

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

Characterization for the semiconductive properties of
tea melanin thin film

研究生：陳英儒 Ying-Zu Chen

學 號：9352518

指導教授：黃國華 博士 Dr.Guewha Steven Huang

中華民國九十五年六月

碩士論文

天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

交通大學

工學院
奈米科技研究所

陳英儒

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

Characterization for the semiconductive properties of
tea melanin thin film

研究生：陳英儒 Ying-Zu Chen

學 號：9352518

指導教授：黃國華 博士 Dr.Guewha Steven Huang

中華民國九十五年六月

天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究
Characterization for the semiconductive properties of
tea melanin thin film

研究生：陳英儒

Student : Ying-Zu Chen

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

國立交通大學
研究所碩士班

論文口試委員會審定書

本校 奈米科技研究所 碩士班 陳英儒 君

所提論文(中文) 天然黑色素薄膜半導體
特性之研究

(英文) Characterization for semiconductive
properties of tea melanin thin film

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員: _____

江昭銘

廖孟迪

指導教授:

黃國華

所 長:

中 華 民 國 95年 6月 24日

國立交通大學

博碩士論文全文電子檔著作權授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學奈米科技研究所 _____
_____ 組，94 學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

指導教授：黃國華

同意 不同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 99 年 7 月 17 日公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 99 年 7 月 17 日公開

授權人：陳英儒

親筆簽名：陳英儒

中華民國 95 年 7 月 17 日

國立交通大學

博碩士紙本論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於全文電子檔授權書之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學奈米科技研究所_____組，94學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

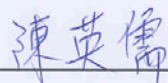
指導教授：黃國華

■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，請將論文延至____年____月____日再公開。

授權人：陳英儒

親筆簽名：_____ 

中華民國 95 年 7 月 17 日

國家圖書館博碩士論文電子檔案上網授權書

ID:GT009352518

本授權書所授權之論文為授權人在國立交通大學 工 學院奈米科技研究所所
_____ 組 94 學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：天然茶葉黑色素作為薄膜半導體特性之研究

指導教授：黃國華

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文（含摘要），非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

※ 讀者基於非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

授權人：陳英儒

親筆簽名： 陳英儒

民國 95 年 7 月 17 日

1. 本授權書請以黑筆撰寫，並列印二份，其中一份影印裝訂於附錄三之二(博碩士紙本論文著作權授權書)之次頁；另一份於辦理離校時繳交給系所助理，由圖書館彙總寄交國家圖書館。

中文摘要

黑色素是屬於生物高分子的一種，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。黑色素是個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。黑色素是從茶葉中大量萃取出來。我們可以利用掃描式電子顯微鏡、能量分散式光譜儀、光學顯微鏡、傅立葉轉換紅外線光譜儀，去分析確認黑色素的導電性、組成、物理特性。

非晶質的黑色素薄膜具有半導體特性。透過碘元素的摻雜可以增加其導電性。由我們結果知道從茶葉萃取出來的黑色素，是具有低毒性天然的材料，可以當作低溫製程下的電子元件，且從以前的結果報告也知道黑色素薄膜具有開關特性。透過半導體製程的黑色素薄膜，也可以製作成有機薄膜電晶體，為具有開關特性的元件。茶葉黑色素製作的有機薄膜電晶體表現出漸增式P型通道特性。利用氧化處理也可以加強茶葉薄膜的導電性，從黑色素薄膜具有導電性，也許可以提供更進一步了解黑色素在生物體內所扮演的生物性功能。

關鍵字：黑色素、半導體、碘摻雜、導電性、非晶質、有機薄膜電晶體、

掃描式電子顯微鏡、能量分散式光譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀、光學顯微鏡

英文摘要

Melanins belong to a family of pigmented biopolymers that occur widely in nature from plant, animal, to microbe. Their main function is to protect living organisms against UV radiation. Melanin is a strong antioxidant with free radical scavenging activity, a strong heavy-metal chelator, a strong organic toxin absorber, and bio-compatibility; thus, it serves as a natural guardian against hostile chemical and heavy-metal environments. Melanin was extracted from tea in large and economic scale. We also characterized the conductivity, composition, and physical properties of melanins by SEM, EDS, OM, and FTIR.

An amorphous thin film of melanin exhibited semiconductor properties. Iodine-doping enhanced this conductivity. Our results indicated that melanin extracted from tea is an abundant resource of low-toxic and natural material for low temperature processing of electronic devices.

Melanin thin film also presented a second switching voltage different from previous reports. Organic thin film transistors (OTFTs) based on semiconducting tea melanin films were fabricated, which acted as switch devices. Tea melanin OTFTs showed a p-channel enhancement property. Oxidation enhanced tea melanin films conductivity. The conductive properties for the tea melanin films might provide further insight into the biological function of tea melanin.

Keywords: Melanin; Semiconductor; Iodine doping; Conductivity; Amorphous, OTFT, SEM, EDS, FTIR, OM

誌 謝

回憶起當初才剛踏入奈米所這個大家庭一轉眼匆匆便經歷了 2 年有歡笑有淚水的時光，現在終究也到了要向大伙揮別說再見的時候，此時首要感激的當然是我的指導老師黃國華老師，以及把我們如自己至親對待的師母。感謝老師不論是上課時傳授我大量豐富的生物方面相關知識或是認真指導我每一次的研究及實驗，都讓我學習到許多不可多得的人生經驗，使我了解到獨立自主的研究精神以及在研究過程應有的嚴謹認真的態度，或人與人相處中不可或缺的處世圓融等..種種教誨都一點一滴的深植我心。也非常感謝師母，在待人處世上也是指導教誨我良多，且每各禮拜都有師母精心準備的晚餐，讓我有家庭般的溫馨。還有柯富祥老師提供許多有關半導體製程方面的經驗與知識，讓我在實驗陷入膠著時，能夠順利修正方向，還有浚淇學長在我實驗出現困難盲點時可以給我適當的建議及幫助。

也要感謝我一同實驗的好夥伴—老李，很高興能有緣一起當 6 年的同學並於一同做黑色素實驗時分工合作，討論進度分析結果，謝謝你與我共同完成了這段時間內的所有困難及挑戰。我還要謝謝所有一起共同奮鬥過的學長、同學、學弟：凱明學長、耀楠學長、孟德學長、士紋、維揚、大勳、坤霖、大黃、mouse、佳典、志威、志杰、永昌、嘉偉、禮閣 等.. 都在我實驗過程提供了適當的幫忙及建議真的非常感謝。也要感謝我的女朋友—佩君除了是心靈伴侶外，更在我遭遇挫折困難時，給我鼓勵及安慰，讓我有繼續奮鬥下去的勇氣。

最後也要感謝我摯愛的家人最後，你們對我的照顧和支持，是我奮發向上最大的原動力，使我能專心於研究工作，沒有後顧之憂，也謝謝你們給我堅持下去的勇氣，在此將這份成就與喜悅與你們一同分享。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 背景與動機	3
1.3 研究方法與架構	8
第二章 文獻回顧	9
第三章 實驗	12
3.1 茶葉黑色素的萃取	12
3.2 茶葉黑色素溶液配製	12
3.3 黑色素性質分析	13
3.3.1 高效能液相層析儀分析 (HPLC)	13
3.3.2 能量分散式光譜儀 (EDX) 分析	13
3.3.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 分析	13
3.3.4 UV-visible 光譜分析	14
3.3.5 ¹ H NMR 光譜	14
3.4 非晶質茶葉黑色素薄膜電性量測	14
3.4.1 黑色素薄膜製備	14
3.4.2 黑色素摻雜處理 (氧化還原)	15
3.4.3 光學、掃描式電子顯微鏡觀察分析	16
3.4.4 薄膜厚度量測	16
3.4.5 非晶質黑色素薄膜電性量測	16
3.5 黑色素有機薄膜電晶體	17
3.5.1 元件製造	17
3.5.2 黑色素薄膜形成	20
3.5.3 黑色素摻雜處理 (氧化還原)	20
3.5.4 有機薄膜電晶體電性量測	21
3.6 茶葉黑色素薄膜光學量測	21
3.7 黑色素溶液粒徑分析	21
第四章 結果與討論	22
4.1 茶葉黑色素的萃取	22
4.2. 高效能液相層析儀分析	24
4.3. 能量分散式光譜儀 (EDX) 分析	25

4.4	UV-visible 光譜分析	27
4.5	傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 分析	28
4.6	¹ H NMR 光譜	29
4.7	非晶質茶葉黑色素薄膜量測	31
4.8	黑色素摻雜處理 (氧化還原)	33
4.9	光學、掃描式電子顯微鏡觀察分析	34
4.10	薄膜厚度量測	38
4.11	黑色素有機薄膜電晶體	38
4.12	黑色素有機薄膜電晶體摻雜處理 (氧化還原)	39
4.13	茶葉黑色素薄膜光學量測	40
4.14	黑色素溶液粒徑分析	41
第五章	結論	44
參 考 文 獻	45



表目錄

表 1-1 各國推動奈米生技政策的主要次領域的比較.....	3
表 4-1 黑色素 EDX 分析各主要峰之值	26
表 4-2 不同濃度的黑色素薄膜厚度.....	38



圖目錄

圖 1-1 奈米生物科技市場推估.....	2
圖 1-2 DHI、DHICA、IQ、SQ 分子結構圖	5
圖 1-3 DHI 和 DHICA 混合形成真黑色素 (eumelanin) 生物合成路徑	6
圖 1-4 茶葉黑色素分子結構圖.....	8
圖 2-1 黑色素不同薄膜厚度下電壓電流曲線特性.....	9
圖 2-2 合成黑色素光電流量測的實驗架構.....	11
圖 3-1 兩種 OTFT 金屬電極接觸方式.....	19
圖 3-2 黑色素有機薄膜電晶體結構.....	20
圖 4-1 在氫解之前在黑色素粉末旁有類蛋白質物質產生.....	23
圖 4-2 煮沸時間不同對萃取黑色素純度影響.....	23
圖 4-3 萃取黑色素溶液析釋 1/100 之吸收光譜	24
圖 4-4 黑色素溶液在 207nm 的 elution time	25
圖 4-5 黑色素 EDX 分析圖	26
圖 4-6 茶葉黑色素溶液析釋 1/100 之吸收光譜	27
圖 4-7 參考文獻 eumelanin 的吸收光譜.....	28
圖 4-8 茶葉黑色素薄膜 FTIR 分析光譜.....	29
圖 4-9 ¹ H NMR 光譜 2% 茶葉黑色素在 10% D ₂ O (pH 6.0) 25 °C 下(A)沒有尿素 存在的光譜結果(B) 有 1 M 尿素存在的光譜結果(C) 2 M 尿素存在的光譜 結果.	30
圖 4-10 不同黑色素成膜溫度的電流-電壓曲線.....	31
圖 4-11 不同濃度黑色素薄膜電流-電壓曲線.....	32
圖 4-12 黑色素薄膜具有 schottky 二極體現象.....	32
圖 4-13 不同濃度下的黑色素薄膜起始電壓.....	33
圖 4-14 黑色素摻雜處理電流-電壓曲線.....	34
圖 4-15 0.5% 黑色素薄膜在 40°C 成膜之光學顯微鏡影像	35
圖 4-16 0.125% 黑色素薄膜在 40°C 成膜之光學顯微鏡影像	36
圖 4-17 黑色素加碘摻雜成膜之光學顯微鏡影像.....	36
圖 4-18 無晶質薄膜在 100 倍下掃描式顯微鏡影像.....	37
圖 4-19 無晶質薄膜在 1000 倍下掃描式顯微鏡影像.....	37
圖 4-20 黑色素有機薄膜電晶體在不同閘極電壓的電流-電壓曲線.....	39
圖 4-21 各種氧化時間對黑色素導電度影響.....	40
圖 4-22 非晶態薄膜之 optical gap.....	41
圖 4-23 當黑色素溶液在 pH=10 0.5% 的粒徑分佈	42
圖 4-24 當黑色素溶液在 pH=10 0.25% 的粒徑分佈	43
圖 4-25 當黑色素溶液在 pH=10 0.125% 的粒徑分佈	43

第一章 緒論

1.1 前言

根據 Frost & Sullivan 的推估 2004 年奈米生技及生醫材料的市場約為 7.5 億美元，預估未來年成長率將維持 13~17% 如圖 1-1，至 2011 年市場將達到 20.56 億美元。由表 1-1 知道世界各國均在發展不同的生醫材料及生物技術；而生醫材料依材料種類分類大致分為高分子(Polymer)、陶磁(ceramic)及金屬(metal)等三大類。在 1970 年代，Heeger、MacDiarmid 和白川英樹(Hideki Shirakawa)發現導電高分子，使其發展為很重要的研究領域。這個領域已經產生很多重要的實際應用，例如底片上的抗靜電物質、電腦螢幕上用來抗電磁輻射的遮蔽劑，除此之外，還有半導體高分子，最近已經被用在發光二極體、太陽能電池、行動電話的顯示器螢幕光電元件。而生物性高分子—黑色素具有許多吸引人的特性，因此多年以來，研究黑色素的科學家無不致力於探討他的化學性質及組成，多年研究知道，黑色素是共軛結構高分子。當人們都把注意力都放在黑色素的化學性質的時候，我們發現到他獨特物理性質及電特性。進入二十一世紀高科技主導人類需求的時代，人類對能源及資源的消耗將加劇成長，能源的短缺及環境污染衝擊著地球的發展。減少資源與能源的消耗可降低環境污染，以生物性分子—黑色素做為電子元件，或許具有成為未來奈米生物科技及綠色高科技先驅的

