

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

奈米線蕭特基二極體於生醫感測研究

Characteristics of Schottky Barrier Nanowire Diodes in  
Molecules Detection



研究生：葉治廷

指導教授：許鈺宗 博士

中華民國九十八年七月

奈米線蕭特基二極體於生醫感測研究

Characteristics of Schottky Barrier Nanowire Diodes in Molecules  
Detection

研究生：葉治廷

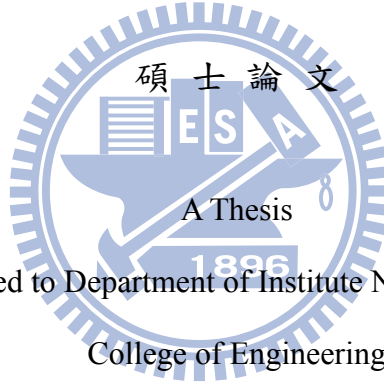
Student : Chih-Ting Yeh

指導教授：許鈺宗

Advisor : Jeng-Tzong Sheu

國立交通大學

奈米科技研究所



Submitted to Department of Institute Nanotechnology

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Nanotechnology

July, 2009

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十八年七月

# 奈米線蕭特基二極體於生醫感測研究

學生：葉治廷

指導教授：許鈺宗 博士

國立交通大學

奈米科技研究所

## 摘 要

本論文利用電子束微影研製矽奈米線，並利用此結構製作出水平式之奈米線蕭特基二極體生物感測器。在考量與現存微電子製程的配合下，本研究選用鎳矽化物(Nickel-silicide)做為金屬/半導體蕭特基二極體之金屬部分。將對鎳矽化物進行一系列材料分析、討論，包含 X 射線光電子光譜(X-ray photoelectron spectrum, XPS)、穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、拍攝晶格繞射圖案(diffraction pattern)、元素成分分析(EDX)等。此外，本研究利用自組裝技術(Self-assembly technique)在元件表面修飾 AEAPTMS 與帶負電金奈米粒子、Biotin-Streptavidin 來測試元件之分子感測靈敏度。當表面接上不同之帶電分子時，將形成類似上閘極(top gate)之結構，進而影響元件之電流電壓特性。由實驗結果得知，在元件表面修飾 AEAPTMS 與帶負電金奈米粒子或是 Biotin-Streptavidin，蕭特基二極體之導電度皆明顯改變。金屬/半導體蕭特基二極體元件表面修飾對載子傳輸之影響與估計亦在本論文中探討。無論從實驗與實作來看，蕭特基二極體確實為一高靈敏度之生物分子感測元件，在未來應可成為超越場效電晶體之生物感測器元件。

# Characteristics of Schottky Barrier Nanowire Diodes in Molecules Detection

Student : C. T. Yeh

Advisor : Dr. J. T. Sheu

Department ( Institute ) of Nanotechnology  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

In this thesis, both the silicon process and e-beam lithography were adopted to fabricate the nanowire Schottky diodes. First, we discuss the formation of NiSi/Si Nanowire heterostructure. Characterization of the nickel silicide, including its cross-sectional image, the atomic ration of Ni to Si, and the structure of the crystal are included. Second, electrical properties of the nanowire Schottky diodes were explored. The I–V characteristics of the silicon nanowire with NiSi/Si schottky contact are measured at different gate bias voltage over the temperature range from 260 K to 340 K. After that, discussion on the conduction mechanism of molecular gated-effect in Schottky diode was presented. Finally, the sensitivity of nanowire Schottky diode in molecular detection using the AEAPTMS-gold nanoparticles and Biotin-Streptavidin systems were discussed. The change of conductance in surface modifications of AEAPTMS-GNPs and Biotin-Streptavidin systems are both obviously greater than those of SiNW-FET. It is believed that the Schottky diode will transcend the field-effect transistor in molecular detection in the future.

## 誌謝

首先感謝恩師 許鈺宗 博士當我指導教授，研究期間提供我很好的實驗機台設備、資源，也感謝老師在碩士生涯中一路叮嚀和指導，讓我可以順利完成碩士學位。

感謝實驗室中所有的學長，不管在我的知識或實驗上都給予我很多的支持與幫助！特別感謝帶我做研究的學長 振嘉學長，謝謝他對於我碩士生涯的辛苦指導及建議。感謝柏鈞學長幫忙提供的矽奈米線，讓我元件可以順利完成。感謝皓恆學長在實驗操作上的幫忙。感謝玠澤學長在我剛進入實驗室時帶我跑實驗。感謝學宏學長留給我一些實驗器具。感謝大我一屆的學長姐，奕貞、昶龍、欣霖、子訓，感謝你們在我還是碩一時傳授許多實驗技巧和實驗經驗傳承。

