



(21)申請案號：098120307

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : G01N33/50 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：許鈺宗 SHEU, JENG TZONG (TW)；陳振嘉 CHEN, CHEN CHIA (TW)

(74)代理人：黃于真；李國光

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：7 共 28 頁

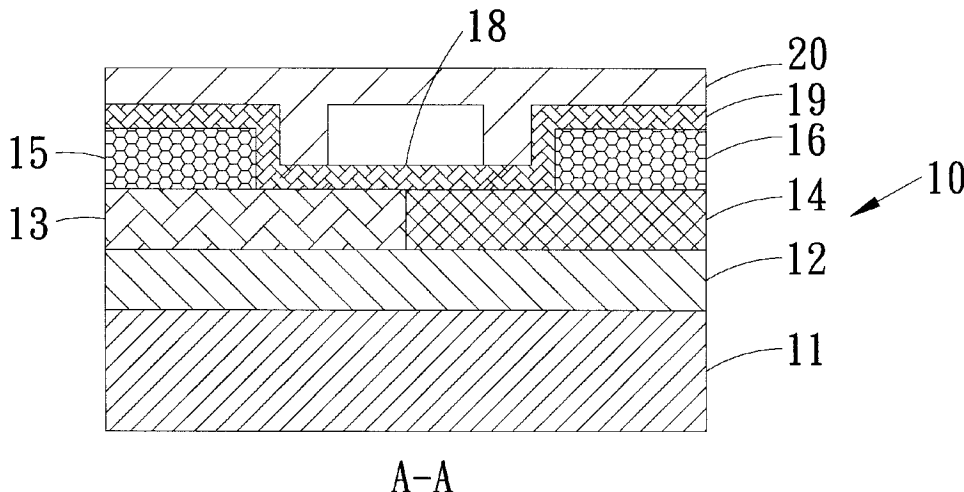
(54)名稱

結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統

SENSING ELEMENT INTEGRATING SILICON NANOWIRE GATED-DIODES, MANUFACTURING METHOD AND DETECTING SYSTEM THEREOF

(57)摘要

本發明係揭露一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統。此感測元件包含一矽奈米線閘極二極體、一頓化層以及一微流道。頓化層包覆此矽奈米線蕭特基二極體且具有一經修飾之表面，微流道與頓化層接合。當一待測樣品透過該微流道接觸此經修飾之表面時，矽奈米線閘極二極體係相對應地產生一電性訊號，如電流值、電阻值或電導值變化，藉此此電性訊號之變化以檢測待測樣品之存在。



- 10：矽奈米線蕭特基二極體
- 11：基板
- 12：絕緣層
- 13：第一部分
- 14：第二部分
- 15：第一接觸電極
- 16：第二接觸電極
- 18：表面
- 20：頓化層
- 30：微流道

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 098120307

※ 申請日： 98 6 17 ※IPC 分類： G01N 33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統

SENSING ELEMENT INTEGRATING SILICON NANOWIRE
GATED-DIODES, MANUFACTURING METHOD AND
DETECTING SYSTEM THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係揭露一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統。此感測元件包含一矽奈米線閘極二極體、一頓化層以及一微流道。頓化層包覆此矽奈米線蕭特基二極體且具有一經修飾之表面，微流道與頓化層接合。當一待測樣品透過該微流道接觸此經修飾之表面時，矽奈米線閘極二極體係相對應地產生一電性訊號，如電流值、電阻值或電導值變化，藉此此電性訊號之變化以檢測待測樣品之存在。

三、英文發明摘要：

The invention disclosed a sensing element integrating silicon nanowire gated-diodes with microfluidic channel, manufacturing method and detecting system thereof. The sensing element integrating silicon nanowire gated-diodes with microfluidic channel comprises a silicon nanowire gated-diode, a plurality of reference electrodes, a passivation layer and a microfluidic channel. Reference electrodes are formed on the silicon nanowire gated-diodes, the passivation layer having a surface decorated with chemical materials is used for covering the silicon nanowire gated-diodes, the microfluidic channel connects with the passivation layer. When a detecting sample is connected or absorbed on the surface of the passivation layer, the sensing element integrating silicon nanowire gated-diodes with microfluidic channel can detect a electrical signal change.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1C)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：矽奈米線蕭特基二極體；

11：基板；

12：絕緣層；

13：第一部分；

14：第二部分；

15：第一接觸電極；

16：第二接觸電極；

18：表面；

20：頓化層；以及

30：微流道。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統，特別是有關於一種當待測樣品接觸經修飾的表面時會使矽奈米線閘極二極體產生電性訊號改變之感測元件、製造方法及其檢測系統。

【先前技術】

場效應電晶體(Field Effect Transistor)是一種利用電場效應來控制電流大小的半導體器件，由於場效應電晶體本身體積小、重量輕、耗電省、壽命長，並具有輸入阻抗高、雜訊低、熱穩定性好、抗輻射能力強和製造程序簡單等優點，因而應用範圍廣，特別在大型積體電路(LSI)和超大型積體電路(VLSI)中得到廣泛應用。

而由於奈米尺寸之場效應電晶體(Field Effect Transistor)具有極高電性靈敏度，因此也作為生物感測器之基本架構應用於生物感測領域，然而場效應電晶體通道材料為奈米碳管具有元件定位困難、金屬及半導體性質碳管併存難以分離、奈米碳管表面修飾不易以及大面積製作困難等缺點。矽奈米線場效應電晶體若採用由上往下(Top-down)製程技術，則需要昂貴的製程設備，製作成本高，若採用由下往上(Bottom-up)製程技術，則會遭遇元件定位困難、矽奈米線半徑均勻性不易控制以及大面積製程良率低等困難。

考量到先前技術中的缺陷，本案發明人基於多年經驗從事研究並多次修改，遂於本發明提出一種結合矽奈米線閘極二極體之

感測元件、製造方法及其檢測系統以應用於奈米粒子、化學分子或生物物種之感測。本發明之感測元件由於是蕭特基接觸，故靈敏度遠高於一般傳統的電晶體，而其偵測範圍可隨緩衝溶液的緩衝能力調整，也較一般電流式及電位式的方法有更大的偵測範圍。

【發明內容】

有鑑於上述習知技藝之問題，本發明之其中一目的就是在提供一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，以在奈米粒子、化學分子或生物物種之感測領域得到更高的偵測靈敏度及更大的偵測範圍。

根據本發明之一目的，提出一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其包含一矽奈米線閘極二極體、一頓化層及一微流道。頓化層包覆矽奈米線蕭特基二極體且具有一經修飾之表面，而微流道與頓化層接合。當一待測樣品透過該微流道接觸頓化層之經修飾之表面，矽奈米線閘極二極體係相對應地產生一電性訊號。

其中，矽奈米線閘極二極體較佳為一 PN 接面二極體或一矽奈米線蕭特基二極體，待測樣品較佳為一帶電物質，如：奈米粒子、化學分子、或核糖核酸(Ribonucleic acid；RNA)、去氧核糖核酸(Deoxyribonucleic acid；DNA)、維生素 H(biotin)等酵素、蛋白質、病毒或脂質等生物物質。

根據本發明之另一目的，提出一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件製造方法，其包含以下步驟：

