時，速率需低於 1 $\text{\AA}/\text{s}$ 。



以剝離成形方式製作電極時，在去除光阻時，金電極有剝落的情況。根據經驗，金由於延展性極佳，導致 lift-off 更加困難。以光阻為 FH6400 而言，最好在去光阻時，先利用丙酮浸泡一段時間，再放入超音波震洗機 (Ultrasonic Cleaner) 振盪，會有較佳的去除效果。一般而言，為了使光阻在剝離成形時容易去除，大多在曝光時過曝 30% 左右，需要靠經驗判斷。

第五章 結論

本研究利用半導體製程來探討茶葉黑色素在各種不同狀態下的導電特性。經由photolithography，我們在以爐管濕式氧化處理過後的矽晶片上，製作微米甚至奈米尺度下的金電極，並且在不同條件下，於晶片上製作茶葉黑色素非晶態薄膜或自組裝結構，最後利用半導體參數量測系統進行電性參數的擷取。

由研究結果可知，茶葉黑色素為一導電有機生物高分子，具備明顯的半導體特性。其非晶態薄膜與金屬之間，具有明顯的蕭基能障，呈現整流的特性，而自組裝結構則沒有蕭基能障，也就是說，自組裝結構與金屬之間為歐姆介面。自組裝結構由於具備有規則的分子排列，最大導電度可達 $5.75 \times 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ，足足是同樣結構下量測到的非晶態薄膜， $1.8 \times 10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ，的三十倍之多。

茶葉黑色素在氧化的過程中，分子結構產生改變，不僅其導電性產生劇烈的變化，自組裝結構的親疏水性也明顯產生改變。經由氧化處理，我們可以發現，非晶態薄膜的導電性起先劇烈降低，而後小幅提升，而自組裝結構則是在氧化處理三十分鐘後，可以達到最高的導電性。隨著氧化時

間的增加，自組裝結構由一開始可以自由形成於二氧化矽表面與金電極表面的狀態，改變為避開金電極，選擇性地形成於二氧化矽表面，也就是其分子結構隨著氧化過程逐漸轉變為親水性。最後隨著氧化時間繼續增加，自組裝結構不再形成。雖然其詳細分子機制尚未深入了解，但這是黑色素在有機導電生物高分子領域的一大突破。

本研究充分顯示茶葉黑色素作為生物電子元件的潛力。利用生物分子相當微妙的特性，結合半導體製程的優勢，使茶葉黑色素的研究從生物醫學界，跨足到電子資訊界的領域，成果是相當令人振奮的。



參 考 文 獻

- (1) Hung, Y.-C. , et al. “Antioxidant activity of melanins derived from tea: comparison between different oxidative states.” , *Food Chemistry*, 78, pp. 233-240, **2002**.
- (2) Hung, Y. C. , et al. “Protection of tea melanin on hydrazine-induced liver injury.” , *Life Sci*, 72, pp. 1061-1071, **2003**.
- (3) Hung, Y. C. , et al. “Preventive effect of Thea sinensis melanin against acetaminophen-induced hepatic injury in mice.” , *J Agric Food Chem*, 52, pp. 5284-5289, **2004**.
- (4) Hung, Y. C. , et al. “Inhibitory effects on phospholipase A2 and antivenin activity of melanin extracted from Thea sinensis Linn.” , *Life Sci*, 74, pp. 2037-2047, **2004**.
- (5) Sava, V. M. , et al. “The liver-protecting activity of melanin-like pigment derived from black tea.” , *Food Research International*, 36, pp. 505-511, **2003**.
- (6) Schwabe, K, et al. ‘Protection of melanoma cells against superoxide radicals by melanins.’ , *J Cancer Res Clin Oncol*, 115, pp. 597-600, **1989**
- (7) Cheng, J. , et al. “X-ray characterization of melanins--II.” , *Pigment Cell Res*, 7, pp. 263-273, **1994**.
- (8) Cheng, J. , et al. ‘X-ray characterization of melanins--I.’ , *Pigment Cell Res* , 7, pp. 255-262 , **1994**.
- (9) Clancy, C. M. , et al. “Ultrastructural organization of eumelanin from Sepia officinalis measured by atomic force microscopy.” , *Biochemistry*, 40, pp. 13353-13360, **2001**.
- (10) Gallas, J. M. , et al. “Solution structure of copper ion-induced molecular aggregates of tyrosine melanin.” , *Biophys J*, 77, pp. 1135-1142, **1999**.
- (11) Littrell, K. C. , et al. “Structural studies of bleached melanin by synchrotron small-angle X-ray scattering.” , *Photochem Photobiol*, 77, pp. 115-120, **2003**.
- (12) Liu, Y. , et al. “Comparison of the structural and physical properties of human hair eumelanin following enzymatic or acid/base extraction.” , *Pigment Cell Res*, 16, pp. 355-365, **2003**.
- (13) Nofsinger, J. B. , et al. “Probing the building blocks of eumelanins using scanning electron microscopy.” , *Pigment Cell Res*, 13, pp. 179-184, **2000**.
- (14) Nofsinger, J. B. , et al. “Establishing structure-function relationships for eumelanin.” , *Biopolymers*, 67, pp. 302-305, **2002**.
- (15) Vitkin, I. A. , et al. “Optical and thermal characterization of natural (Sepia officinalis) melanin.” , *Photochem Photobiol*, 59, pp. 455-462, **1994**.
- (16) Zajac, G. W. , et al. “The fundamental unit of synthetic melanin: a verification by

- tunneling microscopy of X-ray scattering results.” , *Biochim Biophys Acta*, 1199, pp. 271-278, **1994**.
- (17) Zeise, L. , et al. “Bio-analytical studies of eumelanins. I. Characterization of melanin the particle.” , *Pigment Cell Res, Suppl*, pp. 48-53, **1992**
- (18) Zeise, L. , et al. “Melanin standard method: particle description.” , *Pigment Cell Res* , , 5, pp. 132-142, **1992**
- (19) Palumbo, A. , et al. “Subcellular localization and function of melanogenic enzymes in the ink gland of *Sepia officinalis*.” , *Biochem J*, 323, pp. 749-756, **1997**
- (20) Sava, V. , et al. “Isolation and characterization of melanic pigments derived from tea and tea polyphenols.” , *Food Chemistry*, 73, pp. 177-184, **2001**
- (21) Sava, V. , et al. “A novel melanin-like pigment derived from black tea leaves with immuno-stimulating activity.” , *Food Research International*, 34, pp. 337-343, **2001**
- (22) John McGinness, et al. “Amorphous semiconductor switching in melanin.” , *Science*, 183, pp. 853-855, 1974