感謝實驗室所有的同學，昭睿、伯勳、盈傑、履安，感謝你們在碩士班的兩年裡，陪我一起辛苦，一起歡笑，有了你們的陪伴，讓我的碩士生涯過得更充實。

感謝實驗室的學弟妹，明莉、珊聿、以倫、朝俊，有了你們的幫忙，我的論文實驗才能順利的完成。

最後要感謝我的父母親，總是在我身後給我支持。你們無止盡地付出是我今天能拿到學位的力量泉源，謝謝你們！！

# 目錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
誌謝 .....	III
目錄 .....	IV
表目錄 .....	VI
圖目錄 .....	VII
第一章 緒論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 矽奈米線生物感測器 .....	3
1.3 蕭特基界面之生物感測器 .....	6
1.4 金屬矽化物 .....	9
1.5 表面修飾 AEAPTMS 與金奈米粒子 .....	11
1.6 研究動機及研究目標 .....	13
1.7 論文架構 .....	14
第二章 元件製作與量測分析 .....	15
2.1 元件製作 .....	15
2.1.1 奈米線蕭特基二極體元件製作 .....	15
2.1.2 表面修飾化學分子 .....	16
2.1.3 加入參考電極及微流道之生物感測元件 .....	16
2.1.4 表面修飾 Biotin-Streptavidin .....	18
2.2 量測與分析 .....	19
2.2.1 鎳矽化物(Nickel-silicide)材料特性分析 .....	19
2.2.2 電性量測 .....	19
2.2.3 蕭特基位障高度量測 .....	19
2.2.4 蕭特基位障高度量測方式(電流-溫度法) .....	20
第三章 實驗結果與討論 .....	22
3.1 奈米線蕭特基二極體之鎳矽化物 .....	22
3.1.1 鎳矽化物之材料特性 .....	22

3.1.2 鎳矽化物片電阻值 .....	27
3.2 奈米線蕭特基二極體元件 .....	29
3.2.1 奈米線蕭特基二極體 .....	29
3.2.2 閘極效應對元件電性之影響 .....	29
3.3 化學表面修飾奈米線蕭特基二極體 .....	32
3.4 蕭特基二極體生物感測器之感測機制 .....	35
3.4.1 蕭特基界面 .....	35
3.4.2 蕭特基障礙高度的不理想效應 .....	37
3.4.3 蕭特基二極體生物感測器傳輸機制 .....	41
3.5 Biotin-Streptavidin 生物分子感測 .....	47
第四章 結論與未來展望 .....	50
參考文獻 .....	52



## 表目錄

表 1-1、三種金屬矽化物之比較[12]。 .....	7
表 3-1、元素成分比例表。 .....	23
表 3-2、元件表面修飾 AEAPTMS 分子及金奈米粒子導電度變化量表。 .....	31
表 3-3、元件表面修飾 Biotin-Streptavidin 導電度變化量表。 .....	46





## 圖目錄

圖 1-1、矽奈米線場效電晶體生物感測器之感測機制示意圖[8]。 .....	3
圖 1-2、Charles M. Lieber 團隊 pH 值感測之實驗結果[7]。 .....	4
圖 1-3、Charles M. Lieber 團隊蛋白質感測之實驗結果[7]。 .....	5
圖 1-4、奈米碳管蕭特基界面之生物感測器[9]。 .....	6
圖 1-5、奈米碳管蕭特基二極體及電流電壓特性圖[11]。 .....	7
圖 1-6、Ni-silicide 以各種不同溫度快速熱退火 30 秒後之 XRD 圖[12]。 .....	10
圖 1-7、AEAPTMS 之化學結構。 .....	11
圖 1-8、AEAPTMS 水解示意圖[17]。 .....	11
圖 1-9、AEAPTMS 與二氧化矽基材表面反應機制圖[17]。 .....	12
圖 1-10、金奈米粒子與 AEAPTMS 吸附示意圖[18]。 .....	12
圖 2-1、奈米線蕭特基二極體結構示意圖。 .....	16
圖 2-2、加入參考電極與微流道之生物感測元件示意圖。 .....	17
圖 2-3、元件表面修飾 Biotin-Streptavidin 示意圖。 .....	18
圖 2-4、奈米線蕭特基二極體元件量測示意圖。 .....	19
圖 2-5、利用電流-溫度法所得到的線性圖形[19]。 .....	21
圖 3-1、奈米線蕭特基界面之電子顯微鏡俯視圖。 .....	22
圖 3-2、元件進行 X 射線光電子光譜檢測時示意圖。 .....	23
圖 3-3、鎳元素 X 射線光電子光譜檢測。 .....	23
圖 3-4、矽元素 X 射線光電子光譜檢測。 .....	24
圖 3-5、矽奈米線穿透式電子顯微鏡圖。 .....	25
圖 3-6、鎳矽化物奈米線穿透式電子顯微鏡圖。 .....	25
圖 3-7、矽奈米線之 EDX 元素成分分析。 .....	26
圖 3-8、鎳矽化物奈米線之 EDX 元素成分分析。 .....	26