潛力。

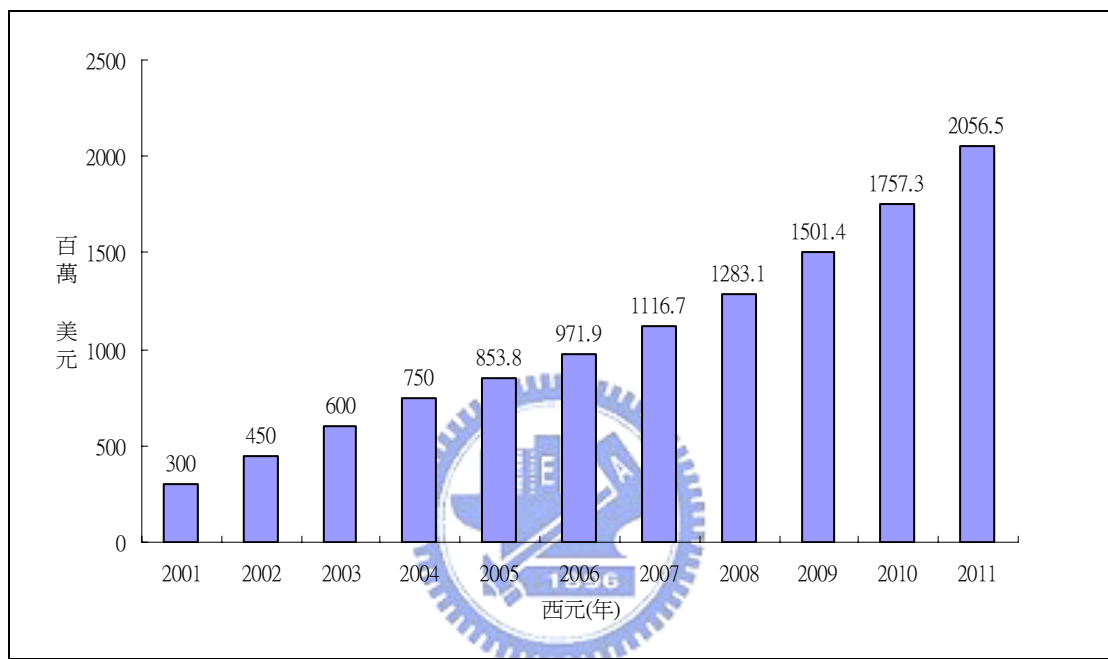


圖 1-1 奈米生物科技市場推估

資料來源：Frost & Sullivan(2005)；工研院 IEK-ITIS 計畫(2006/01)

表 1-1 各國推動奈米生技政策的主要次領域的比較

		美國 ¹	日本 ²	德國 ³	英國	中國 ⁴	韓國 ⁵	台灣
生醫材料	再生醫學	◎	◎		◎			◎
	生物相容性材料	◎	◎		◎			◎
	仿生材料				◎	◎		
	人工器官		◎		◎			◎
奈米粒用於藥物傳輸系統		◎	◎		◎	◎		◎
微治療用器械		◎	◎	◎				
生物感測器		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
醫療診斷用儀器設備	奈米醫療診斷	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	奈米影像技術	◎		◎	◎	◎		
	生物晶片作業工程分析		◎			◎		◎
活細胞診斷		◎		◎			◎	
生物高分子動態分析		◎	◎	◎			◎	◎

資料來源：NEDO 海外研究報告(2005)；工研院 IEK-ITIS 計畫(2006/01)

1.2 背景與動機

在生物體內黑色素是很重要的生物類的高分子聚合物及生物色素，廣泛的存在生物體中，例如動物、植物、微生物中。在動物體中主要有三種黑色素，包括真黑色素（eumelanin）、黑色素（pheomelanin）、神經黑色素（neuromelanin）。真黑色素、黑色素主要是酪胺酸，經由酪胺酸酵素

(tyrosinase) 氧化反應形成 [1]。真黑色素為黑色色素，含有氮元素；黑色素為黃紅色含有硫 [2]。真黑色素 (eumelanin) 在人體中含量較多，主要功能是保護皮膚免於太陽輻射傷害，吸收紫外光跟可見光，在人體器官中像是肝臟跟脾臟也含有許多真黑色素，可以保護細胞免於活性氧形成或是氧化毒素 (lipoperoxide)，在細胞內形成造成傷害 [3-6]。黑色素研究是開始於 1904 年 M.Bakunin 對於黑色素瘤研究。過去二、三十年研究黑色素的科學家很多，對於黑色素功能非常感興趣，因為黑色素生物功能跟其結構有很大的關聯，儘管過去幾十年對於真黑色素有許多實驗性或理論性研究，不過對於真正的結構並不是很了解，對於複雜的真黑色素組成可能含有幾種可能單分子像是 dihydroxyindole (DHI)、dihydroxyde-carboxylic acid (DHICA)、5,6-indole-quinone (IQ) 或是 semiquinone (SQ) [7, 8] 其個別分子結構如圖 1-2，都是在文獻中比較常見的黑色素單分子組成，由圖 1-3 可知 DHI 和 DHICA 混合組成真黑色素的生物路徑。

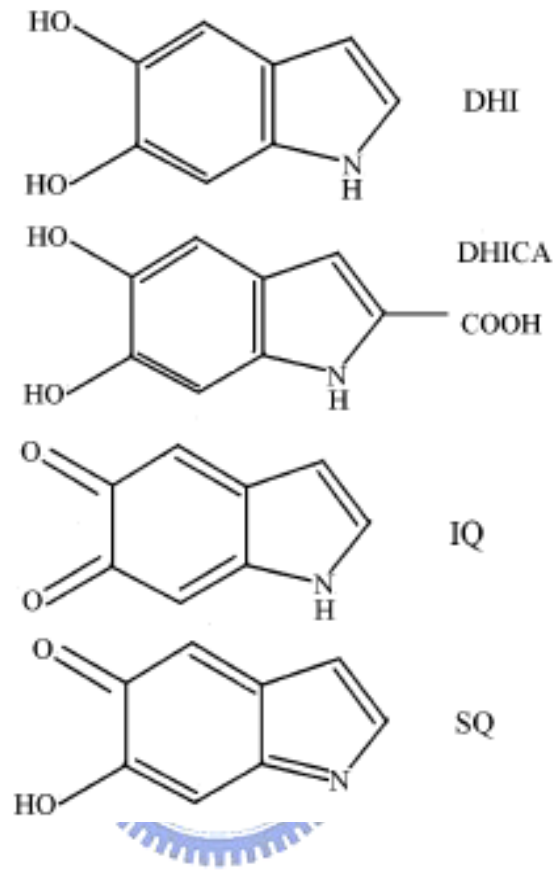


圖 1-2 DHI、DHICA、IQ、SQ 分子結構圖

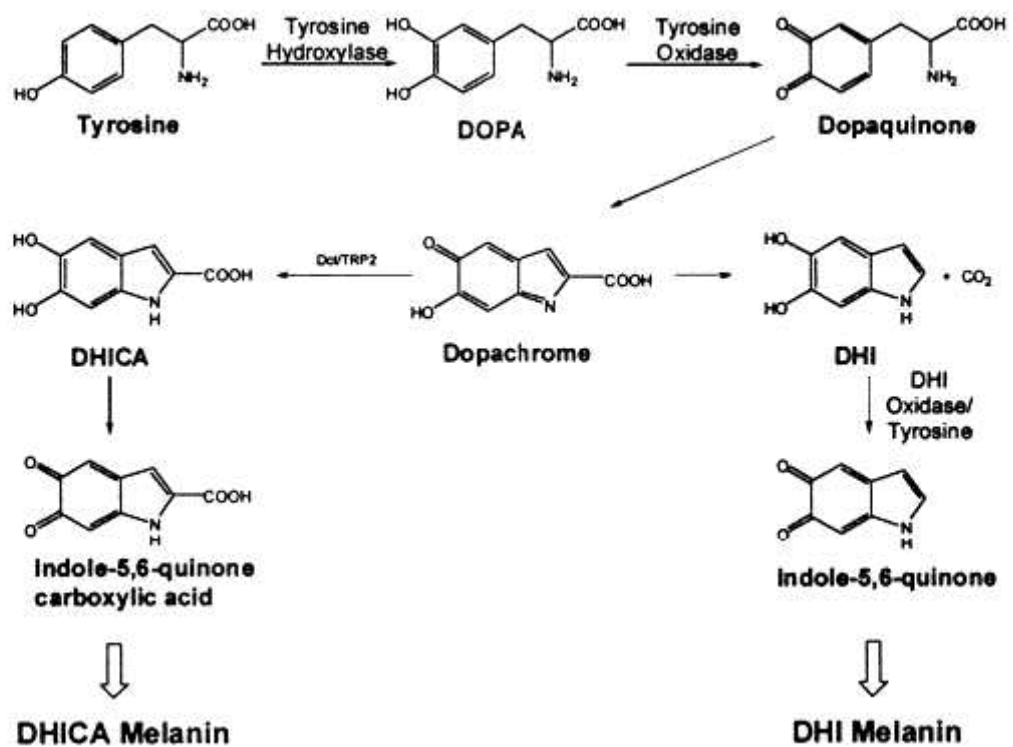


圖 1-3 DHI 和 DHICA 混合形成真黑色素 (eumelanin) 生物合成路徑

大腦裡面的神經黑色素跟巴金森氏症有非常緊要的關係。巴金森氏症發生病變的細胞，都含有相當程度的神經黑色素 (neuromelanin)，這些黑色素被發現與一些化學物質有特別強烈的結合作用。而某些可以導致類巴金森氏症的毒性物質被發現可與神經黑色素結合，並被管理運動功能的細胞所吸收及累積，最後造成細胞的死亡。巴金森氏症為一臨床上由神經系統萎縮而導致的疾病，其主要症狀為震顫、肌肉僵硬、動作遲緩及表情、姿勢的呆滯，其中震顫又以靜止震顫 (resting tremor) 為明顯，其萎縮的部位，主要是由中腦投射到前腦的多巴胺 (dopamine) 神經細胞，而這群神

經細胞正巧是管制運動功能的，因此，病人會出現運動失調的症狀。神經黑色素具有和數種無機和有機化合物產反應能力，像是包括金屬離子、脂質能力，金屬離子像是錳、鉻、銅、鋅、汞、鉛、和鎘，其中特別會跟鐵結合〔9-12〕。許多研究指出，利用過錳化鉀進行分解作用及利用氫碘酸（hydriodic acid）進行水解作用（hydrolysis）顯示神經黑色素，具有黑色素（pheomelanins）、真黑色素（eumelanins）特性〔13〕，神經黑色素經具有 2.5–2.8% 高硫成分，以及低於合成黑色素的碳氫比，因此暗示神經黑色素具有脂肪族（aliphatic group）和 benzothiazine rings 存在。由紅外線光譜顯示，神經黑色素具有脂肪族（aliphatic group）和低含量芳香族成分，在合成黑色素中脂肪族是不存在的，其他化學分解研究亦顯示神經黑色素具有等量的 indole 和 benzothiazine 分子〔14〕。本論文，從茶葉（*Thea sinensis* Linn）萃取出來的黑色素〔15, 16〕，亦屬於多酚類黑色素，具有抗氧化、自由基捕捉能力、免疫調節效果〔16-23〕。經由 gel filtration，可以判斷出黑色素的分子大小分佈，在 14Kd 左右，茶葉黑色素為簡單同質分子所組成，茶葉黑色素分子結構為圖 1-4。在 1974 年 McGinness 等人在科學（*Science*）期刊發表真黑色素具有非晶質半導體電子開關（electrical switch）特性〔25〕。由茶葉黑色素分子結構看出黑色素有許多苯環結構存在，且有許多不飽合鍵結，具有 π 電子存在，因可以利用結構中單鍵雙鍵交互排列，使得電子得以傳遞。因此經由本論文對於茶葉黑色素電性研究是否具有一樣關開特性，及藉由茶葉黑色素研究探討，有助於茶葉黑色素生物性功能，

像是重金屬結合、抗氧化性、自由基整合、及對有毒物質吸收能力，有更深入了解〔15-24〕。

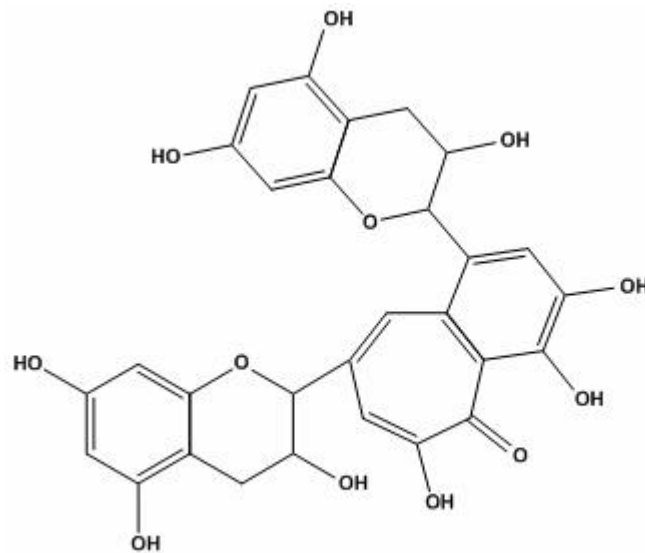


圖 1-4 茶葉黑色素分子結構圖

1.3 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，本論文的第二章將對動物或植物性黑色素介紹基本特性以及過去到現在重要的相關文獻，以瞭解黑色素物理及化學之特性；在第三章將說明黑色素萃取實驗過程、黑色素薄膜元件製作、及黑色素電性量測實驗過程、黑色素物理及化學特性之分析所使用的儀器設備，第四章將對實驗的結果作完整的敘述與討論；第五章的結論，將對實驗結果及未來方向作一總結。

第二章 文獻回顧

在文獻 25，在 1974 年，由 McGinness 利用從黑色素瘤組織中萃取出來的真黑色素，施加電壓，發現真黑色素（eumelanin）具有非晶質半導體電子開關特性，他們假設這種材料為不規則有機半導體且可以導電，如圖所示：

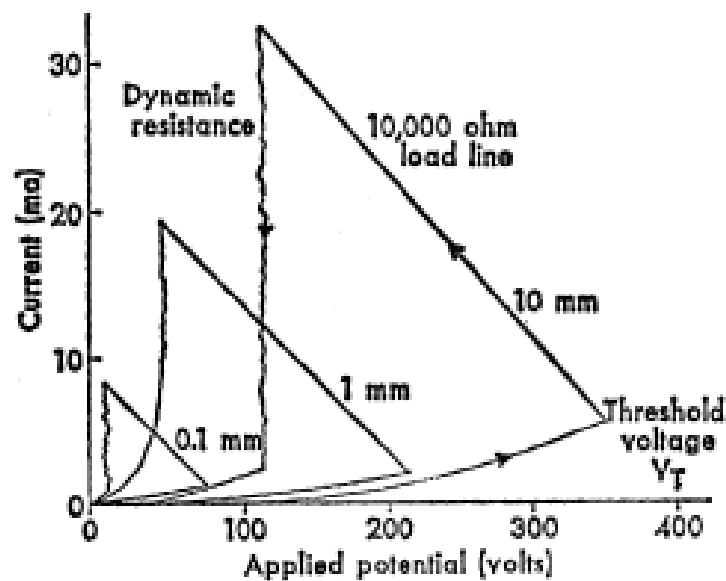


圖 2-1 黑色素不同薄膜厚度下電壓電流曲線特性

在加大電壓時，隨著電壓加大電流也隨著變大，當施加電壓到 350V 觀察到開始有開關特性，在較高導電度 10^{-3}Scm^{-1} 及低導電度 10^{-5}Scm^{-1} 之間具有不同導電態，在不同黑色素薄膜厚度中，均有開關特性產生。因此在此篇文獻中，作者相信真黑色素具有無晶質半導體特性，而其他材料則沒觀察到此開關特性。在此篇文獻之後，有關黑色素電性研究都是根據於此。