- a) 提供矽奈米線閘極二極體；
- b) 以微影技術定義陽極、陰極、參考電極；

- c) 沉積頓化層於該矽奈米線閘極二極體上；
- d) 將一微流道與頓化層加熱接合；以及
- e) 修飾頓化層之表面，完成感測元件之製備。

其中，經修飾之表面係以一化學方式或一物理方式進行修飾。

其中，化學方法較佳為以具有胺基、羧基、醛基或硫醇基之矽烷耦合劑，或含有鎳、鐵、金、銀或鉑之金屬錯合物來修飾。

根據本發明之再一目的，提出一種檢測系統，用以檢測一待測樣品，此檢測系統包含一種前述之感測元件以及一訊號輸出元件。此感測元件用以偵測一電性訊號，訊號輸出元件用以輸出及記錄該電性訊號，藉由觀測此電性訊號之改變，可對此待測樣品進行微量偵測。

其中，電性訊號較佳為一電流值、一電阻值或一電導值。

其中，訊號輸出元件較佳為一半導體參數分析儀。

承上所述，依本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件、製造方法及其檢測系統，其可具有一或多個下述優點：

(1) 此感測元件可藉經修飾之元件表面捕捉奈米粒子、化學分子或生物物種，因此可廣泛地應用於奈米粒子、化學分子或生物物種之偵測領域。

(2) 此感測元件以一矽奈米線閘極二極體架構為基礎，可改善習知技藝之場效應電晶體之靈敏度並簡化製程。

【實施方式】

請參閱第 1 圖，其中第 1A 圖係為本發明之結合矽奈米線閘極

二極體之感測元件之側視圖，第 1B 圖係為本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之立體分解圖，以及第 1C 圖係為第 1A 圖所示 A-A 線段之截面圖。如圖所示，此結合矽奈米線閘極二極體之感測元件包含一矽奈米線二極體、一參考電極 17、一頓化層 19 以及一微流道 20。

其中，矽奈米線閘極二極體較佳為一 PN 接面二極體或一矽奈米線蕭特基二極體 10。圖中，矽奈米線閘極二極體以矽奈米線蕭特基二極體 10 作為實施說明。矽奈米線蕭特基二極體 10 係包括一基板 11、一絕緣層 12、以及一矽奈米線。絕緣層 12 位於基板 11 上，矽奈米線之第一部分 13 及第二部分 14 位於絕緣層 12 上，基板 11 之材質較佳為單晶矽或玻璃，絕緣層 12 之材質較佳為二氧化矽或氮化矽為等矽化合物，矽奈米線第一部分 13 之材質較佳為單晶矽、多晶矽或非晶矽，而第二部分 14 之材質較佳為鎳化矽、鉑化矽、鈦化矽或鈷化矽等金屬矽化物。

第一接觸電極 15 位於矽奈米線第一部分 13 上，第二接觸電極 16 位於矽奈米線第二部分 14 上，以及頓化層 19 係包覆矽奈米線之第一部分 13 及第二部分 14；

矽奈米線蕭特基二極體 10 且具有一經修飾的表面 18，以結合或吸附待測樣品。微流道 20 與頓化層 19 接合以形成可供待測樣品通過之通道。參考電極 17 位於絕緣層 12 上且矽奈米線之第一部分 13 及第二部分 14 旁，參考電極 17 較佳為金、鉑或銀/氬參考電極，頓化層 19 之材質較佳為二氧化矽、氮化矽或氧化鋁等絕緣材質，微流道 20 之材質較佳為矽、二氧化矽等矽化合物或聚二甲基矽氧烷 (PDMS)、高分子材料 SU-8、聚甲基丙烯酸甲酯

(polymethylmethacrylate ; PMMA) 或環烯烴共聚合物(Cyclic Olefin Copolymers ; COC)等有機材料。

當待測樣品通過微流道 20 與頓化層 19 接合所形成之通道經修飾的表面 18 時，矽奈米線閘極二極體 10 係相對應地產生一電性訊號。藉由確認此電性訊號之變化，可檢測待測樣品是否存在。

其中，經修飾之表面 18 係以一化學方式或一物理方式進行修飾，而化學方式較佳為以具有胺基、羧基、醛基或硫醇基之矽烷耦合劑或含有鎳、鐵、金、銀或鉑之金屬錯合物來修飾表面 18，而物理方式係為一非共價鍵結方式來修飾表面 18。待測樣品較佳為一帶電物質，如：奈米粒子、化學分子、或核糖核酸(Ribonucleic acid ; RNA)、去氧核糖核酸(Deoxyribonucleic acid ; DNA)、維生素 H(biotin)等酵素、蛋白質、病毒或脂質等生物物質。使用者可根據檢測樣品的特性來選擇適當修飾表面 18 的物質。

請參閱第 2 圖及第 3 圖，其繪示本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件製造方法之流程圖及製造示意圖。此結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之製造方法包含以下列步驟。

在步驟 S1 提供一矽奈米線閘極二極體。利用微影技術和蝕刻在矽基材 30 上定義一奈米線圖形，並於矽奈米線的一端沉積鎳金屬 31，如第 3 圖之圖示(A)。接著，經 300~600°C 加熱退火處理形成矽化鎳 32，如第 3 圖之圖示(B)，並利用硫酸及雙氧水之混合溶液蝕刻未反應成矽化鎳 32 之鎳金屬 31，即得矽奈米線閘極二極體；

在步驟 S2 以微影技術定義接觸電極 33，如第 3 圖之圖示(C)；

在步驟 S3 沉積頓化層 34 以做為保護矽奈米線閘極二極體，

如第 3 圖之圖示(D)；

在步驟 S4 將微流道 35 與頓化層 34 加熱接合，如第 3 圖之圖示(D)。以紫外光臭氧電漿清潔微流道 35 及頓化層 34 後，再將微流道 35 及頓化層 34 接合，於加熱盤上以 80~100°C 加熱四小時。

在步驟 S5 修飾頓化層 34 之表面，特別是對應微流道 35 的表面，以完成此感測元件之製備。其中，修飾的方式已上述內容說明過，在此不再贅述。

請參閱第 4A 圖，其繪示修飾金奈米粒子於本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之示意圖。以紫外光臭氧電漿清潔樣品後，將結合矽奈米線閘極二極體之感測元件置於莫耳濃度為 0.001M~0.01M 之 3-氨基丙基三甲氧基矽(AEAPTMS)溶液中 10~30 分鐘，完成胺基修飾，利用無水酒精清洗結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，將經胺基修飾之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件置於金奈米粒子溶液 2~24 小時，即完成金奈米粒子之修飾而可捕捉生物體。如第 4B 圖所示，SiO₂ 曲線為結合矽奈米線閘極二極體之感測元件未經修飾之電性曲線，AEAPTMS 曲線為結合矽奈米線閘極二極體之感測元件經胺基修飾之電性曲線，AuNPs 曲線為結合矽奈米線閘極二極體之感測元件經金奈米粒子修飾之電性曲線，電流-電壓特性曲線會隨結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之表面狀態不同而變化。