圖 3-9、鎳矽化物晶格繞攝圖。.....	27
圖 3-10、鎳矽化物四點探針測試結構及量測方式示意圖。.....	27
圖 3-11、鎳矽化物奈米線電流電壓量測結果。.....	28
圖 3-12、奈米線蕭特基二極體光學顯微鏡俯視圖。.....	29
圖 3-13(a)、奈米線蕭特基二極體電流-電壓圖。.....	30
圖 3-13(b)、奈米線蕭特基二極體對電流取絕對值及對數-電壓圖。.....	30
圖 3-14、元件表面修飾 AEAPTMS 分子及金奈米粒子電子顯微鏡圖。.....	32
圖 3-15(a)、元件表面修飾化學分子電流-電壓圖。.....	33
圖 3-15(b)、元件表面修飾化學分子對電流取絕對值及對數-電壓圖。.....	33
圖 3-16、金屬-半導體界面(蕭特基障礙二極體)[21]。.....	35
圖 3-17、一個金屬-N 型半導體的理想能帶圖[20]。.....	35
圖 3-18、不同偏壓情況下金屬/N 型半導體接觸之能帶圖[20]。.....	37
圖 3-19、在一個金屬-介電質介面處的影像電荷。.....	37
圖 3-20、具有一定電場，由於影像作用力所造成的位障勢扭曲示意圖[20]。.....	38
圖 3-21、蕭特基二極體電流-電壓圖。.....	39
圖 3-22、蕭特基二極體電子傳導機制。.....	41
圖 3-23、蕭特基能位障穿遂電流/熱游離輻射之電流比值圖[20]。.....	42
圖 3-24、 $V_g=0$ V 時，變溫條件下 $I_D-V_D$ 圖。.....	43
圖 3-25、 $V_g=5$ V 時，變溫條件下 $I_D-V_D$ 圖。.....	43
圖 3-26、不同逆偏壓下，有效蕭特基位障圖。.....	44
圖 3-27、不同閘極下，有效蕭特基位障圖。.....	45
圖 3-28、加入參考電極與微流道之元件光學顯微鏡俯視圖。.....	47
圖 3-29、元件加入不同參考電極電壓之電流電壓特性圖。.....	47
圖 3-30、元件表面修飾 Biotin-Streptavidin 電流電壓特性圖。.....	48

# 第一章

## 緒論

### 1.1 前言

生物分子感測器之高應用價值，在醫療方面會對人類有極大貢獻。生物感測器之原理是利用待測分析物與生物物質產生的特異反應，將反應所產生的特性，配合光學、電學、熱學、聲學、壓力、質量變化等相對應的換能器 (Transducer)，將反應轉換成可處理的訊號輸出。發展超高靈敏性生物感測器是一個很重要的趨勢，此產品研發成功將有助於人類對於疾病之早期測定，且有助於新功能性藥物之開發。若根據感測物質的種類可將生物感測器的種類區分為：酵素感測器、免疫感測器、受體感測器、微生物感測器、細胞感測器、組織感測器及核酸感測器等。

傳統之生物檢測技術很費時，且大量樣品需要做純化之後才能被感測，因此推動了生物感測器元件之研發。生物感測器的演進與近代電子資訊業的蓬勃發展有很密切的關係，屬於跨領域的技術整合。其中，以半導體製程為基礎之生物分子感測器是相當具有潛力之技術，因為其具大量製造之優勢，並有助於產品化後市場價格之競爭力。生物晶片 (Bio-chip) 以矽晶片為基材，配合微機電、半導體製程技術所製作之高科技元件，有如半導體晶片能快速進行繁複運算。

生物晶片可以說是將傳統大尺度的檢測分析微小化並集中化，隨著感測元件尺寸不斷縮小，可以更靈敏、更快速、更直接的偵測到目標生物分子與修飾分子間的作用。奈米線 (nanowires) 是直徑為奈米尺度的一維結構系統 [1, 2]。奈米尺度下，量子效應變得格外重要 [3]；系統由三維變成一維，物理與化學性質也會因而產生獨特的變化。此外，奈米線的表面積與體積比很大，可以作為理想的生物及化學分子感測器，只要些微電荷就能影響奈米線的電導 (conductance)，這對生物領域的研究或醫學上藥物的篩檢都有很長足的幫助 [4, 5]，如癌症或是疾病生物的標示 [6]，不需使用任何標記就能即時偵測小型分子與蛋白質間的交互作用。

生物感測器定義為“使用固定化的生物分子 (immobilized biomolecules) 結合換能器，用來偵測體內或體外的環境化學物質或與其有特異性交互作用後產生反應的一種裝置”。生物感測器由兩個主要關鍵部份所構成，一為生物分子和其反應之受體，二為硬

體元件，用來偵測生物分子反應後的訊號，主要為物理信號轉換元件。在本論文研究中，將運用奈米線蕭特基二極體做為感測元件，感測分子為 AEAPTMS-AuNPs、Biotin-streptavidin。



## 1.2 矽奈米線生物感測器

在 2001 年，哈佛大學化學暨生化系 Charles M. Lieber 之團隊首先發表了利用矽奈米線製作之場效電晶體，應用於生物感測器之技術[7]，也因此，後續許多研究團隊皆致力於開發所謂的一維奈米結構，用來當作高靈敏度之生物分子感測器，偵測多種微小物質，例如：離子、蛋白質、DNA 等等。