在文獻 26 提到在人體，當皮膚暴露在一強光下，可以從皮膚表面偵測

電反應，會跟眼睛中含黑色素細胞接受到光產生相似的電訊號，都是發生在百萬分之一秒，也許從皮膚的電訊號，可以了解黑色素在人體中的作用機制。

文獻 27 在這篇 review 論文，黑色素半導體行為，被拿來跟非晶質固體比較其量子機制模型，得到資料跟非晶質半導體 Mott's 基本模型一致，反而跟結晶性半導體不一致，因此研究非晶質半導體機制時，對於黑色素的導電能帶結構是非常重要的。

文獻 28 是利用原子力顯微鏡，去研究探討從烏賊上取出的黑色素，結構主要的粒子大小，大概在 100nm 到 200nm 之間，在塊狀的色素結構中也發現有纖維結構存在，其結構平均寬度大概 5nm、高度大概幾 10nm。利用 X-ray 散射、質譜實驗及 AFM 資料顯示，黑色素是由許多寡聚體單體所組成，且由表面形態判斷，亦可看出黑色素是由許多寡聚體分子組成。

文獻 29 是研究合成黑色素光導電效應，藉由光波長 400–800 nm 激發，且在溫度 293–326 K 下，測量光電流的產生及衰退，以決定幾各 trapping 能階為 56、35、26 kJ/mol。在 367–1100 nm 波長穩定光電流的光譜反應，顯示黑色素吸收光譜產生偏差。高濃度的結合及 trap 中心可以解釋光電流曲線的產生及衰退，得到的結果可以支持假設在合成黑色素的 polarons 及 hopping 模型的導電度。

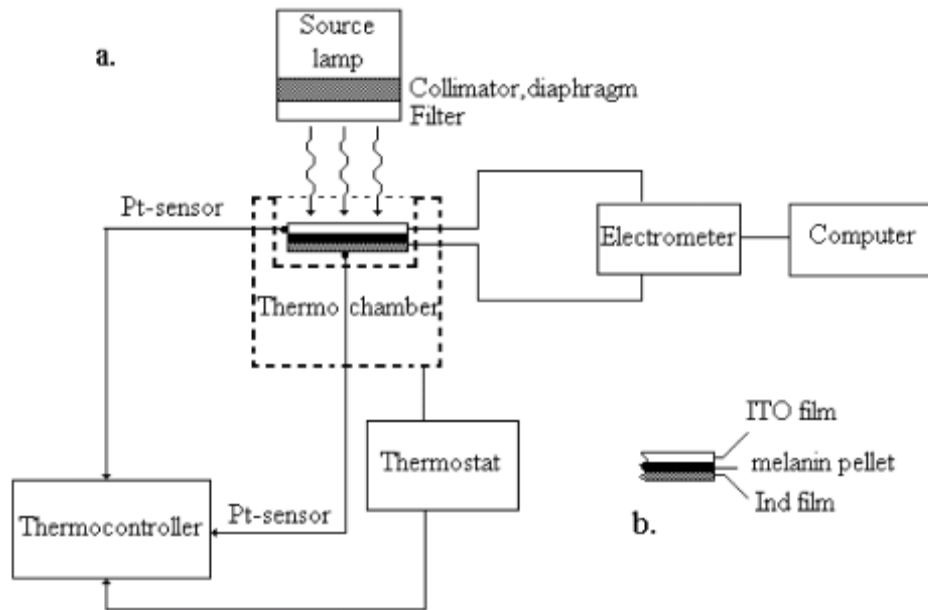


圖 2-2 合成黑色素光電流量測的實驗架構

由上面許多文獻知道，在 1970 年代發現黑色素具有非晶質的半導體特性，具有開關特性，在往後 2、30 年間由於動物黑色素不溶於溶液特性及複雜組成，使得研究動物黑色素本質有難度存在。現在由於半導體製程技術進步，分析儀器的進步，在對於動物黑色素本質有更深的了解，像是表面形態、粒子大小、粒子形態、黑色素質量或是導電能階、黑色素特殊吸收光特性或是黑色素光電現象。因此在本論文，利用化學方式萃取茶葉黑色素，利用茶葉黑色素比動物黑色素較同質的組成，及可以有效溶於生物鹼中，因此比動物黑色素更可深入分析本質，然後利用分析儀器分析其物性或化性，更利用半導體製程精準量測其電性。

第三章 實驗

3.1 茶葉黑色素的萃取

在許多動物、植物體內均含有黑色素，在本實驗材料主要是從以經過全發酵的紅茶茶葉（*Thea sinensis* Linn），經由化學方式有效的從茶葉裡面萃取出來。

3.2 茶葉黑色素溶液配製

動物黑色素一般無法有效溶於水溶液以及有機溶液中，因此動物黑色素會在溶液中產生沉澱。因此利用從茶葉中，萃取出來的植物多酚類黑色素，可溶於生物鹼的獨特性質，且因為黑色素跟重金屬離子有很強的鍵結能力，所以水溶劑需要無任何離子雜質存在的二次水。茶葉黑色素溶液配製步驟如下：



1. 微量電子天平秤量 0.1g 的黑色素粉末。
2. 取 0.1g 黑色素粉末及 10mL 二次水（milli Q water），在潔淨無污染燒杯中均勻混合。
3. 用滴管吸取 1mL 濃度 33% 氨水（ NH_4OH ），加入混合液中。
4. 黑色素溶液，在室溫下攪拌溶解 3 小時，使有效溶解。
5. 利用低壓抽氣過濾方式，除去燒杯中未溶解的黑色素粉末。
6. 利用抽氣幫浦去除黑色素溶液中多餘 NH_3 氣體。
7. 將黑色素溶液通過 0.45 μm 大小的 filtrater，即可得到 1% 的茶葉黑色素溶

液且放在 7°C 下冷藏保存。

3.3 黑色素性質分析

3.3.1 高效能液相層析儀分析 (HPLC)

在本實驗中利用 HPLC 分析黑色素光吸析收值，及了解黑色素分子大小，HPLC 系統包含 L-2100 pump、L-2200 Autosampler、L-2450 diode array detector，且所用的管柱 (column) 型號為 GPC 4000-GOLD 10 μ m 4000Å 250 X 46mm。在注入樣品前，先用 0.2 μ m filter 過濾，移動相 (mobile phase) 是用 PBS (phosphate buffered saline)，pH=7.0，在 PBS 使用前，先以 0.45 μ m filter 過濾並除氣 (degas)，流速設定為 1 mL/min，觀察之波長為 207nm。

3.3.2 能量分散式光譜儀 (EDX) 分析

使用掃描式電子顯微鏡內的能量分散式光譜儀 (EDX)，EDX 是利用掃描式電顯微鏡的電子束，激發樣品表面然後收集激發樣品後的特徵 X-ray，即可知量測試片樣品表面區域所含元素種類。所使用機型是 JEOL 840 光譜儀。黑色素是在矽晶圓上形成薄膜，因此偵測出來主要峰 (peak) 為矽。能量分散式光譜儀元素分析操作時，加速電壓為 20KV，探針電流為 0.3nA，且偵測器固定在 35°。

3.3.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 分析

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)，使用機型為 JASCO615 FTIR spectrometer，且波長在 400–4000 cm^{-1} ，具有 4 cm^{-1} 解晰度，因可得較高訊號雜訊比。

3.3.4 UV-visible 光譜分析

利用型號 HiTACHI U2800 double beam spectrophotometer 作 UV-visible 光譜分析，我們將黑色素溶液置於玻璃試管中 (cuvette)，然後從可見光波段到紫外光波段作全光譜的吸收，可獲得黑色素獨特的吸收光譜。

3.3.5 ^1H NMR 光譜

^1H NMR 光譜所使用的機型為 Bruker ARX-500 spectrometer 操作溫度在 $25\text{ }^\circ\text{C}$. 茶葉色素溶解混合 90% H_2O 和 10% D_2O (pH=6.0).

3.4 非晶質茶葉黑色素薄膜電性量測

3.4.1 黑色素薄膜製備

為了量測觀察茶葉黑色素薄膜，須先清潔矽晶圓 (Si wafer) 上殘餘的各種雜質，為去除晶圓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、鹼金族離子等等，必須使用 RCA clean，以獲得乾淨的晶圓表面，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。實驗步驟如下：

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

1. 將矽晶圓 (Si wafer) 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 ($75\sim 85^\circ\text{C}$)，以除去基板上的有機物。
2. 將晶圓置入 1:100 的氫氟酸、水 (HF 、 H_2O) 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. 將晶圓置入裝有 1 : 4 : 20 的 氫氧化銨、雙氧水、水(NH_4OH 、 H_2O_2 、 H_2O) 的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘($75\sim 85^\circ\text{C}$)，以去除微小粒子。
4. 將晶圓置入裝有 6 : 1 : 1 的 鹽酸、雙氧水、水(HCl 、 H_2O_2 、 H_2O)的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘($75\sim 85^\circ\text{C}$)，以去除鹼金族離子。
5. 將晶圓置入 1 : 100 的氫氟酸、水 (HF 、 H_2O) 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. 以氮氣槍將晶圓吹乾。
7. 將矽晶圓置入濕式氧化成長 500nm 的二氧化矽 (SiO_2) 。
8. 利用微量滴管 (pipetman) 吸取 100 μL 1% 黑色素溶液，分別稀釋濃度成為 1%、0.5%、0.25%、0.125% 分別滴在二氧化矽基材上，且利用培養箱 (Incubator) 控制黑色素溶液在不同溫度 25°C 、 30°C 、 40°C 、 50°C 下分別形成薄膜。

3.4.2 黑色素摻雜處理 (氧化還原)

在此實驗中從前面文獻知道，在無機半導體材料，如矽。可以利用摻雜三五族，來提升矽半導體的導電性，大為提升其導電能力，而在有機半導體中所使用類似無機半導體摻雜方式，提昇導電能力，是使用氧化還原方式來增加導電性提升。因此本實驗步驟如下：

1. 利用微量滴管 (pipetman) 吸取 100 μL 1% 黑色素溶液，分別稀釋濃度

成為 1%、0.5%、0.25%、0.125% 分別滴在二氧化矽基材上。

2. 在未形成薄膜的黑色素旁，添加適量的固態碘，形成碘蒸氣與黑色素溶液產生氧化還原反應。

3. 將未形成薄膜的黑色素，放在密閉環境中在室溫下反應 72 小時即可。

3.4.3 光學、掃描式電子顯微鏡觀察分析

使用光學顯微鏡(Optical microscopy, OM)可以觀察各種不同條件下薄膜表面的初步巨觀結構(Surface morphology)。

利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)可以觀察各種條件下薄膜表面的組態(Surface morphology)細微結構，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 25 KV，以冷陰極場發射成像觀察薄膜表面型態。



3.4.4 薄膜厚度量測

此實驗利用國家奈米元件實驗室表面輪廓量測儀 (P10)，可測得在不同成膜條件情況下的厚度，可瞭解到不同濃度參數下的試片表面粗糙度變化。

3.4.5 非晶質黑色素薄膜電性量測

利用半導體元件參數量測系統(Semiconductor Electrical Parameter Measurement)，可以直接量測觀察，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，在不同濃度黑色素薄膜施加偏壓為-10V 到 10V

區間，觀察電流及電壓變化，電流－電壓曲線是測量材料電性基本量測，可以幫助我們瞭解到黑色素薄膜不同的電性變化。

3.5 黑色素有機薄膜電晶體

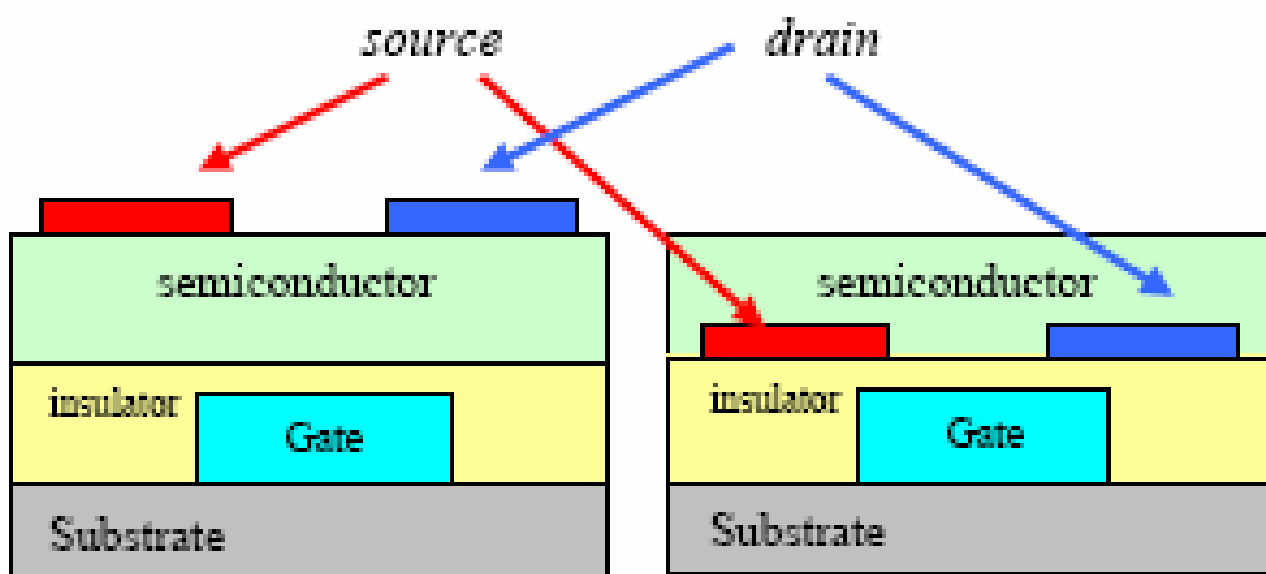
3.5.1 元件製造

在有機薄膜電晶體中，在半導體製程中，常用的金屬電極接觸有兩種由圖 3-1 一種為 top contact 先形成半導體薄膜在做電極，一為 Bottom contact 為相反，先沈積定義金屬電極，之後在沈積形成半導體薄膜。在此實驗中我們利用 Bottom contact 電極接觸，避免在金屬電極定義過程，因高溫對於生物性材料-黑色素會造成傷害破壞其結構，除了前面所做的薄膜電性量測之外，更以較進步的半導體製程，精準正確的量測控制以黑色素作為有機薄膜電晶體中的主動層（active layer）。可做出以植物生物體內材料－黑色素，作為有機薄膜電晶體（Organic Thin Film Transistor）且具有像一般有機高分子材料，例如五環素（pentacene），具有開關（switch）作用。元件製作流程如下：