請參閱第 5 圖，其繪示本發明之檢測系統之方塊圖。圖中，此檢測系統包含一結合矽奈米線閘極二極體之感測元件 51 以及一訊號輸出元件 52。感測元件 51 用以偵測一電性訊號 53，訊號輸出元件 52 用以輸出及記錄該電性訊號 53，藉由觀測電性訊號 53

之改變，可對待測樣品進行微量偵測。

其中，訊號輸出元件 52 較佳為一半導體參數分析儀，電性訊號 53 較佳為一電流值、一電阻值或一電導值。

請參閱第 6A 圖及第 6B 圖，其分別繪示矽奈米線蕭特基二極體及矽奈米線場效應電晶體之電性曲線圖。圖中顯示，矽奈米線場校應電晶體在正負 5V 的範圍內的閘極電壓調動能力約為 102 倍，而矽奈米線蕭特基二極體在順向電壓的閘極電壓調動能力約為 105 倍，因此矽奈米線蕭特基二極體的閘極控制能力比矽奈米線場校應電晶體佳，由此可見矽奈米線蕭特基二極體更適合應用於感測元件上。

請參閱第 7A 圖，其繪示修飾維生素 H(biotin)於矽奈米線之示意圖。圖中，維生素 H 71 藉牛血清蛋白(bovine serum albumin BSA)72 修飾於矽奈米線表面 74，而鏈霉素(Streptavidin)73 藉由與維生素 H71 結合而與矽奈米線表面 74 連結。因為鏈霉素 73 在 pH 值為 6 的緩衝液下帶負電，當鏈霉素 73 與維生素 H71 結合時電導度會因而改變。請參閱第 7B 圖及第 7C 圖，其繪示修飾維生素 H 於矽奈米線蕭特基二極體及矽奈米線場效應電晶體以偵測鏈霉素之電性曲線圖。圖中顯示，經由維生素 H 修飾的矽奈米線蕭特基二極體在鏈霉素的莫耳濃度為 25pM 時，矽奈米線蕭特基二極體的電導度仍有 12.45% 的變化，而經由維生素 H 修飾的矽奈米線場效應電晶體在鏈霉素的莫耳濃度為 25pM 時，僅有矽奈米線場效應電晶體的電導度幾乎沒有變化(僅 0.92%)。此實驗結果顯示，矽奈米線蕭特基二極體可有效應用於超低濃度之生物體檢測領域。

以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明

之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖 係為本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之側視圖；

第 1B 圖 係為本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之立體分解圖；

第 1C 圖 係為第 1A 圖所示 A-A 線段之截面圖；

第 2 圖 係為本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之製造方法之流程圖；

第 3 圖 係為本發明之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之製造示意圖；

第 4A 圖 係為修飾金奈米粒子於本發明之感測元件之示意圖；

第 4B 圖 係為修飾金奈米粒子於本發明之感測元件之過程之電性曲線圖；

第 5 圖 係為本發明之檢測系統之方塊圖；

第 6A 圖 係為矽奈米線蕭特基二極體之電性曲線圖；

第 6B 圖 係為矽奈米線場效應電晶體之電性曲線圖；

第 7A 圖 係為修飾維生素 H(biotin)於矽奈米線之示意圖；

第 7B 圖 係為修飾維生素 H(biotin)於矽奈米線蕭特基二極體以偵測鏈霉素之電性曲線圖；以及

第 7C 圖 係為修飾維生素 H(biotin)於矽奈米線場效應電晶體以偵測鏈霉素之電性曲線圖。

【主要元件符號說明】

10：矽奈米線蕭特基二極體；

11：基板；

12：絕緣層；

13：第一部分；

14：第二部分；

15：第一接觸電極；

16：第二接觸電極；

17：參考電極；

18：表面；

19：頓化層；

20：微流道；

30：矽基材；

31：鎳金屬；

32：矽化鎳；

33：接觸電極；

34：頓化層；

35：微流道；

51：感測元件；

52：訊號輸出元件；

53：電性訊號；

71：維生素 H；

72：牛血清蛋白；

73：鏈霉素；以及

S1～S5：流程步驟。



七、申請專利範圍：

1. 一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其包含：

一矽奈米線閘極二極體；

一頓化層，係用以包覆該矽奈米線閘極二極體，且該頓化層具有一經修飾之表面；以及

一微流道，係與該頓化層接合；

其中，當一待測樣品透過該微流道接觸該頓化層之該經修飾之表面，該矽奈米線閘極二極體係相對應地產生一電性訊號。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該矽奈米線閘極二極體係為一 PN 接面二極體或一矽奈米線蕭特基二極體。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該矽奈米線蕭特基二極體更包含：

一基板；

一絕緣層，係位於該基板上；

一矽奈米線，係位於該絕緣層上且包含一第一部分及一第二部分，該第一部分之材質係為單晶矽、多晶矽或非晶矽，而該第二部分之材質係為金屬矽化物；以及

複數個接觸電極，係分別位於該矽奈米線之兩端。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該金屬矽化物係為鎳化矽、鉑化矽、鈦化矽或鈷化矽。

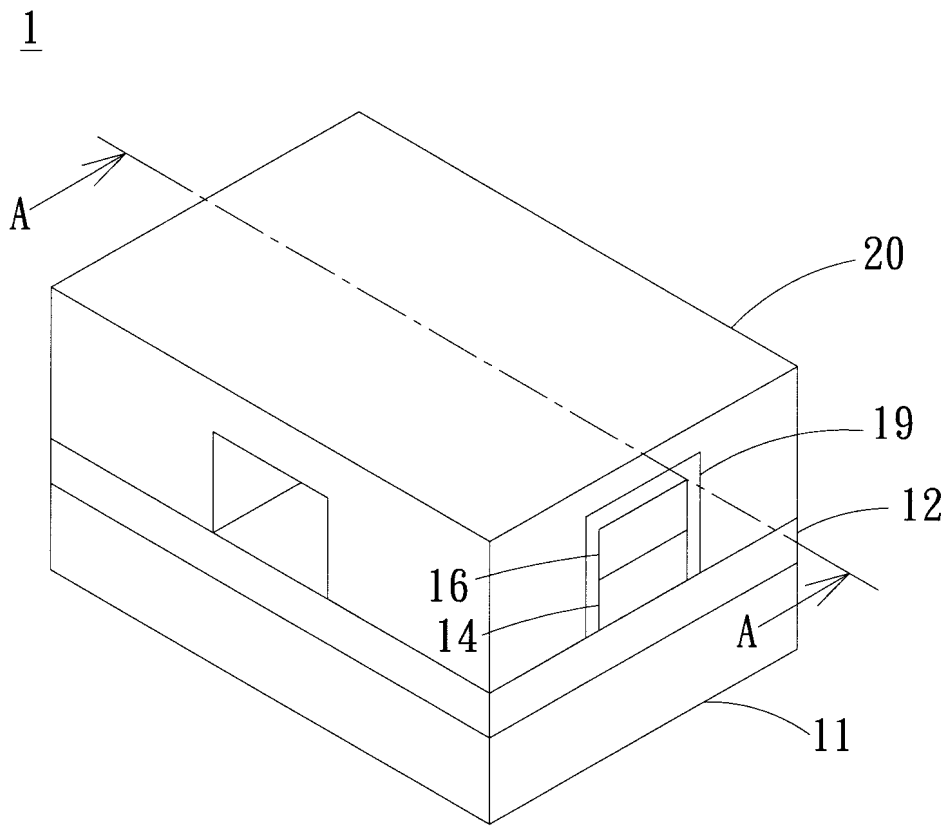
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該複數個接觸電極之材質係為金或鈦。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該微流道之材質係為矽、矽化合物或有機材料。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該有機材料係為聚二甲基矽氧烷(PDMS)、高分子材料 SU-8、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate; PMMA) 或環烯烴共聚合物(Cyclic Olefin Copolymers; COC)。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該經修飾之表面係以一化學方式或一物理方式進行修飾。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該化學方式係為矽烷耦合劑或金屬錯合物修飾。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該矽烷耦合劑係為具有胺基、羧基、醛基或硫醇基之矽烷耦合劑。
11. 如申請專利範圍第 9 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該金屬錯合物係為含有鎳、鐵、金、銀或鉑之金屬錯合物。
12. 如申請專利範圍第 8 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該物理方式係為一非共價鍵結方式。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該待測樣品係為奈米粒子、化學分子、或生物物質。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之結合矽奈米線閘極二極體之感測元件，其中該生物物質係為核糖核酸(Ribonucleic acid ; RNA)、去氧核糖核酸(Deoxyribonucleic acid ; DNA)、酵素、蛋白質、病毒或脂質。
15. 一種結合矽奈米線閘極二極體之感測元件之製造方法，包含以下步驟：
 - a) 提供一矽奈米線閘極二極體；
 - b) 以微影技術定義複數個接觸電極；
 - c) 沉積一頓化層於該矽奈米線閘極二極體上；
 - d) 將一微流道與該頓化層加熱接合；以及
 - e) 修飾該頓化層之表面，以完成該感測元件之製備。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中該複數個接觸電極之材質係為金或鈦。
17. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中該微流道之材質係為矽、矽化合物或有機材料。
18. 如申請專利範圍第 17 項所述之製造方法，其中該有機材料係為聚二甲基矽氧烷(PDMS)、高分子材料 SU-8、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate ; PMMA) 或環烯烴共聚物(Cyclic Olefin Copolymers ; COC)。
19. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中該經修飾之