矽奈米線場效電晶體之生物感測器，主要即是利用對矽奈米線之表面做特定之修飾後，接上特定之帶電微小物質，而形成類似一個上電極的結構，圖 1-1 之示意圖。

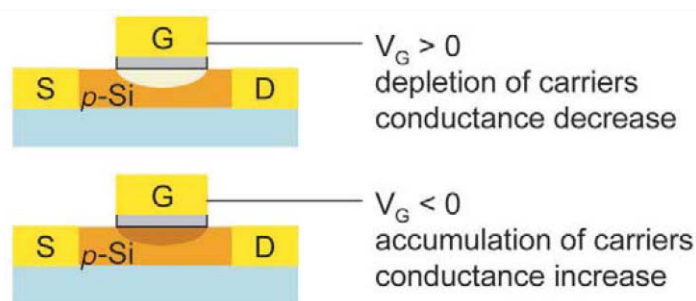


圖 1-1、矽奈米線場效電晶體生物感測器之感測機制示意圖[8]。

奈米線上的載子密度(Carrier Density)，受到表面接著分子(例如：DNA 或是蛋白質)所帶電荷的影響，依據固態物理理論其載子會被 Depletion 或 Accumulation，進而改變奈米線的電導值。Charles M. Lieber 之團隊當時所使用之矽奈米線為 P 型矽，因此若接上矽奈米線之物質帶正電，則等效於對元件加上一上電極之正電壓，造成 P 型矽載子空乏，而使電晶體之電流及電導因此下降；同理，若接上之物質帶負電，則等效於對元件加上一上電極之負電壓，造成 P 型矽載子聚集，而使電晶體之電流及電導因此上升，達到其感測分子之目的。

矽奈米線場效電晶體的感測原理首先被應用於 pH 值感測器，不同 pH 值會讓矽奈米線表面帶不同電荷，pH 值愈小代表溶液中  $[H^+]$  愈多，則矽奈米線表面帶愈多正電，則電導愈小；反之，pH 值越大代表溶液中  $[H^+]$  愈少、 $[OH^-]$  愈多，則矽奈米線表面帶愈多負電，則電導愈大。Charles M. Lieber 之團隊在矽奈米線上修飾 APTMS，使矽奈米線的電導與 pH 值有線性關係，如圖 1-2，pH 值改變會造成矽奈米線的電導也跟著改變，即成為靈敏的 pH 值感測器。

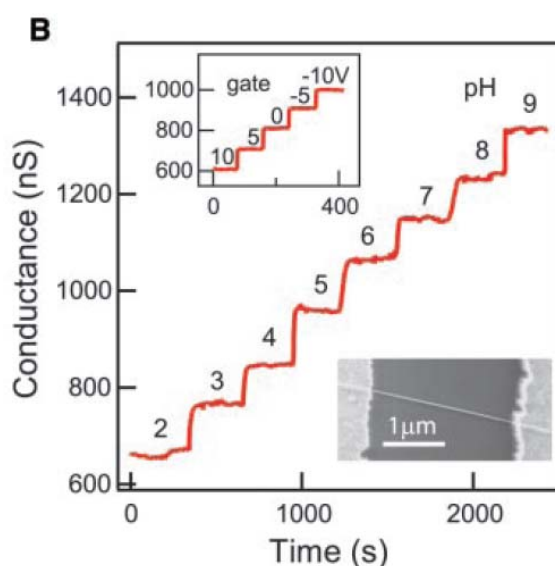
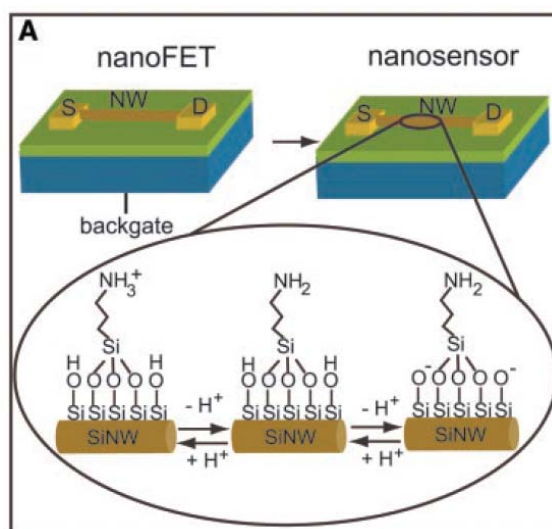


圖1-2、Charles M. Lieber 團隊pH值感測之實驗結果[7]。

圖 1-3 即為 2001 年 Charles M. Lieber 團隊做蛋白質感測之實驗結果，感測目標蛋白質為 streptavidin。他們先在矽奈米線表面修飾 BSA-biotin，利用 biotin 與 streptavidin 生物專一性結合，streptavidin 帶負電性使矽奈米線電晶體之電導上升，如圖 1-3B。圖 1-3C 為表面未修飾 BSA-biotin 矽奈米線電晶體元件，若加上 streptavidin，因不會形成鍵結，所以對電性不會有任何影響。圖 1-3D 為表面修飾另一種 BSA-biotin 之矽奈米線電晶體元件，但加入的 streptavidin 會先與四倍濃度的 d-biotin 形成反應，使 streptavidin 的 biotin binding site 被佔滿，因未剩餘的 binding site 很少，所以加入 streptavidin 對電性