1. 將 n type 高度摻雜矽晶圓（Si wafer）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（ $75\sim 85^\circ\text{C}$ ），以除去基板上的有機物。
2. 將晶圓置入 1：100 的氫氟酸、水（ HF 、 H_2O ）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. 將晶圓置入裝有 1 : 4 : 20 的 氫氧化銨、雙氧水、水(NH_4OH 、 H_2O_2 、 H_2O) 的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘($75\sim 85^\circ\text{C}$)，以去除微小粒子。
4. 將晶圓置入裝有 6 : 1 : 1 的 鹽酸、雙氧水、水(HCl 、 H_2O_2 、 H_2O) 的燒杯中，利用加熱器 (Hot plate) 加熱十到二十分鐘($75\sim 85^\circ\text{C}$)，以去除鹼金族離子。
5. 將晶圓置入 1 : 100 的氫氟酸、水 (HF 、 H_2O) 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. 以氮氣槍將晶圓吹乾。
7. 將矽晶圓置入濕式氧化成長 500nm 的二氧化矽 (SiO_2) 。
8. 在二氧化矽晶圓上，以真空膠帶貼附硬質罩幕層 (hard mask) 做金屬電極 patterning，減少以黃光微影 lift-off 方式，所造成的金屬電極脫落，減少黃光製程所發生的汙染可增加元件良率。
9. 在二氧化矽使用熱蒸鍍 (thermal coater) 沈積鉻金屬層 10nm，鍍率為 3A/s，腔體溫度控制在 90°C ，可得較均勻鉻金屬層。在金屬電極及二氧化矽之間沈積鉻金屬，主要是增加二氧化矽和金屬電極間的附著能力避免金屬電極脫落。
10. 使用熱蒸鍍 (thermal coater) 沈積金電極 200nm，鍍率為 3A/s，腔體溫度控制在 90°C ，可得較均勻金電極且通道 (channel) 長度為 $400\ \mu\text{m}$ 寬度為 $250\ \mu\text{m}$ 。

11. 移除附硬質罩幕層 (hard mask) 便可得到元件。



(A) Top contact

(B) Bottom contact

圖 3-1 兩種 OTFT 金屬電極接觸方式

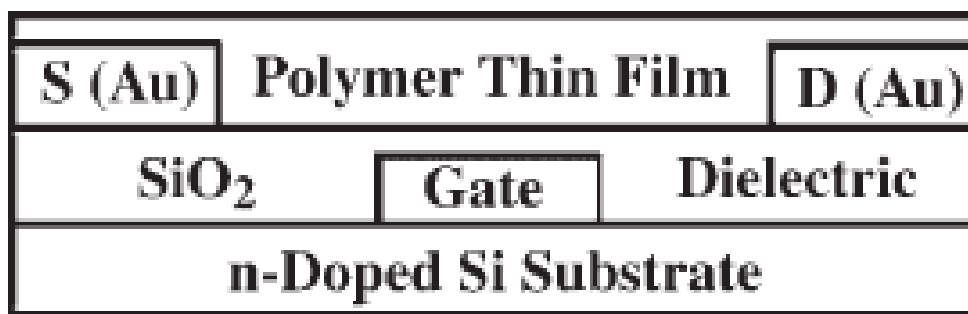


圖 3-2 黑色素有機薄膜電晶體結構

3.5.2 黑色素薄膜形成

利用微量滴管 (pipetman) 吸取 100 μ L 1% 黑色素溶液，分別稀釋濃度成為 1%、0.5%、0.25%、0.125% 分別塗佈在元件上作為元件主動層 (active layer)，且利用培養箱 (Incubator) 控制黑色素溶液在不同溫度 37 $^{\circ}$ C 下形成薄膜。

3.5.3 黑色素摻雜處理 (氧化還原)

在之前實驗知道，黑色素利用氧化還原反應，可以改變黑色素氧化狀態，來提升其導電性。這便是有機材料的摻雜。我們使用一幫浦打入空氣進入黑色素溶液，分別打入空氣時間分別從 0、10、20、30、40、50、60、70 分鐘不等，使得黑色素有不同氧化程度及氧化態，且分別取不同氧化態溶液分別塗佈到元件作量測。

3.5.4 有機薄膜電晶體電性量測

利用半導體元件參數量測系統(Semiconductor Electrical Parameter Measurement)，可以量測觀察，有機薄膜電晶體導電的特性。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 field-effect mode 操作，在不同濃度黑色素電晶體，以基材為閘極 (gate)，施加不同閘極偏壓從 -40V 到 40V，及在源極 (source)、汲極 (drain) 之間施加汲極電壓從 -40V 到 40V，汲極電流—汲極電壓曲線是測量觀察電晶體基本特性，可以從曲線轉換，幫助我們瞭解到有機電晶體不同的電性變化。

3.6 茶葉黑色素薄膜光學量測

利用 UV-visible 光譜分析，我們可以取得茶葉黑色素薄膜的吸收光譜，藉由推算非晶質半導體能階的經驗公式 Tauc model，可換算得到黑色素薄膜能階 (Energy gap)。



3.7 黑色素溶液粒徑分析

利用粒徑分析儀型號為 Zeatasizer 3000HS 可以分析黑色素溶解在生物鹼溶液中粒子顆粒分佈範圍。

第四章 結果與討論

4.1 茶葉黑色素的萃取

在黑色素萃取過程，對於時間、化學劑量要求很重要。在從 -30°C 冰箱緩冷凍完的黑色素，在室溫下緩慢解凍乾燥後會在附近發現白色粉末物質產生，如圖 4-1 因此需除去白色物質，在利用後面氫解作用，完全除去白色物質，這樣才有辦法得較純的茶葉黑色素，且在一開始萃取茶葉黑色素前，煮沸茶葉與否對於之後黑色素純度有絕對影響，如圖 4-2 煮沸 20 鐘後在加入有機溶劑純化會比煮沸 10 分鐘之後做純化，會得到更純的黑色素，是因為煮沸過程可以去除茶葉中不要物質像是蛋白質，利用高溫煮沸破壞。圖 4-3 為萃取出來的茶葉黑色素溶液稀釋 1/100 之吸收光譜，可以看出茶葉黑色素對於從光波波長 1100nm，可見光波段到 190nm 紫外光波段都有吸收值存在，為全光譜吸收且在光波波長 210nm，有一最強吸收峰存在，且在 260nm 左右並沒有較強吸收值，可以確認在黑色素溶液中並沒有蛋白質物質存在。



圖 4-1 在氫解之前在黑色素粉末旁有類蛋白質物質產生

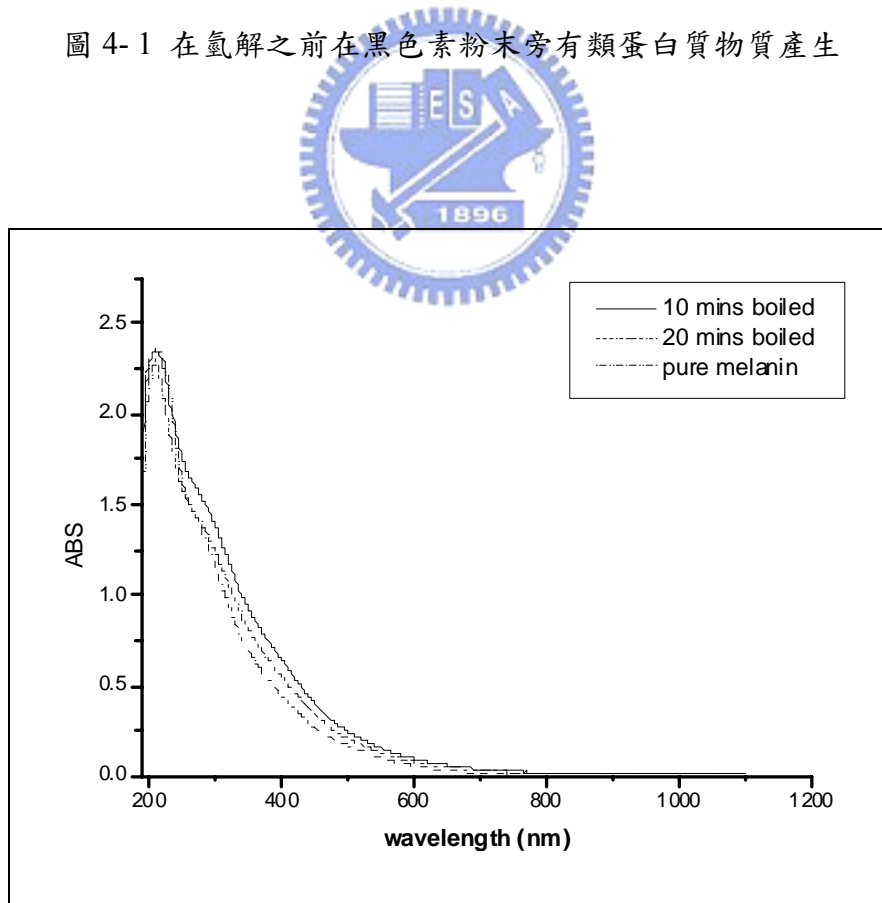


圖 4-2 煮沸時間不同對萃取黑色素純度影響

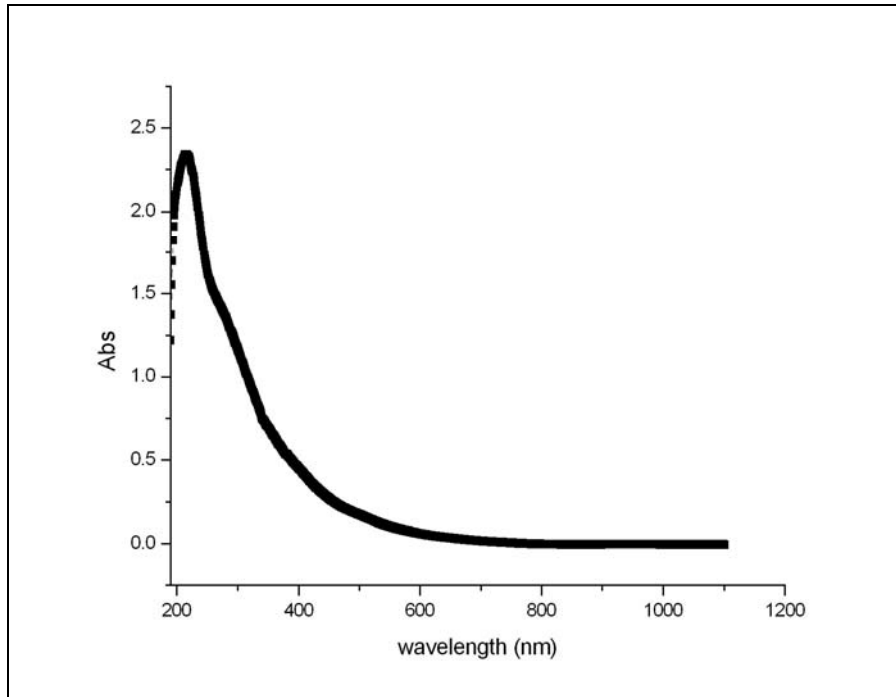


圖 4-3 萃取黑色素溶液析釋 1/100 之吸收光譜

4.2. 高效能液相層析儀分析



利用高效能液相層析儀 (HPLC)，分析黑色素溶液在 207nm 有較強的光吸收，如圖 4-4 利用 HPLC 可以分析確認出黑色素溶液的分子量分佈，利用已知分子量大小的物質做分析對照，則分子量越大，elution time 越小，即越早出現吸收峰。對比不同已知分子量物質的 elution time，即可知黑色素的分子量分佈，由實驗結果對照知黑色素的分子量分佈，大約在 14Kd 左右。