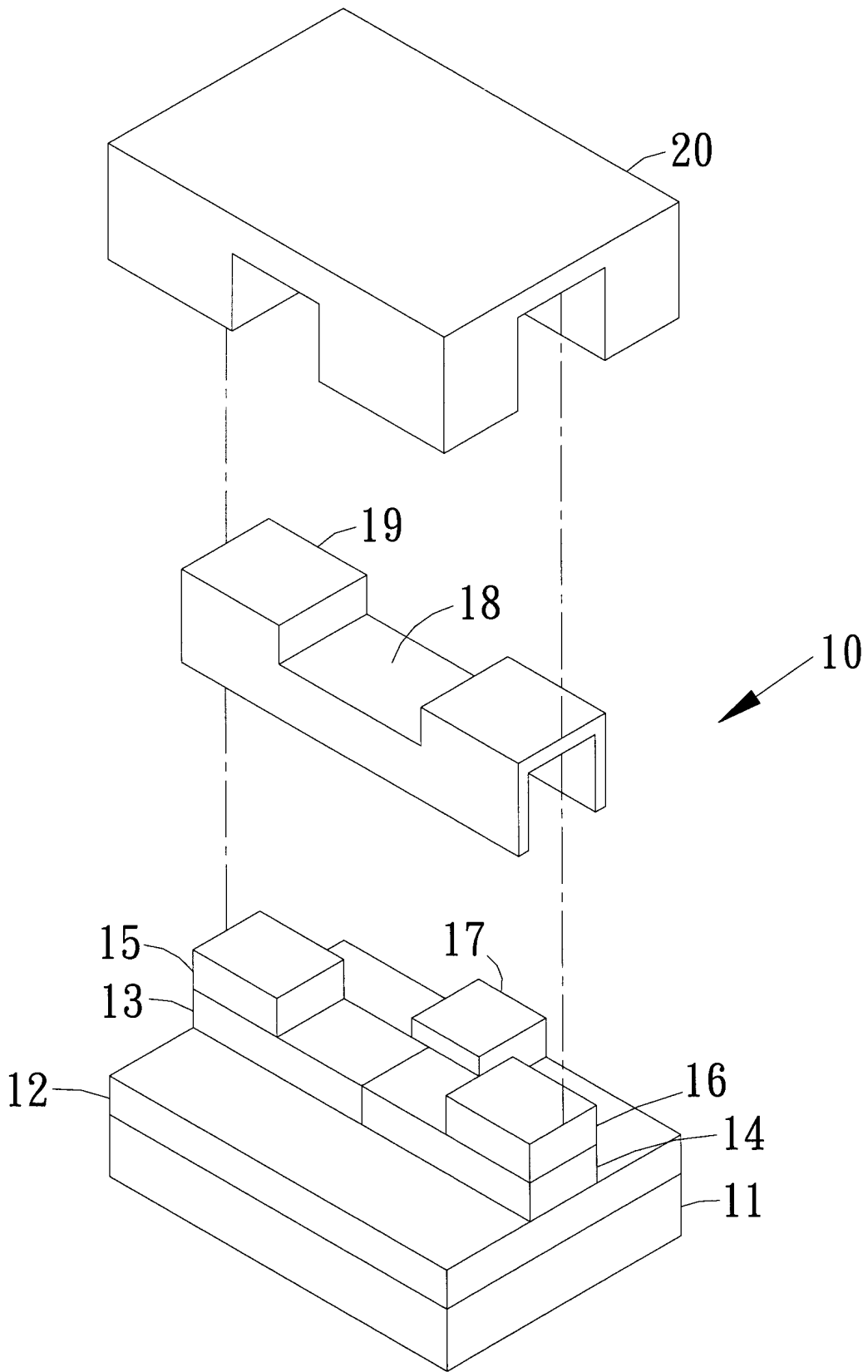
表面係以一化學方式或一物理方式進行修飾。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之製造方法，其中該化學方式係以矽烷耦合劑或金屬錯合物修飾。
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中該矽烷耦合劑係為具有胺基、羧基、醛基或硫醇基之矽烷耦合劑。
22. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中該金屬錯合物係為含有鎳、鐵、金、銀或鉑之金屬錯合物。
23. 如申請專利範圍第 19 項所述之製造方法，其中該物理方式係為一非共價鍵結方式。
24. 一種檢測系統，用以檢測一待測樣品，該檢測系統包含：
 - 一如申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述之感測元件，用以偵測一電性訊號；以及
 - 一訊號輸出元件，係用以輸出及記錄該電性訊號；其中，藉由觀測該電性訊號之改變，可對該待測樣品進行微量偵測。
25. 如申請專利範圍第 24 項所述之檢測系統，其中該電性訊號係為一電流值、一電阻值或一電導值。
26. 如申請專利範圍第 24 項所述之檢測系統，其中該訊號輸出元件係為一半導體參數分析儀。