只有些微影響，利用此結果強調矽奈米線電晶體感測器對生物專一性之良好辨別度。而圖 1-3E 則表示當時此感測器對 streptavidin 濃度之感測極限，為 25pM。

此 biotin-streptavidin 鍵結之系統，也將作為本研究比較矽奈米線電晶體感測器與奈米線蕭特基二極體感測器的感測目標。

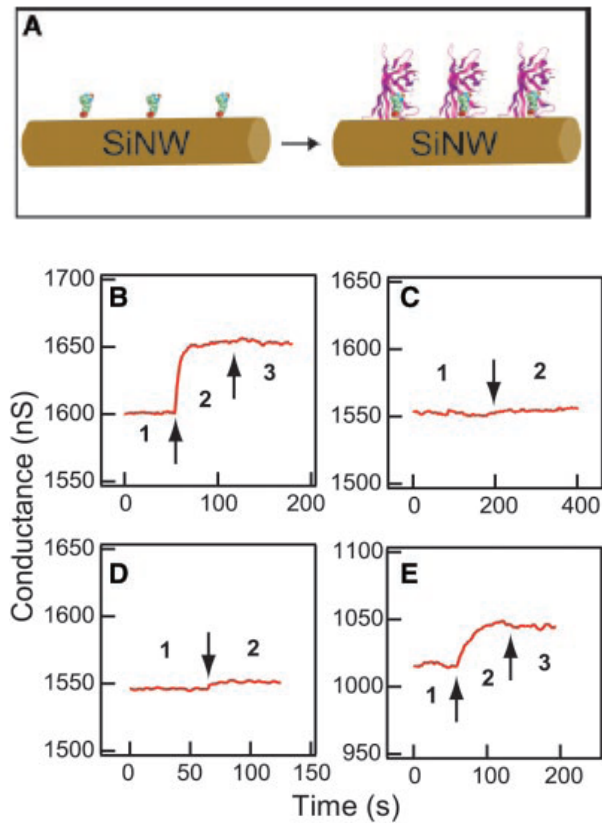


圖1-3、Charles M. Lieber 團隊蛋白質感測之實驗結果[7]。



### 1.3 蕭特基界面之生物感測器

近年來，許多一維的奈米結構生物感測器之研究使用奈米碳管作為材料。其中有一些研究利用金屬與奈米碳管之蕭特基界面作為生物感測器[9, 10]，藉由帶電之微小分子接至蕭特基界面，造成蕭特基界面之蕭特基能位障的改變，而使電性上有所改變。

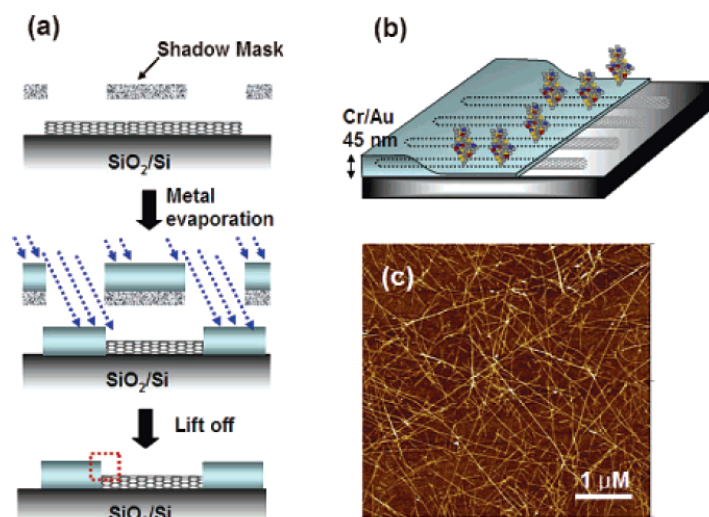


圖 1-4、奈米碳管蕭特基界面之生物感測器[9]。

圖 1-4 即為 2006 年韓國一研究團隊所作之蕭特基界面生物感測器，他們先在氧化層上作出網狀系統之奈米碳管，之後定義金屬之電極，利用金屬與奈米碳管之蕭特基界面，注入待測之生物分子，當帶電之生物分子接上蕭特基界面，則造成電性上的改變，進而感測生物分子。其感測極限可至 1pM，靈敏度可說相當的高。此篇文獻中強調在分子在金屬和奈米碳管間的介面的蕭特基接觸(Schottky Contact)的感測機制佔很重要角色，被吸附的分子可對金屬/奈米碳管之蕭特基界面產生變化靈敏的調變，對整體元件電導值有重大變化量。

無論是矽奈米線場效電晶體或蕭特基二極體之生物感測器，主要都是利用表面接上帶電之生物分子，等效於加上一上閘極電壓。而對於蕭特基二極體而言，閘極效應比場效電晶體更為複雜。