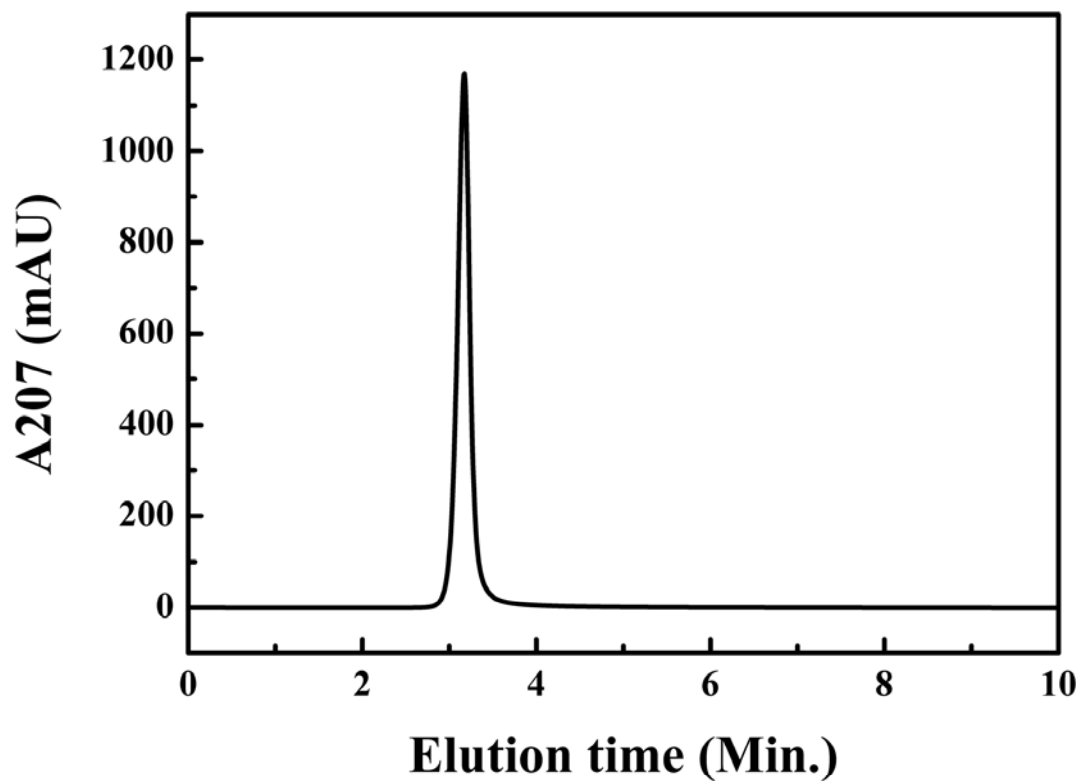


圖 4-4 黑色素溶液在 207nm 的 elution time

4. 3. 能量分散式光譜儀 (EDX) 分析

如圖 4-5 利用能量分散式光譜儀分析黑色素，可以發現在峰值為 1.743keV，有最大強度，是因為實驗時所用的基材為矽，所以會產生最大強度值，在 0.275keV 時有另一峰值存在，對照 EDX 資料庫，可以知道黑色素含有碳元素，在 0.512 keV 時，為氧元素。因此茶葉黑色素是由碳跟氧元素組成的生物性聚合高分子。表 4-1

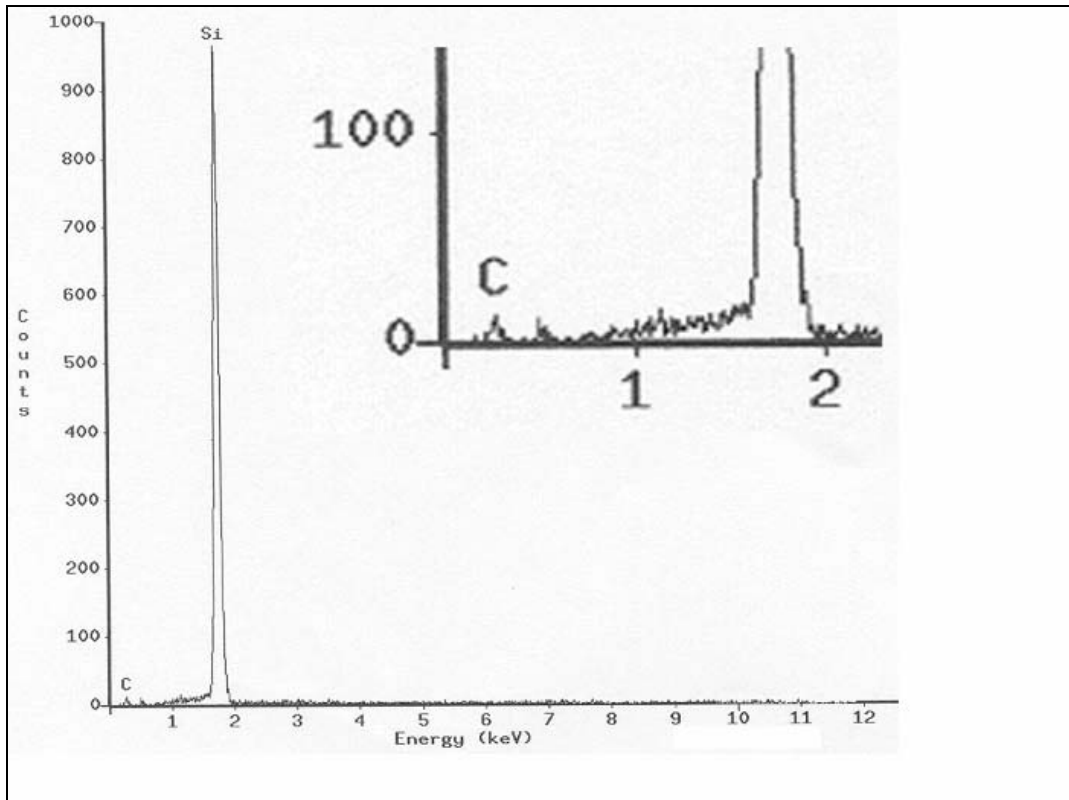


圖 4-5 黑色素 EDX 分析圖

表 4-1 黑色素 EDX 分析各主要峰之值

Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present
0.275	72	C
0.512	65	O
1.743	11,506	Si

4.4 UV-visible 光譜分析

由圖 4-6 發現黑色素為全波段吸收光譜，在激發光波長為 210nm 有最強吸收值，跟文獻 eumelaninn 所量測出來的結果也是一樣，都是典型黑色素的吸收光譜，且跟一般有機的無晶質半導體，所量測出來的吸收光譜，也一樣，隨著光波長越短越有較強的光吸收值，因此我們可以比較黑色素光吸收光譜，判斷為無晶質半導體。

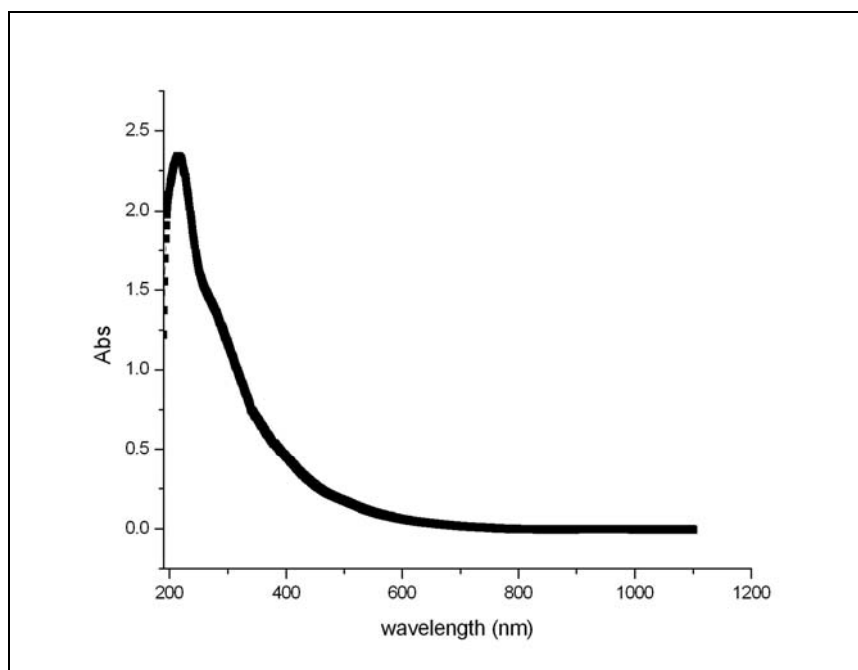


圖 4-6 茶葉黑色素溶液析釋 1/100 之吸收光譜

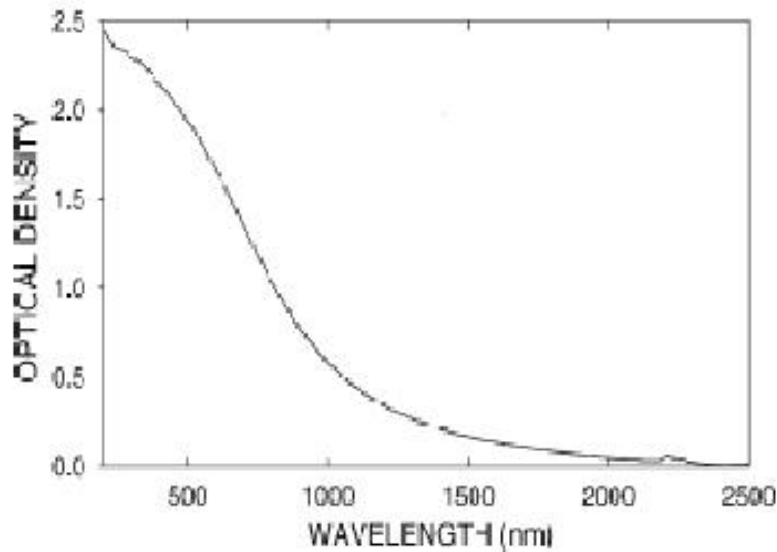


圖 4-7 參考文獻 eumelanin 的吸收光譜

4.5 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 分析

利用 FTIR 可以分析茶葉黑色素薄膜的分子鍵結結構，從圖 4-8 光譜在波長為 3450 cm^{-1} 及 1650 cm^{-1} 時，黑色素薄膜有較強的穿透率，也就是在這兩各波長時，黑色素薄膜有較大的吸收值。在 3450 cm^{-1} 波長時，黑色素薄膜可能有 OH 基和 NH_2 基鍵結存在，在 1650 cm^{-1} 波長時則相對應可能有芳香族 C=C 鍵結或是 C=O 鍵結，存在於黑色素薄膜。

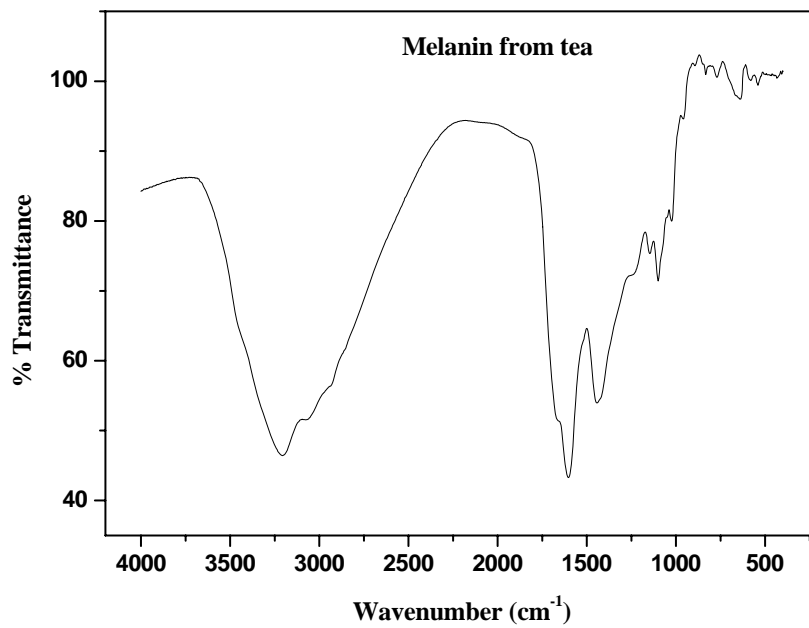


圖 4-8 茶葉黑色素薄膜 FTIR 分析光譜

4.6 ¹H NMR 光譜

從圖 4-9-A 發現，在 NMR 光譜呈現較為狹窄分布，可以知道在黑色素溶液中可能沒有其他結構物質存，圖 4-9-B 跟圖 4-9-A 相比，在 NMR 光譜中具有較寬的線寬，因此在溶液中，黑色素可能有分子之間的交互作用產生，在圖 4-9-C 也有相同的黑色素相互作用發生。

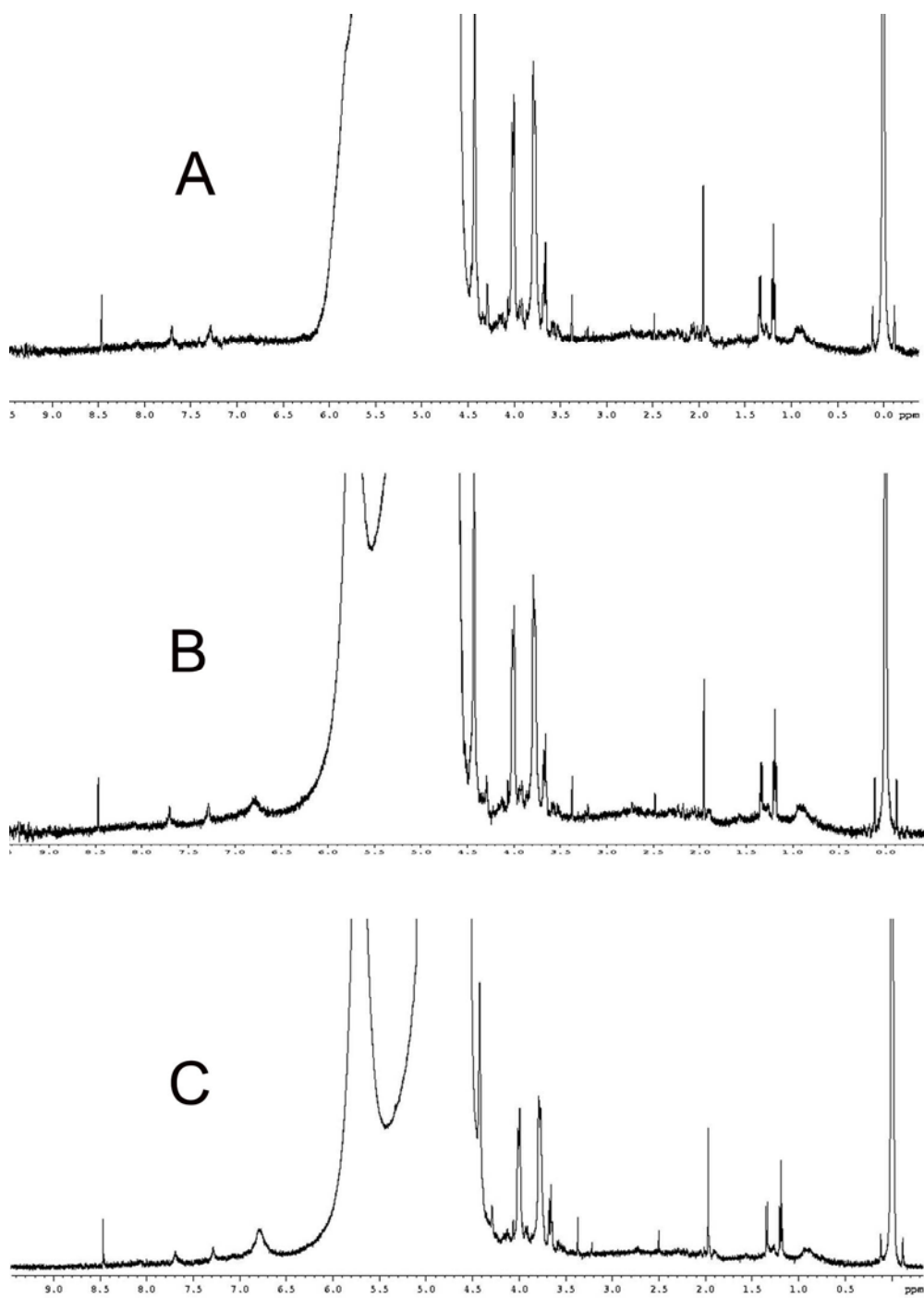


圖 4-9 ^1H NMR 光譜 2%茶葉黑色素在 10% D_2O (pH 6.0)25 °C 下(A)沒有尿素存在的光譜結果(B) 有 1 M 尿素存在的光譜結果(C) 2 M 尿素存在的光譜結果。