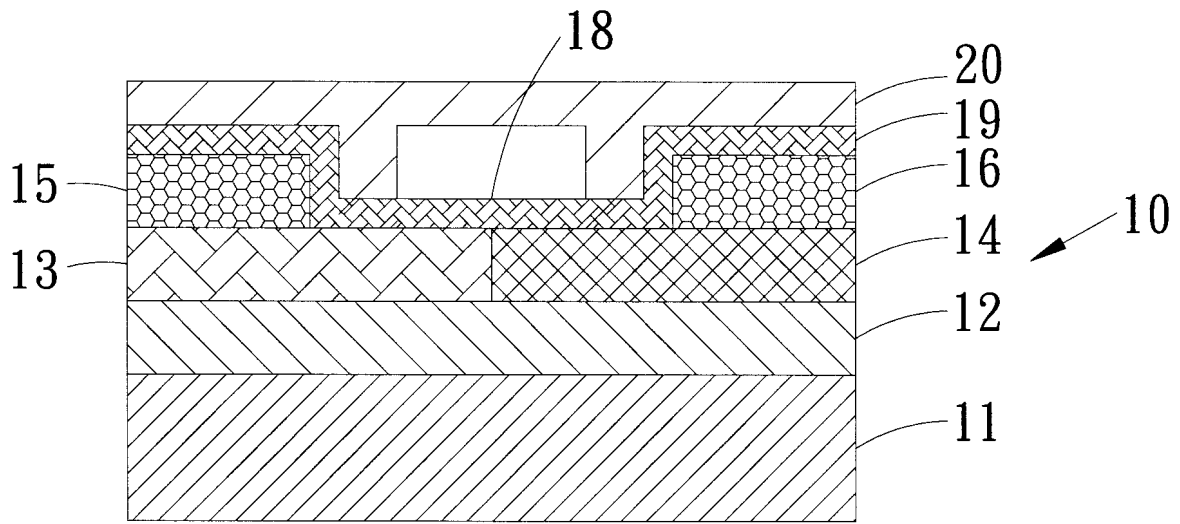
八、圖式：



第 1A 圖

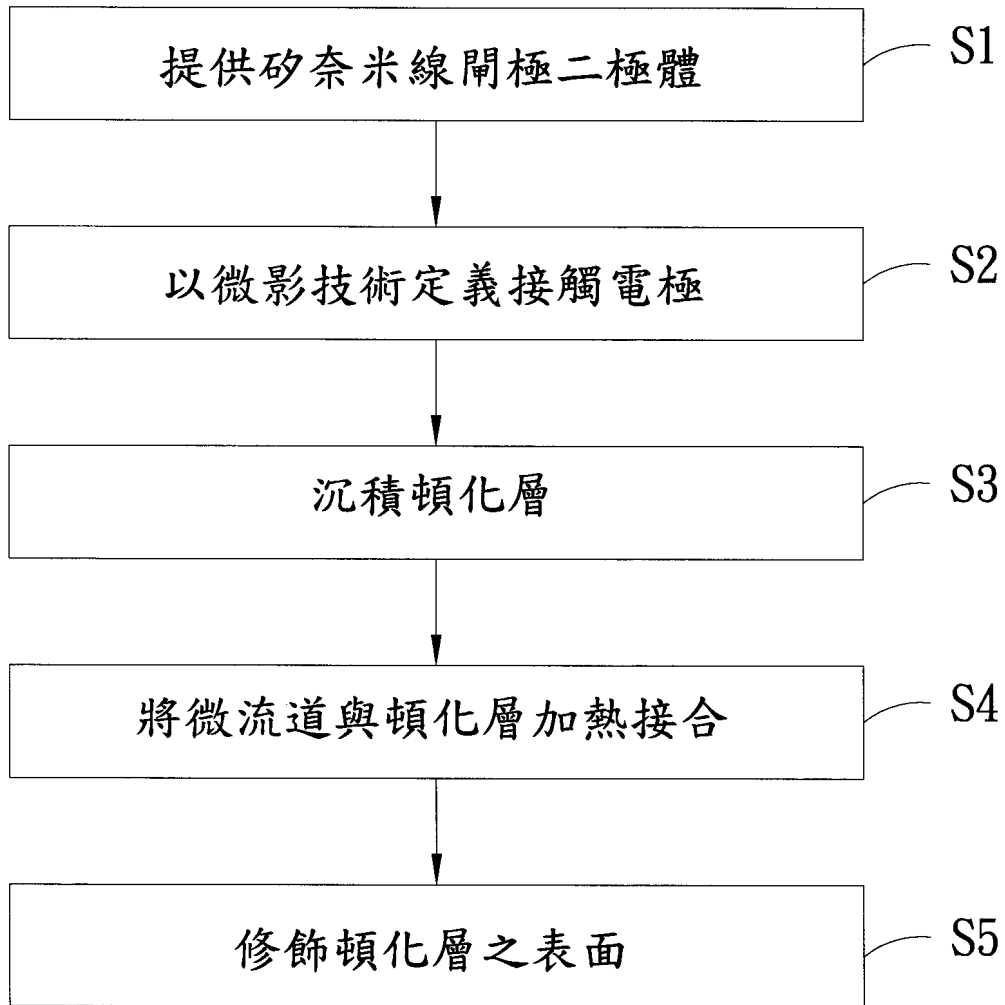


第 1B 圖

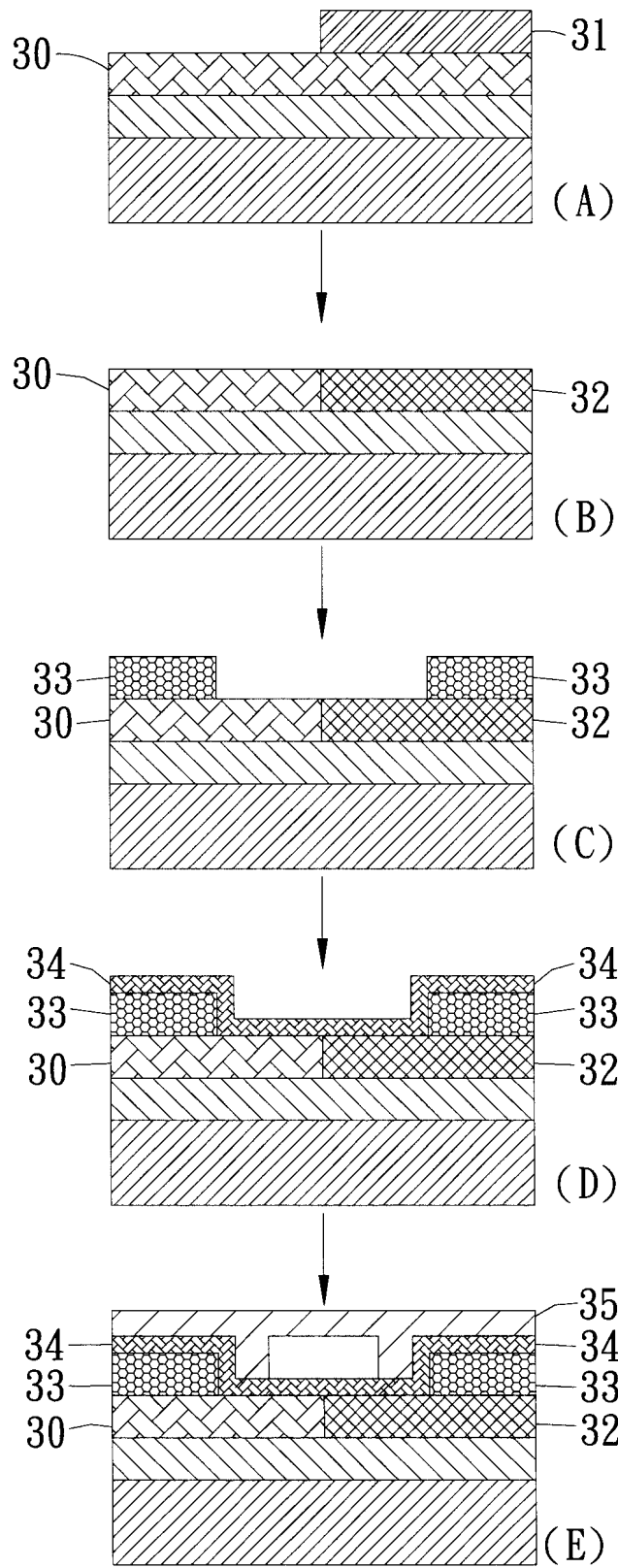