(a) Schottky diode using Al/Pd

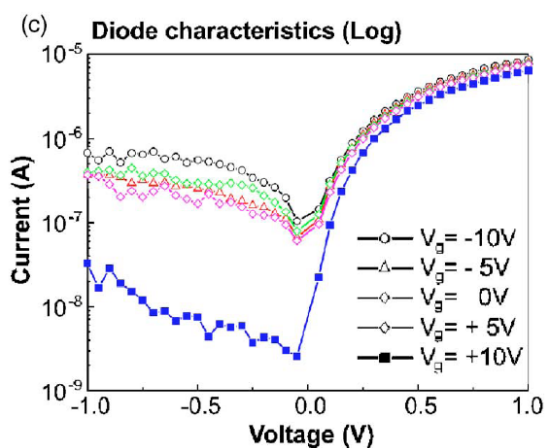
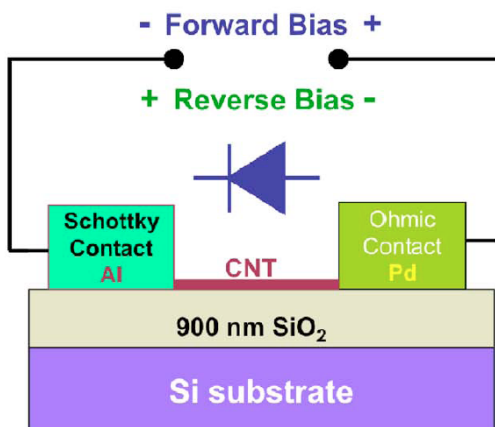


圖 1-5、奈米碳管蕭特基二極體及電流電壓特性圖[11]。

圖 1-5 即為一研究團隊於 2005 年所發表之奈米碳管蕭特基二極體測試圖及加入不同閘極(背電極)電壓所得到之電流電壓特性圖。其實驗所做的奈米碳管為 P 型半導體。由量測結果可知當加入之閘極電壓由-10 伏特加至+10 伏特時，造成電流持續的下降；且在正向偏壓( $V_D > 0$ )時，閘極效應所造成電流的改變較不明顯，然在逆向偏壓時( $V_D < 0$ )，閘極效應所造成電流之變化相當的顯著。此篇文獻結論為，蕭特基二極體順向和逆向導通電壓隨閘極大小增加而增加，導通電壓和閘極電壓為函數關係。多數載子數量在順向偏壓時，隨閘極變化之改變量較小，而在逆向偏壓操作下有較大閘極效應。推論當加入不同閘極電壓時，造成其蕭特基界面之蕭特基能位障高度改變，進而造成電性之改變。

藉由以上文獻可知，經表面修飾後的奈米線蕭特基二極體，利用表面接上帶電之生物分子等效於加上一上閘極電壓。奈米線蕭特基二極體電流特性易受閘極影響，尤其當元件操作在逆向偏壓下時電導改變量更是明顯。推測奈米線蕭特基二極體可作為較佳之生物感測器應用。未來實驗中，也將針對蕭特基能位障高度受閘極效應之改變作深入探討，以確認蕭特基二極體生物感測器之感測機制。



## 1.4 金屬矽化物

對於蕭特基二極體而言，金屬-半導體界面是相當重要的。若選用一般之金屬與半導體直接形成界面，可能會造成界面相當粗糙，且因此得到極大之漏電流[12]。所以會選用金屬之矽化物如 Ti-silicide ( $\text{TiSi}_2$ )、Co-silicide ( $\text{CoSi}_2$ )、Ni-silicide ( $\text{NiSi}$ )來形成蕭特基界面。

表 1-1、三種金屬矽化物之比較[12]。

	Ti-silicide ( $\text{TiSi}_2$ )	Co-silicide ( $\text{CoSi}_2$ )	Ni-silicide ( $\text{NiSi}$ )
Resistivity	12~14 $\mu\Omega\text{-cm}$	16~18 $\mu\Omega\text{-cm}$	14~16 $\mu\Omega\text{-cm}$
Silicon consumption (Deposited thickness of Ti, Co, and Ni = 1.0)	2.22	3.61	1.83
Sensitivity of oxide on silicidation	Insensitive	Sensitive	Sensitive
Reactivity with dopants (Boron and Arsenic)	Strong interaction	No interaction	No interaction
$R_s$ dependency on gate size	Rapid increase below 0.3 $\mu\text{m}$	Less dependency	Less dependency
Thermal stability	Bad	Good	Bad ( $\text{NiSi}_2$ $\rho=36\text{-}50\mu\Omega\text{ cm}$ )
Silicidation temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	800-950, 2-step	550-900, 2-step	400-500
Barrier height for electrons and holes (eV)	0.61 and 0.49	0.65 and 0.45	0.67 and 0.43

表 1-1 為目前最常見之三種金屬矽化物的各項特性比較表，其中可看到電阻率 (Resistivity)最低的為 Ti-silicide ( $\text{TiSi}_2$ )，然而將蕭特基二極體縮小至奈米尺寸，屆時 Ti-silicide 將由於尺寸的降低而造成阻值( $R_s$ )直線上升。Co-silicide ( $\text{CoSi}_2$ )與 Ni-silicide ( $\text{NiSi}$ )則沒有這方面的問題，而相較之下，Ni-silicide 之電阻率較 Co-silicide 更低，所以最後選用 Ni-silicide 作為本研究蕭特基二極體之金屬部份。

金屬矽化物一般皆使用快速熱退火(RTA)的方式形成，所以快速熱退火溫度的控制及選擇是相當重要的。對於 Ni-silicide 而言，NiSi 為其低電阻之相，所以溫度的選擇必須使其控制在 NiSi 之相。