4.7 非晶質茶葉黑色素薄膜量測

利用半導體量測系統 HP4156，量測在二氧化矽基材上的黑色素薄膜，從圖 4-10 發現不同溫度下成膜乾燥，薄膜在溫度 298K，施加偏壓為 10V 時會有最大的電流產生大約 10^{-8} A，且從圖 4-10、圖 4-11、圖 4-12 發現黑色素薄膜所量測出來的曲線為 schottky 二極體電流電壓特性，也就是在金屬探針跟黑色素界面，由於存在許多缺陷因此會有一能障產生。在圖 4-13 不同濃度下的黑色素薄膜，具有不同的起始電壓，也就是電子克服能階導通所需能量不一樣，在濃度為 1% 時有最小的起始電壓，亦是施加較少的電壓能量，就可使得黑色素薄膜克服能障形成導通。

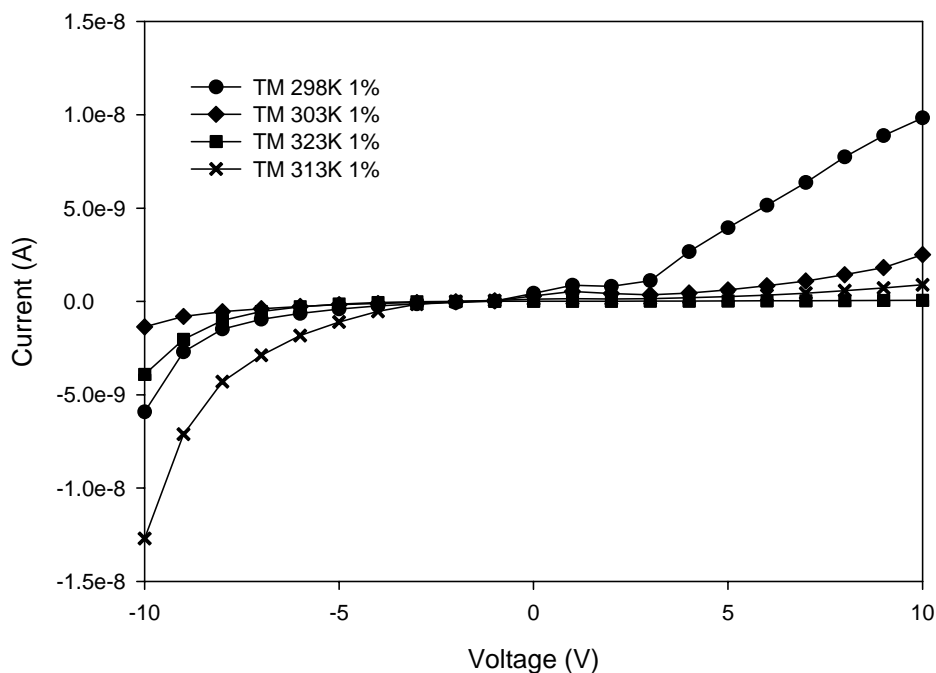


圖 4-10 不同黑色素成膜溫度的電流-電壓曲線

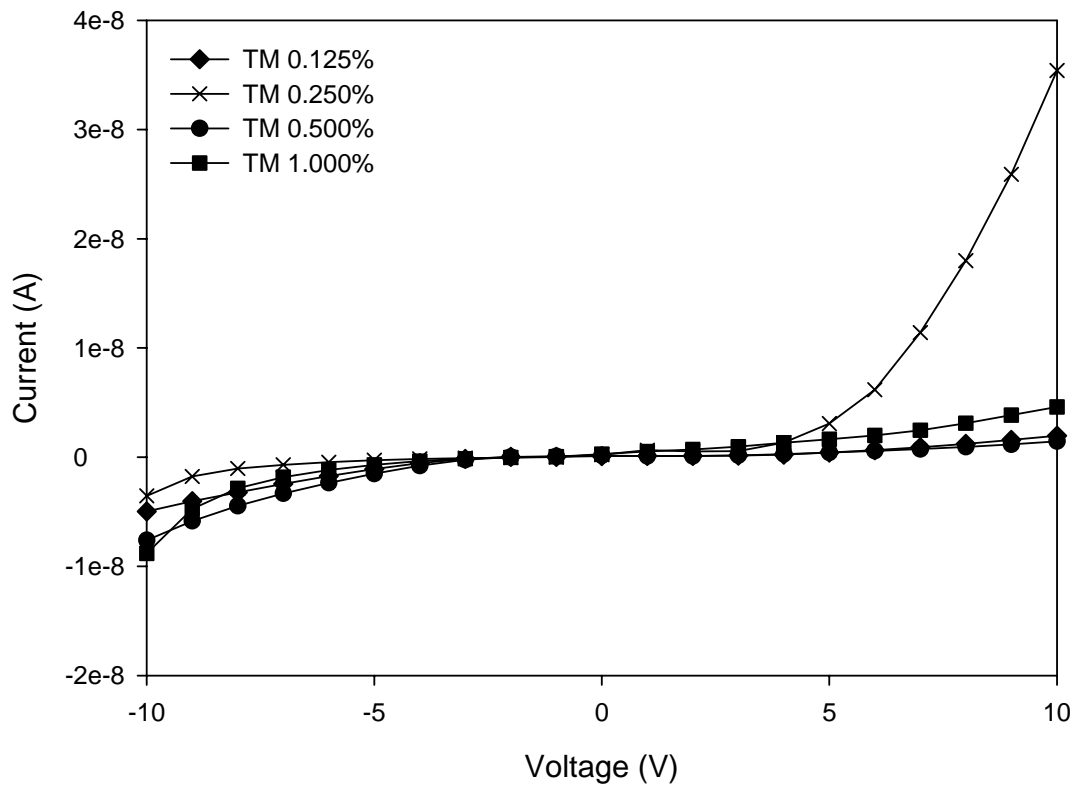


圖 4-11 不同濃度黑色素薄膜電流-電壓曲線

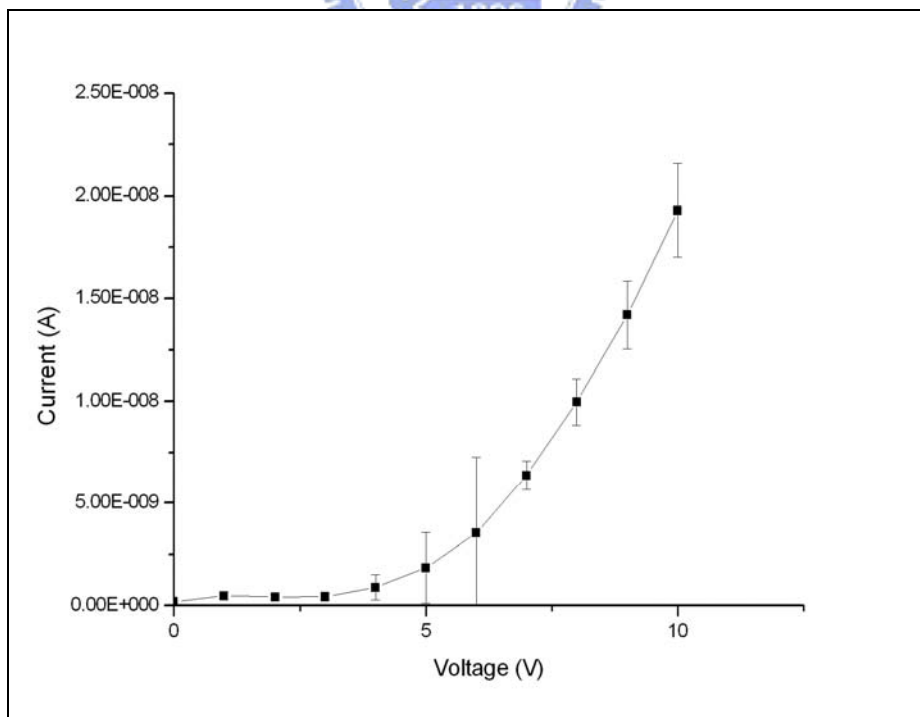


圖 4-12 黑色素薄膜具有 schottky 二極體現象

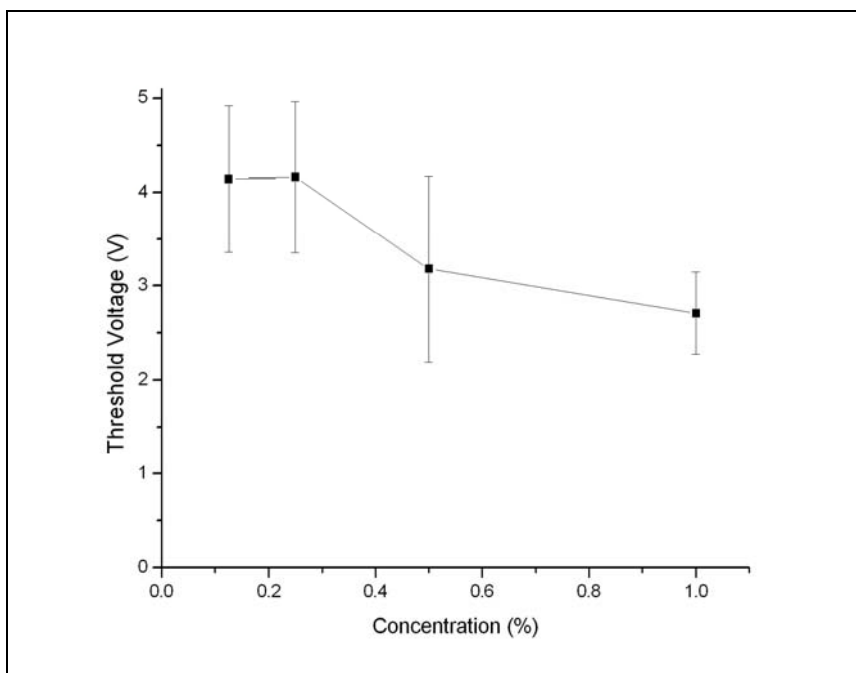


圖 4-13 不同濃度下的黑色素薄膜起始電壓

4.8. 黑色素摻雜處理（氧化還原）

在一般無機半導體，利用摻雜方式也就是添加三五族元素方式，可以增加提升無機半導體的導電度。而在有機半導體主要是利用氧化還原反應來增加電子或電洞提升導電能力。因此我們利用加入適量的固態碘，變成碘蒸氣來氧化黑色素，使得黑色素導電狀態改變，由圖 4-14 當黑色素經過三天的氧化時間後，施加偏壓為 10V 具有 5×10^{-6} 安培的電流，比起未摻雜處理時電流為 10^{-8} 安培，有兩各 order 的提升，利用碘氧化方式摻雜也就是 P 型摻雜，對於黑色素會改變其導電狀態，增加黑色素薄膜電洞濃度。

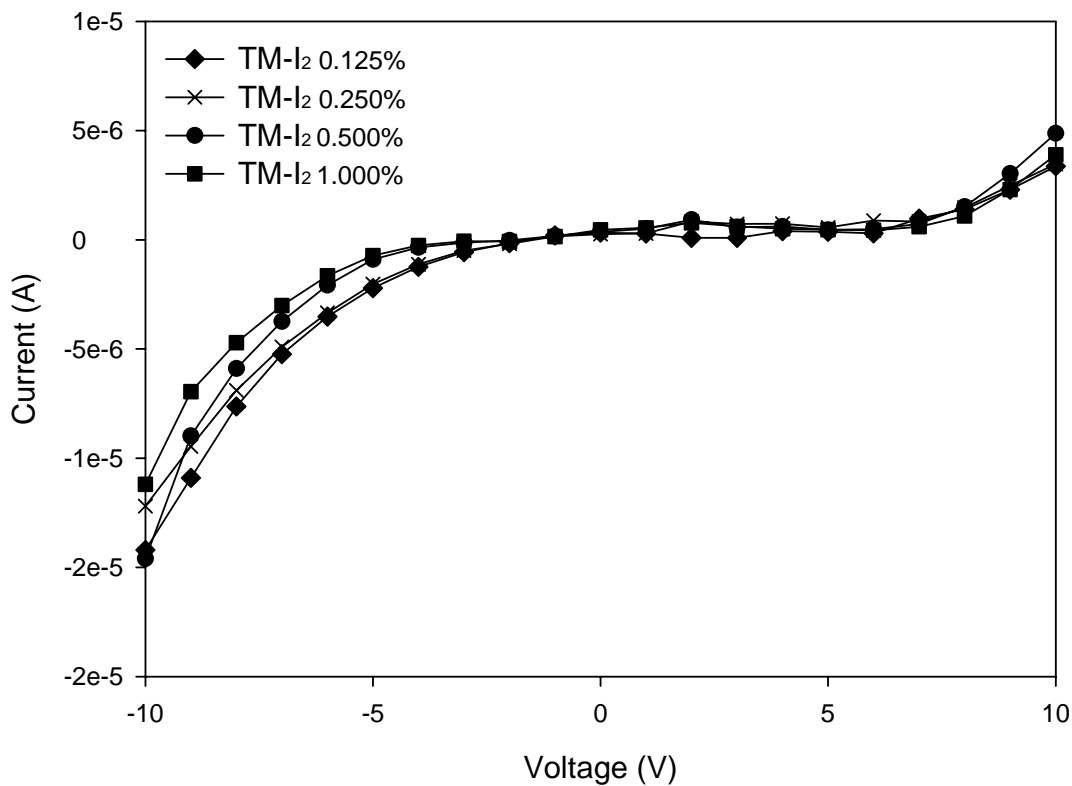


圖 4-14 黑色素摻雜處理電流-電壓曲線

4.9 光學、掃描式電子顯微鏡觀察分析

由光學顯微鏡可以分析黑色素薄膜的表面巨觀型態，在圖 4-15、圖 4-16 中，黑色素成膜之後表面有一些小孔存在，而且有些表面具有金屬般的光澤。在薄膜乾燥過程會使的表面有些裂縫存在，可以知道水份是影響成膜過程是否會有裂縫產生與否的主要條件。在圖 4-17 發現當加入碘做成黑色素的摻雜之後，在黑色素表面會有比摻雜之前更光亮的金屬光澤產生，也許是因為摻雜之後使的黑色素型態改變，提升其導電率。