A-A

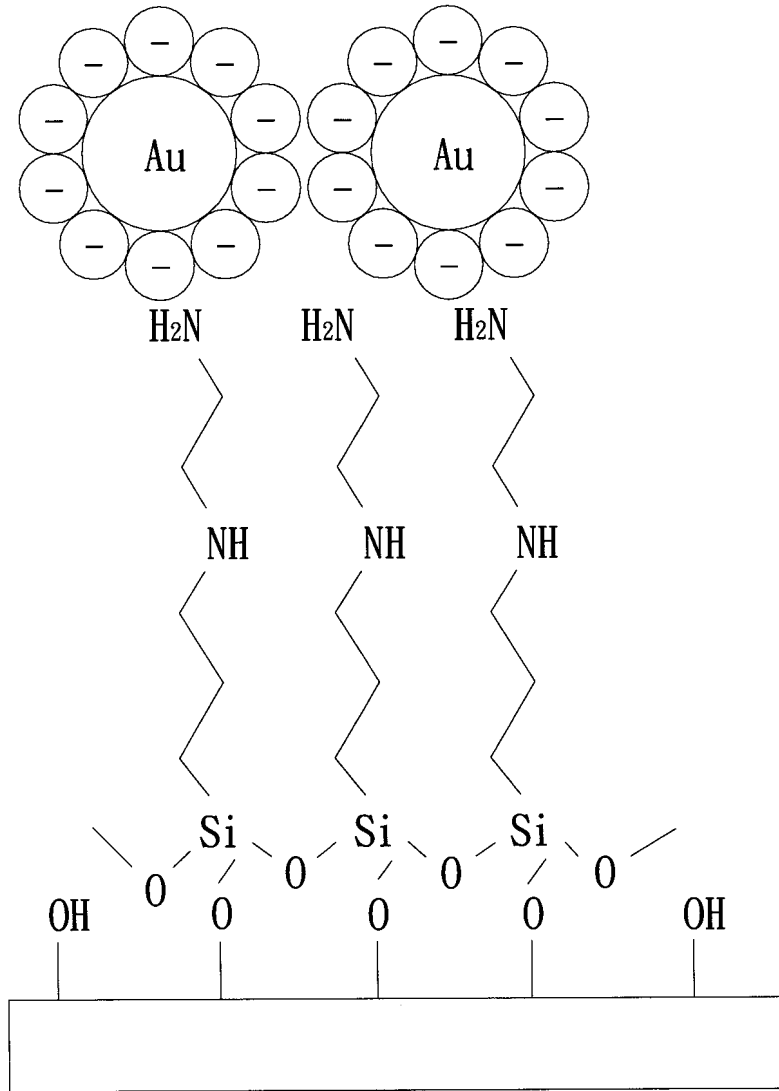
第 1C 圖



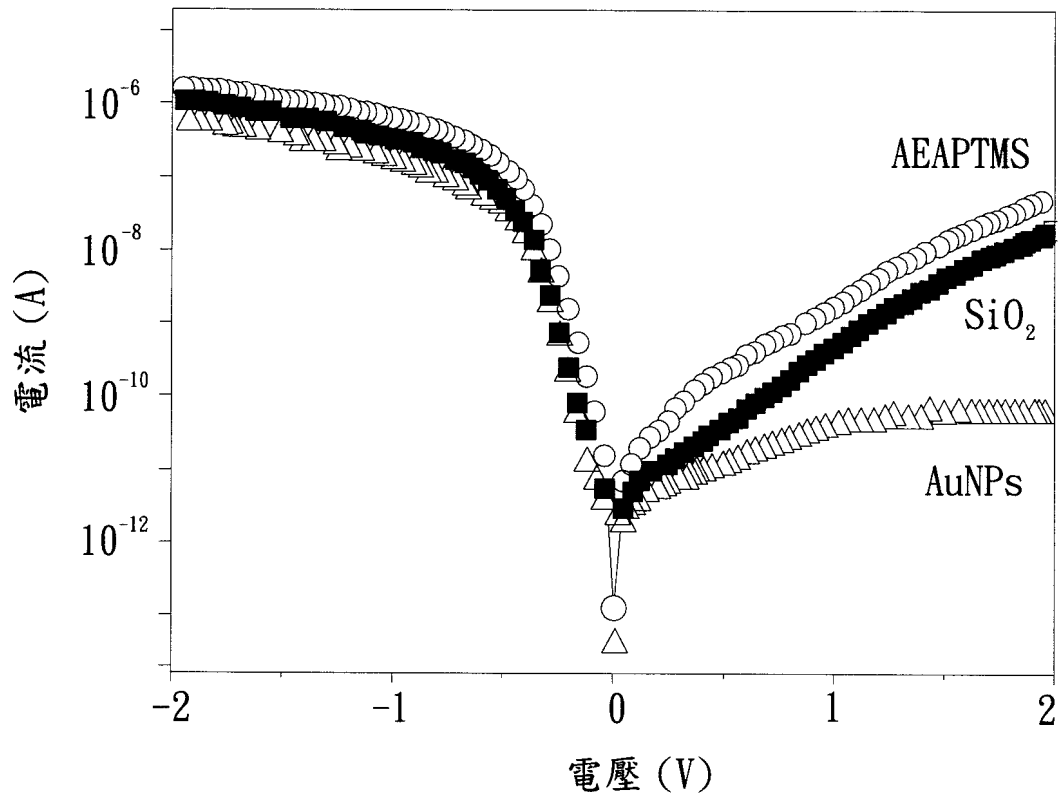
第 2 圖



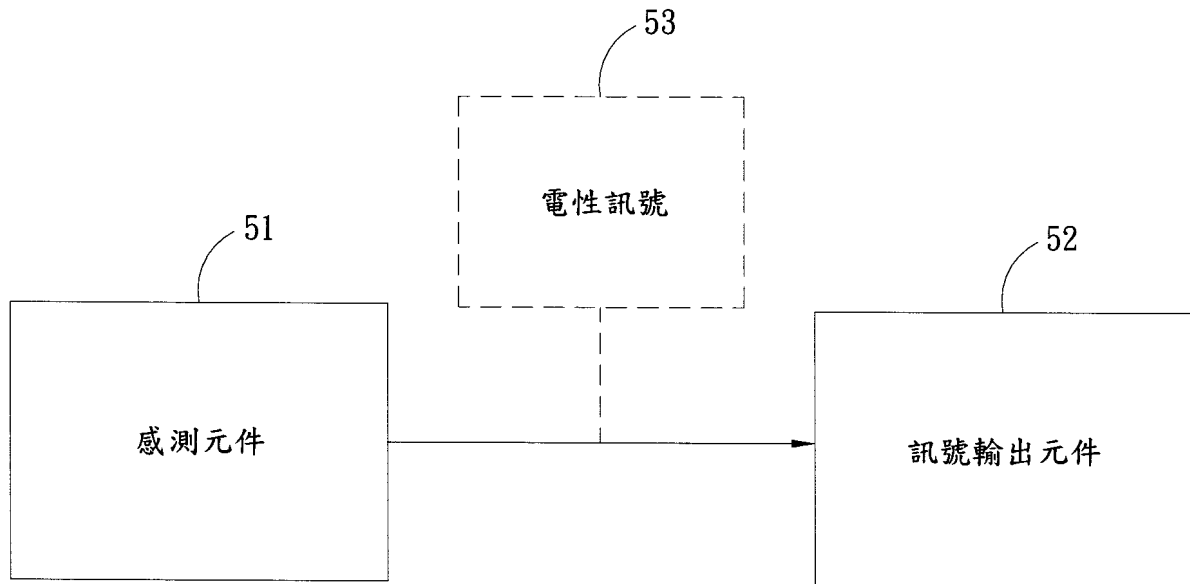