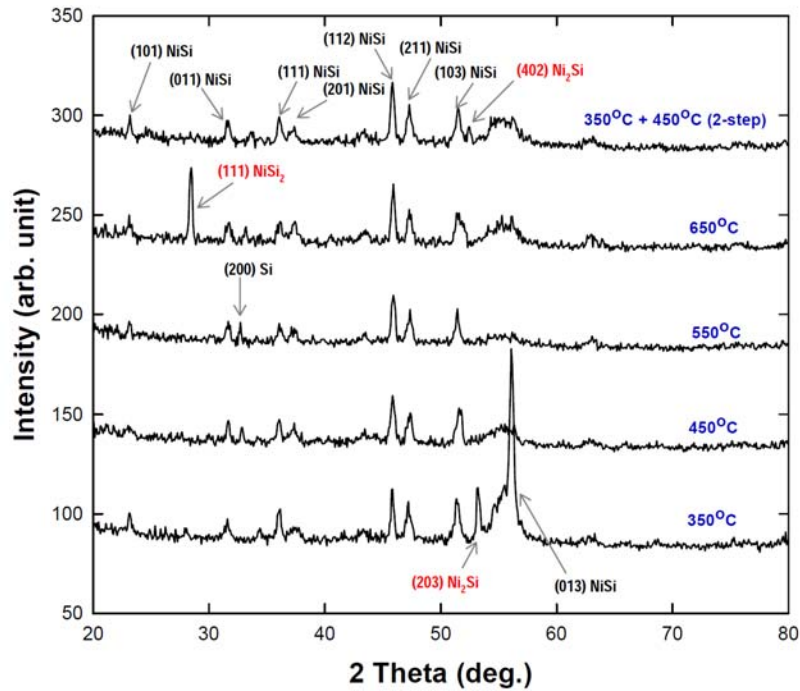


圖 1-6、Ni-silicide 以各種不同溫度快速熱退火 30 秒後之 XRD 圖[12]。

圖 1-6 為以各種不同溫度快速熱退火 30 秒，以  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1)  $100^\circ\text{C}$  去除未反應之金屬後，所得到之 XRD 圖。由圖可知，以  $650^\circ\text{C}$  快速熱退火 30 秒將形成  $\text{NiSi}_2$  之相， $\text{NiSi}_2$  會造成表面聚集及電阻的直線上升[13, 14, 15]；而以  $350^\circ\text{C}$  快速熱退火 30 秒則形成  $\text{Ni}_2\text{Si}$  之相， $450^\circ\text{C}$  快速熱退火 30 秒則皆為  $\text{NiSi}$  之相。低電阻之  $\text{NiSi}$  相可在  $400^\circ\text{C}$  至  $500^\circ\text{C}$  穩定的形成[12]。而兩段式的快速熱退火製程( $350^\circ\text{C}$  30 秒+ $450^\circ\text{C}$  30 秒)可降低蕭特基二極體之漏電流及形成較低之能位障高度[16]。

## 1.5 表面修飾 AEAPTMS 與金奈米粒子

為了測試奈米線蕭特基二極體生物感測器之感測特性，本研究將在元件表面修飾帶電之生物分子。其中，實驗將選用 AEAPTMS 及金奈米粒子。AEAPTMS 之結構圖如圖 1-7 所示：