由圖 4-18、4-19 SEM 圖，知道在有機薄膜電晶體的上所形成的薄膜，並沒

有特殊的排列規則，大多數的薄膜都呈現不規則的龜裂，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。由於在掃描式電子顯微鏡腔體中為真空狀態，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。



圖 4- 15 0.5%黑色素薄膜在 40°C 成膜之光學顯微鏡影像



圖 4- 16 0.125%黑色素薄膜在 40°C 成膜之光學顯微鏡影像

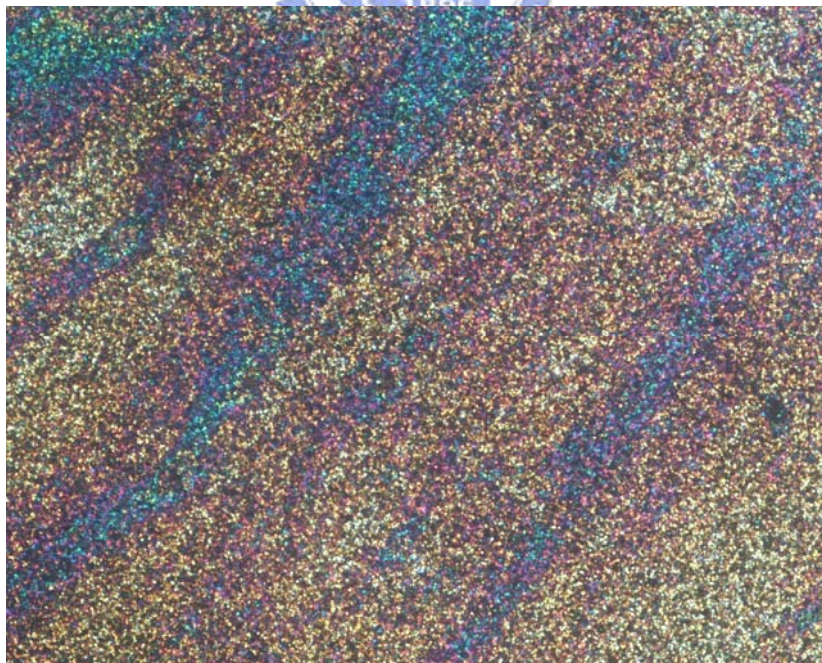


圖 4- 17 黑色素加碘摻雜成膜之光學顯微鏡影像

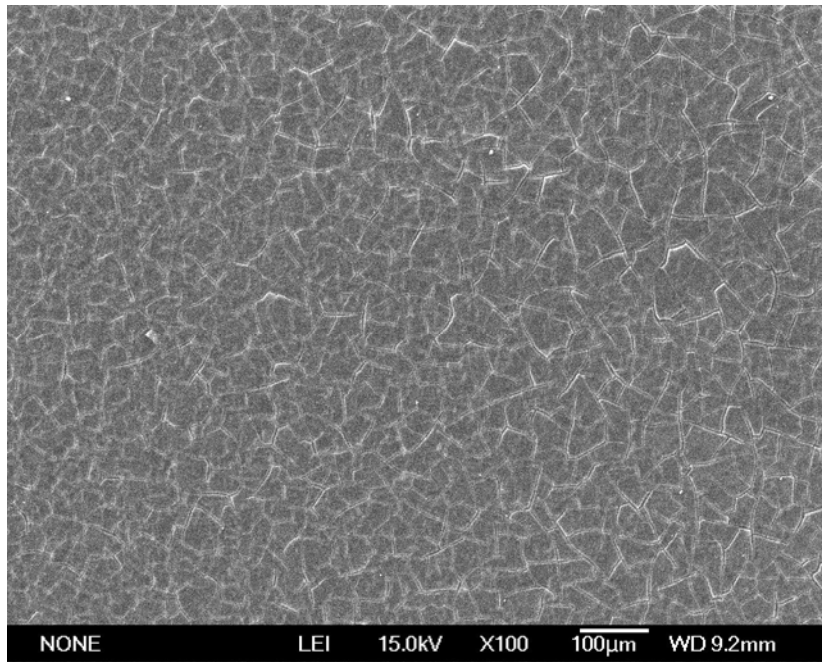


圖 4-18 無晶質薄膜在 100 倍下掃描式顯微鏡影像

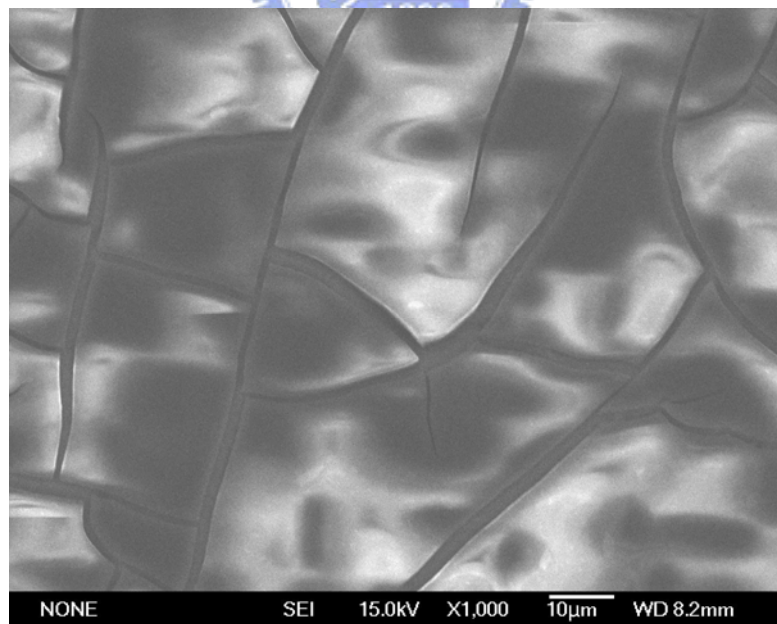


圖 4-19 無晶質薄膜在 1000 倍下掃描式顯微鏡影像

4.10 薄膜厚度量測

利用國家奈米中心 P10 可以量測薄膜厚度，從表 4-2 發現在二氧化矽基材上，100 μ L 黑色素溶液在乾燥後形成薄膜，具有平均 3 μ m 的厚度且跟黑色素溶液的濃度並沒有很大的關聯。

表 4-2 不同濃度的黑色素薄膜厚度

Melanins	Concentration (%)	thickness (μ m)
TM	0.125	3.21 \pm 0.01
TM	0.25	3.34 \pm 0.01
TM	0.5	3.31 \pm 0.01
TM	1	3.15 \pm 0.01

4.11 黑色素有機薄膜電晶體

由圖 4-20 當施加閘極偏壓為 0V 時，有最小的汲極電流產生，當施加越大的負閘極電壓，則汲極電流越大；當閘極偏壓為-40V 時，薄膜電晶體有最大的電流產生，當閘極偏壓為 0V 有最小的電流，在薄膜電晶體中我們可視為是在 off 狀態，當閘極偏壓為-40V 時，有最大的電流電晶體是在導通狀態可以視為 on，因此以黑色素作為薄膜電晶體，便具備了電子元件最基本的開關特性，且由於閘極施加負偏壓越大，則汲極電流越大，我們知道黑色素薄膜電晶體為 P 型增強型通道（enhancement）而產生導通，也就是在通道裡面是電晶體是以電洞方式去傳導。

且由導電度公式 $\text{Conductivity } (\sigma) = (L \cdot I) / (A \cdot V)$ ，考慮電晶體通道長、寬及黑色物薄膜厚度，換算導電度為 $1.81 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 。

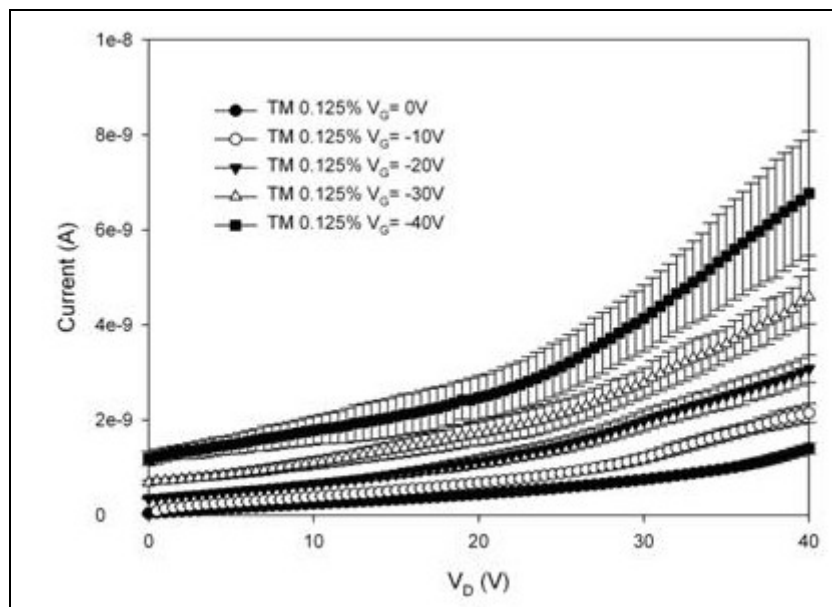


圖 4-20 黑色素有機薄膜電晶體在不同閘極電壓的電流-電壓曲線

4.12 黑色素有機薄膜電晶體摻雜處理（氧化還原）

在一般無機半導體利用摻雜方式，也就是添加三五族元素方式，可以增加提升無機半導體的導電度，而在有機半導體主要是利用氧化還原反應來增加導電度，因此我們利用加入氧氣來氧化黑色素，使得黑色素導電狀態改變，由圖 4-21 當氧化時間為 30 分鐘時有最大的導電度，當氧化超過 30 分鐘導電度隨即變小，利用氧化方式摻雜可以增加黑色素薄膜中電洞濃度對黑色素導電度有提升，導電度為 $4.47 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 。

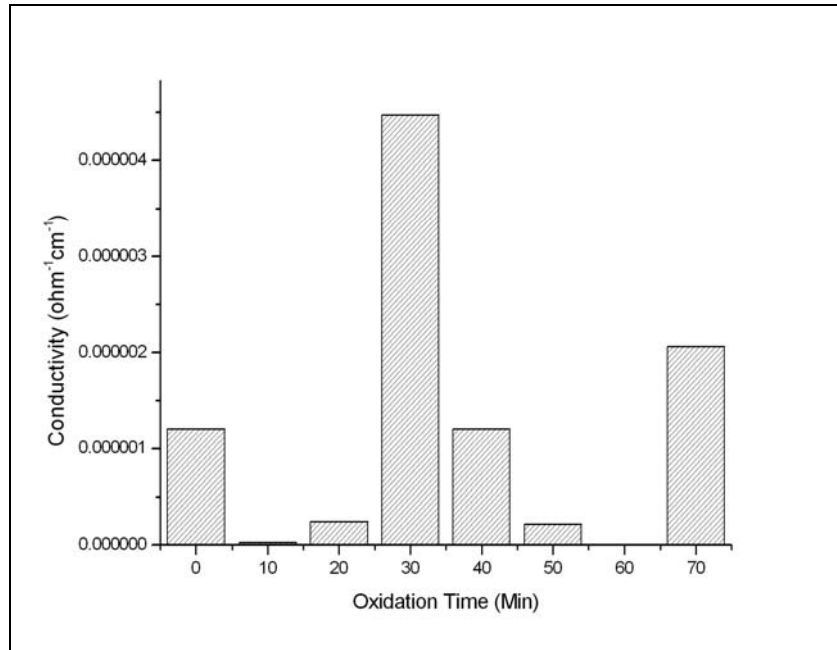


圖 4-21 各種氧化時間對黑色素導電度影響



4.13 茶葉黑色素薄膜光學量測

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 4-22 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。

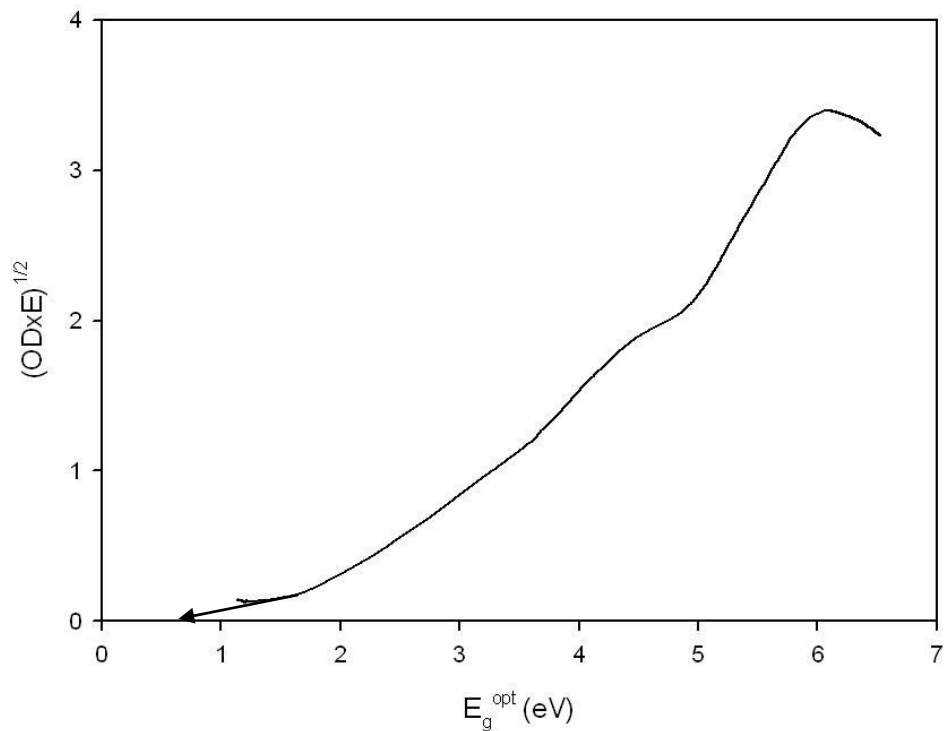


圖 4-22 非晶態薄膜之 optical gap

4.14 黑色素溶液粒徑分析

由粒徑分析可以知道到黑色素在溶液的分子顆粒分佈，從圖4-23在溶液為pH=10時，在0.5%的黑色素溶液黑色素平均粒徑大約在195nm左右，茶葉黑色素屬於flavonoid類，且單一各flavonoid單體，大約在3nm，因此在pH=10時0.5%溶液中黑色素粒徑，大約有50各分子所組成分佈在溶液中，當在圖4-24濃度為0.25%中黑色素的粒徑大小平均為156nm，分子組成數變少為