第 3 圖



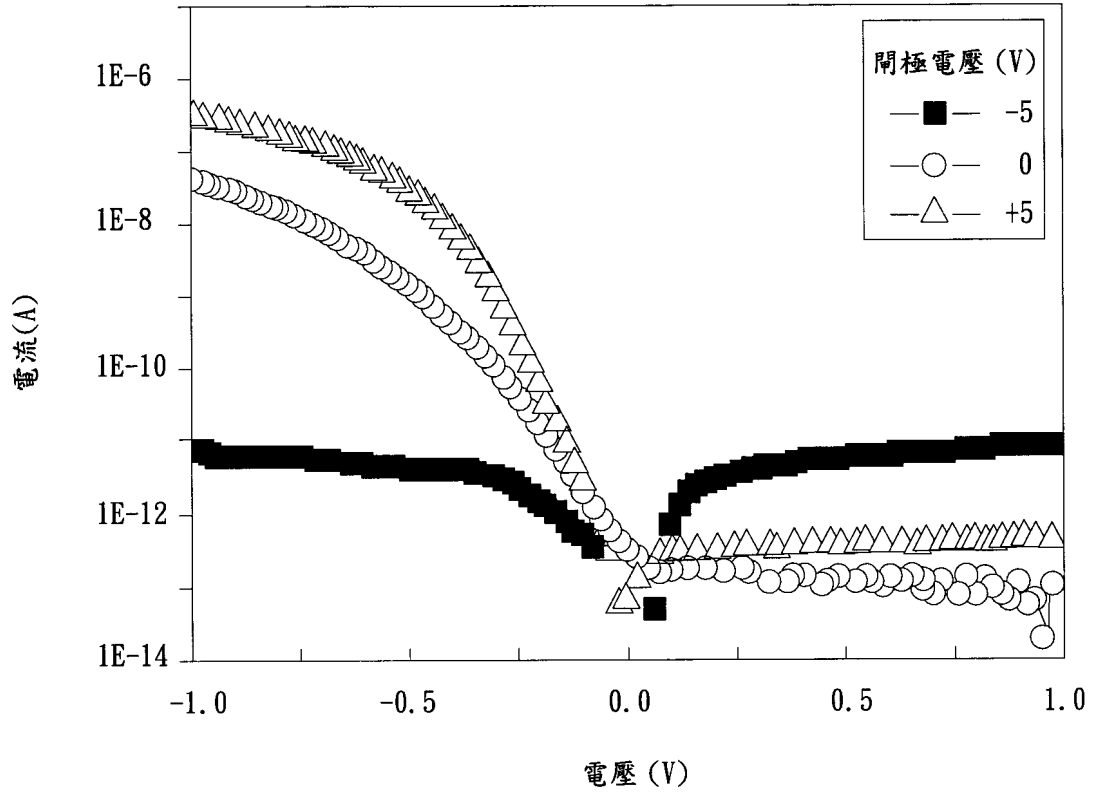
第 4A 圖



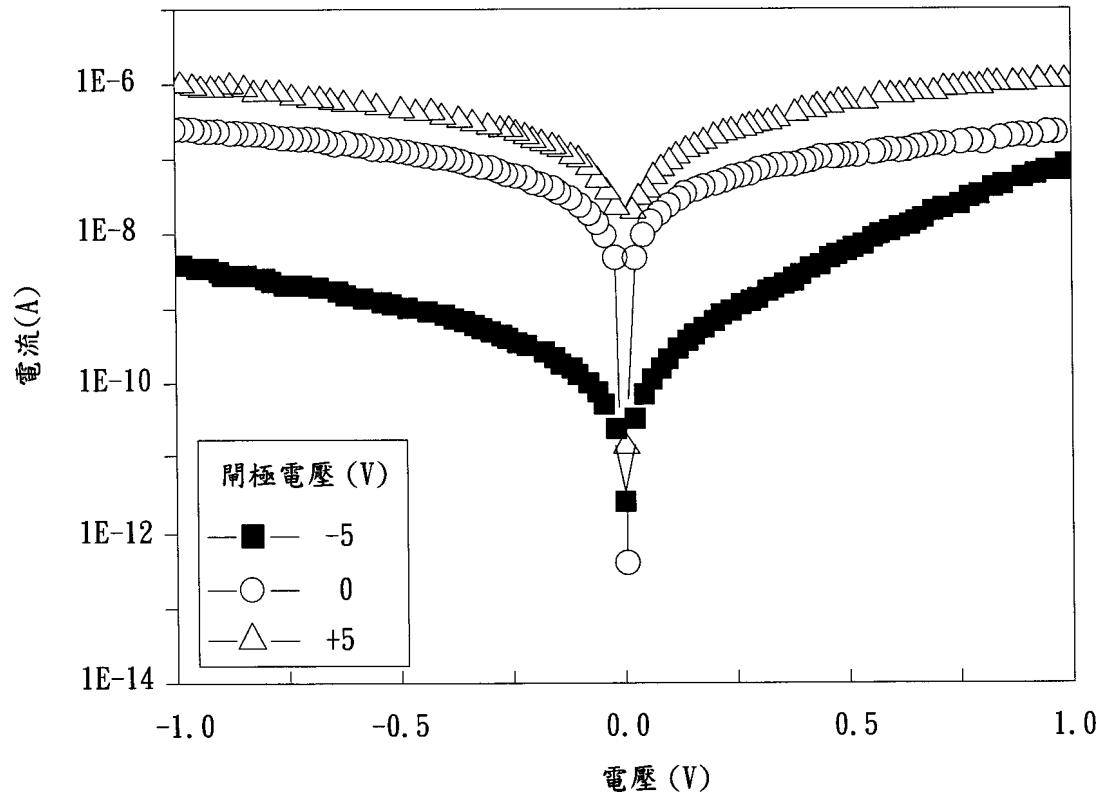
第 4B 圖



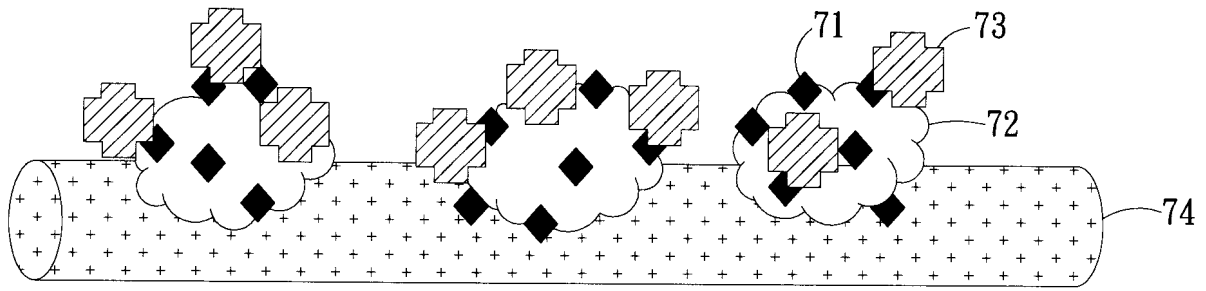
第 5 圖



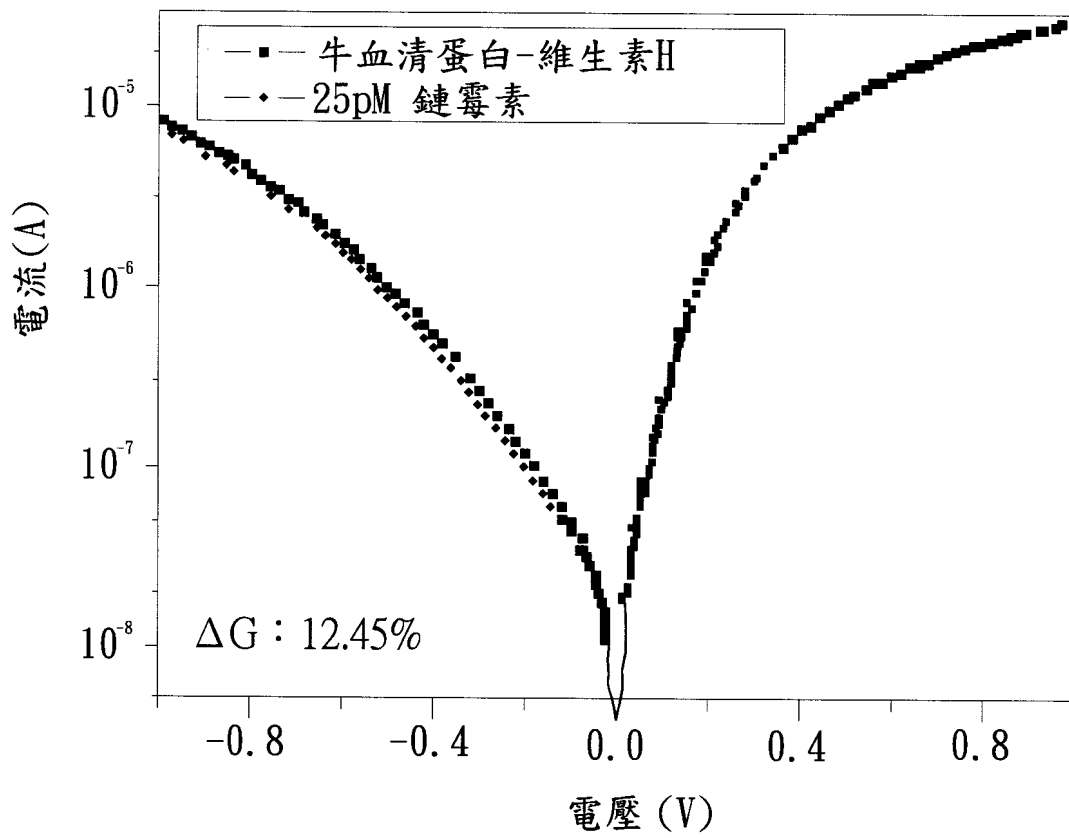
第 6A 圖



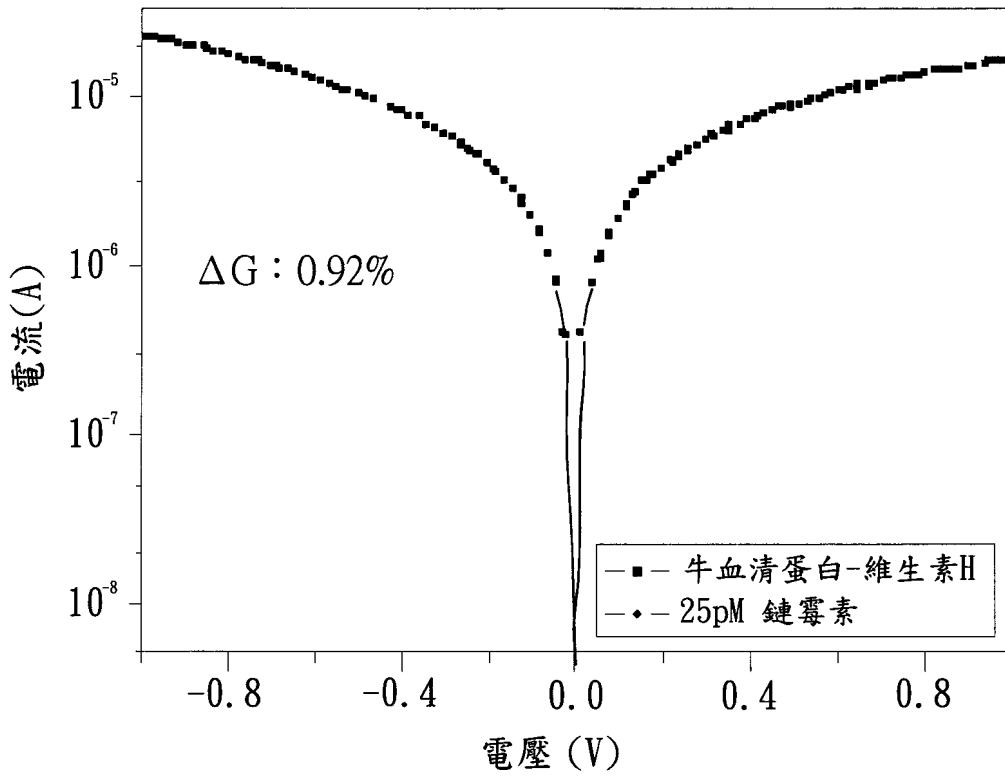
第 6B 圖



第 7A 圖



第 7B 圖



第 7C 圖