45，圖4-25在濃度0.125%時平均粒徑也是大約在156nm，因此在濃度較高溶液中，黑色素粒子會有機會以較高的粒徑aggregate在一起。

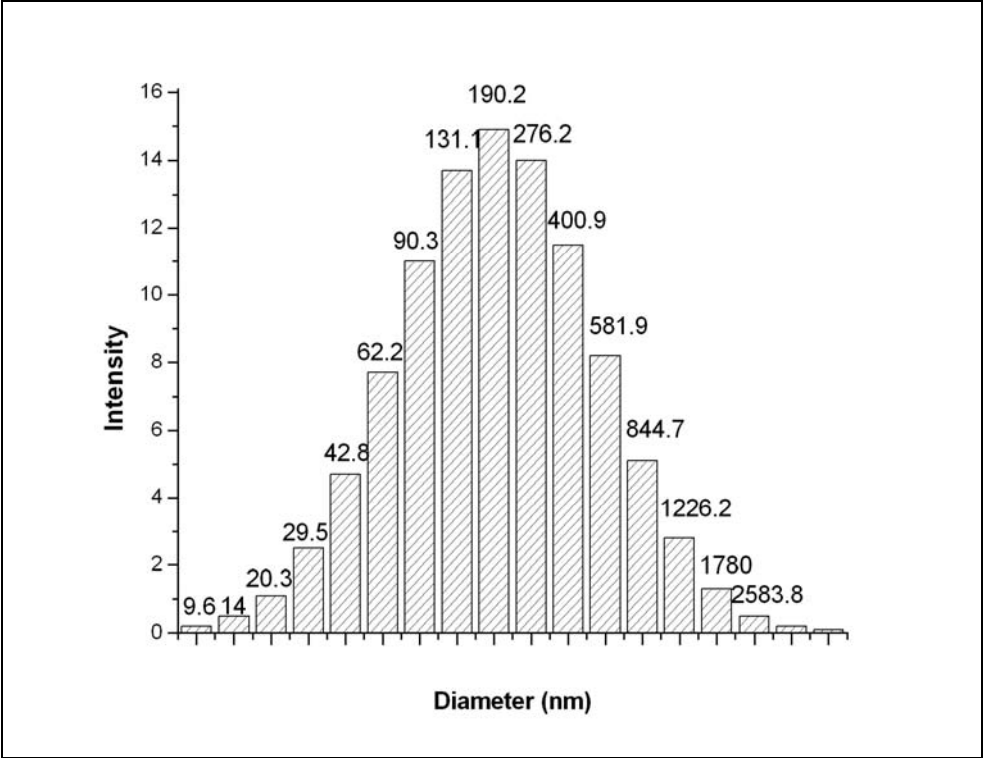


圖 4-23 當黑色素溶液在 pH=10 0.5%的粒徑分佈

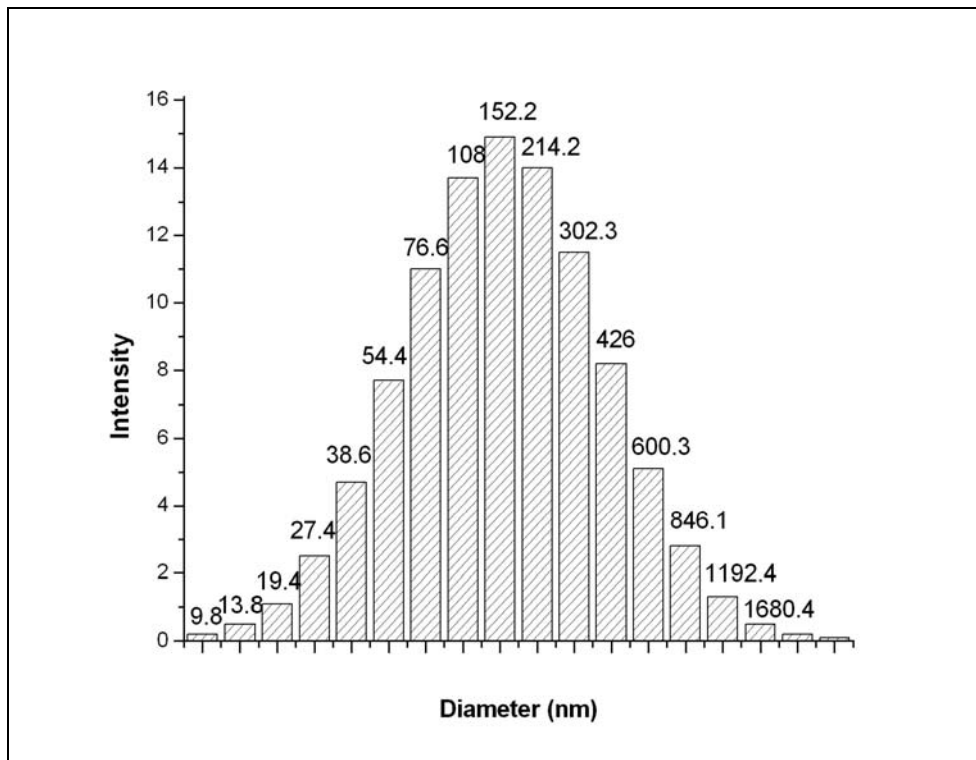


圖 4-24 當黑色素溶液在 pH=10 0.25% 的粒徑分佈

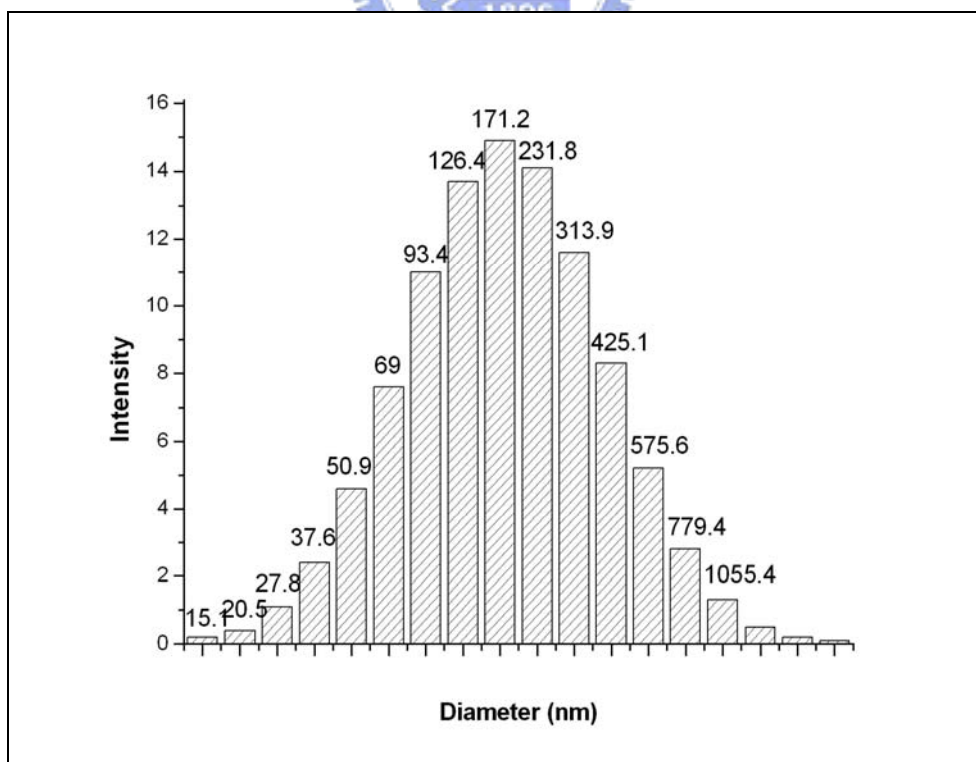


圖 4-25 當黑色素溶液在 pH=10 0.125% 的粒徑分佈

第五章 結論

黑色素是生物體裡面特有的生物性色素，具有保護生物體的作用。我們從茶葉大量萃取出來的黑色素，具有許多獨特的性質，像是重金屬結合、抗氧化性、自由基螯合、有毒物質吸收，除了研究知道這些生物性功能，更利用分析儀器分析黑色素基本的化性及物性，黑色素為具有大量碳、氧原子的生物性高分子材料，有 14Kd 的分子量大小，且分析其結構更是具有許多苯環結構，以及不飽合鍵結存在，造成具有像導電高分子，利用 π 電子在其結構中傳遞是一種有機不規則無晶質半導體材料，更利用半導體製程，將其作為生物性電子元件，具有電子元件的開關特性，而且可以利用有機半導體材料，常用的氧化還原方式，做摻雜處理增加黑色素的電洞濃度，提升其導電能力。未來黑色素除了可以當作藥物治療調節劑，也可以作為奈米生物性電子元件，更因黑色素具有獨特的光特性，可作為紅外線偵測器，光電元件等，提供一種無污染及對人體無害的材料。在本論文所做的電性量測知道，在茶葉生物體中黑色素具有導電能力，這或許是可以解釋了解黑色素的生物性功能運作機制，及黑色素在生物體中扮演的角色。

參 考 文 獻

- [1] A.Sanchez-Ferrer,J.N.Rodriguez-Lopez,F.Garcia-Canovas,F.Garcia-Carmona,
Biochim. Biophys. Acta 1247 1. 1995
- [2] D.S. Galvao,M.J. Caldas, J. Chem. Phys. 92 2630. 1990
- [3] G. Sichel, M. Brai, M.C. Palminteri, S. Sciuto, Comp. Biochem. Physiol. 70B 611.
1981
- [4] E. Geremia, C. Corsaro, R. Bonomo, R. Giardinelli, P. Pappalardo, A. Vanella, G.
Sichel, Comp. Biochem. Physiol. 79B 57. 1984
- [5] T. Sarna, B. Pilas, E.J. Land, G. Truscott, Biochim. Biophys. Acta 883 162. 1986
- [6] M. Scalia, E. Geremia, C. Corsaro, C. Santoro, D. Baratta, G. Sichel, Pigm. Cell Res.
3 115. 1990
- [7] S. Ito, Biochim. Biophys. Acta 883 155. 1986
- [8] L.E. Bolivar-Marinez, D.S. Galvao, M.J. Caldas, J. Phys. Chem. B
103 2993 . 1999
- [9] Carstam R, Brink C, Hindemint-Augustsson A, et al. "The neuromelanin of
substantia nigra ". Biochem Biophys Acta 1097:157–60. 1991
- [10] Odh G, Carstam R, Paulson J, et al. " Neuromelanin of the human substantia nigra: a
mixed type melanin ". J Neurochem; 62:2030–6. 1994
- [11] Bridelli MG, Tampellini D, Zecca L. "The structure of neuromelanin and its iron
binding site studied by infrared spectroscopy ". FEBS Lett;457:18–22. 1999
- [12] Zecca L, Parati E, Mecacci C, et al. "The chemical characterization of melanin
contained in substantia nigra of human brain." Biochim Biophys Acta; 1138:6–10.
1992
- [13] Double KL, Zecca L, Costi P, et al. "Structural characteristics of human substantia
nigra neuromelanin and synthetic dopamine melanins." J Neurochem; 75:2583–9.

2000

- [14] Odh G, Carstam R, Paulson J, et al. " Neuromelanin of the human substantia nigra: a mixed type melanin." J Neurochem; 62:2030–6. 1994
- [15] Balentine, S. A. Wiseman, I. C. Bouwens, Critical Rev. Food Sci. Nutrition 37, 693-704. 1997
- [16] Y.C. Hung, V.M. Sava, S.Y. Makan, J.T.S. Chen, M.Y. Hong, G.S. Huang, Food Chemistry 78, 233-240. 2002
- [17] Y.C. Hung, V.M. Sava, V.A. Blagodarsky, M.Y. Hong, G.S. Huang, Life Sci., 72, 1061-1071. 2003
- [18] Y.C. Hung, V.M. Sava, M.Y. Hong, G.S. Huang, Life Sci., 74:2037-47. 2004
- [19] S.K. Katiyar, R. Agarwai, H. Mukhtar, Cancer Letters, 73, 167-172. 1993
- [20] V.M. Sava, S.M. Yang, M.Y. Hong, P.C. Yang, G.S. Huang, Food Chemistry, 73, 177-184. 2001
- [21] V.M. Sava, B. Galkin, M.Y. Hong, P.C. Yang, G.S. Huang, Food Res. Int., 34, 337-343. 2001
- [22] V.M. Sava, Y.C. Hung, B.N. Golkin, M.Y. Hong, G.S. Huang, Food Res. Int., 35, 619-626. 2002
- [23] V.M. Sava, Y.C. Hung, V.A. Blagodarsky, M.Y. Hong, G.S. Huang, Food Res. Intl. 36, 505-511. 2003
- [24] Z. Y. Wang, W.A. Khan, D.K. Bickers, H. Mukhtar, Carcinogenesis 10, 411-415. 1989
- [25] J. McGinness, P. Corry, P. Proctor, Science 183 853-855. 1974
- [26] Heywood Eric becker, Richard A. Cone, Science 1966
- [27] J. McGinness, P. Corry, P. Proctor, Science 1972
- [28] Christine M. R. Clancy‡ and John D. Simon*Biochemistry, 40, 13353-13360 2001

- [29] PM. Jastrzebskaa ,*, A. Kocotb, L. Tajbera Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 66201–206 2002