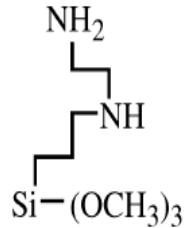


圖 1-7、AEAPTMS 之化學結構。

AEAPTMS 分在溶解於水中之後，有氧甲基之端會被水解成帶氫氧基(hydroxyl group, -OH)，如圖 1-8 所示：

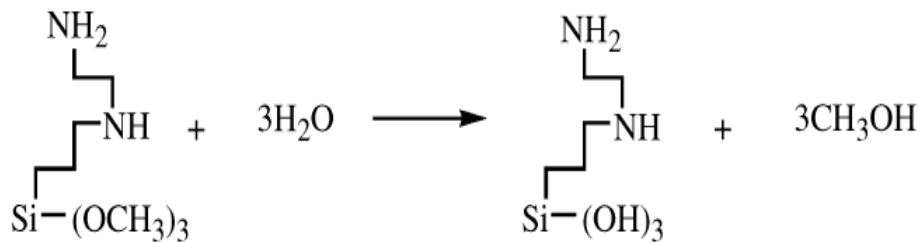


圖 1-8、AEAPTMS 水解示意圖[17]。

AEAPTMS 分子以氧甲基的一端和二氧化矽的表面進行共價鍵結反應。反應機制如圖 1-9：

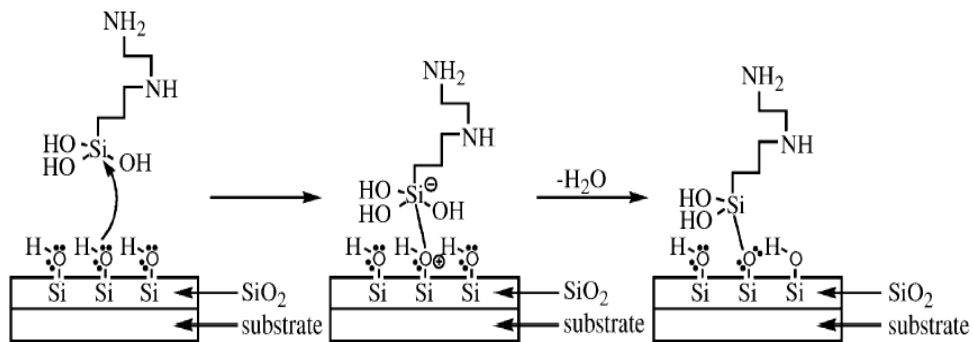


圖 1-9、AEAPTMS 與二氧化矽基材表面反應機制圖[17]。

經過 Ozone 處理之後的二氧化矽表面也會充滿氫氧基，氫氧基上面的孤電子對(lone pair)會去攻擊在 AEAPTMS 分子上面之矽原子，形成矽氧矽(Si-O-Si)之鍵結結構。表面的  $\text{NH}_2$  之後形成  $\text{NH}_3^+$ ，則在表面形成帶正電，也就等效於在表面形成一上閘極之正電壓。

在表面修飾 AEAPTMS 並量測結果之後，將在表面繼續修飾金奈米粒子。如圖 1-10[18]所示，金奈米粒子表面帶許多負電，將以正負電相吸的方式與 AEAPTMS 之  $\text{NH}_3^+$  相接，造成表面由原本的帶正電改為帶負電。由於一個 AEAPTMS 分子表面之  $\text{NH}_3^+$  將帶一個正電荷，而當其接上一金奈米粒子時，金奈米粒子將環繞著許多負電，也因此，當修飾金奈米粒子時表面所帶之負電量將大於修飾 AEAPTMS 時表面所帶之正電量，此特性也明顯的出現在量測結果上。

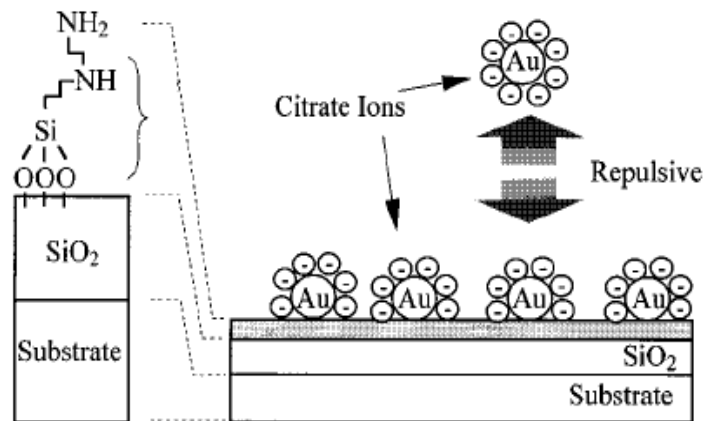


圖 1-10、金奈米粒子與 AEAPTMS 吸附示意圖[18]。

## 1.6 研究動機和研究目標

### 1.6.1 研究動機

生物分子感測器之高應用價值，在醫療方面會對人類有極大貢獻。經過以上對矽奈米線場效電晶體生物感測器、奈米線蕭特基二極體等介紹，推測奈米線蕭特基二極體具有做為生醫感測器的潛力，尤其蕭特基二極體之逆向偏壓電流可作為較佳之生物感測器應用。本實驗將實際運用奈米線蕭特基二極體來結合生醫感測。

### 1.6.2 研究目標

本研究將實際做出奈米線蕭特基二極體元件，並針對所做的元件進行一系列材料分析、討論，包含X射線光電子光譜(X-ray photoelectron spectrum, XPS)、穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)、拍攝晶格繞射圖案(diffraction pattern)、元素成分分析(EDX)等。元件電性部分，也將對奈米線蕭特基二極體進行基本電性量測ID-VD、ID-VG，以及作變溫量測取出蕭特基能位障值，探討奈米線蕭特基二極體的傳導機制。最後，本研究以biotin-streptavidin鍵結之系統，簡易比較矽奈米線電晶體感測器與奈米線蕭基二極體兩種生物感測器之感測特性。

## 1.7 論文架構

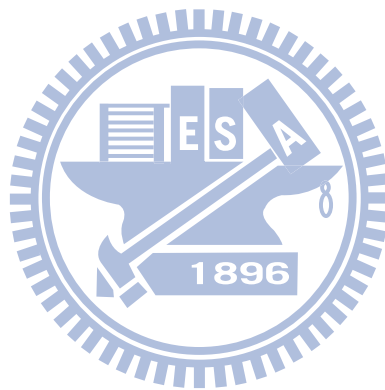
本論文分為四個章節。第一章為「緒論」，首先介紹生醫感測器及其發展。接著文獻討論，包含矽奈米線應用於生醫感測上之技術介紹以及回顧近年來一維奈米結構生物感測器之研究。對於蕭特基二極體而言，金屬與半導體界面相當重要，因此也將對金屬矽化物的特性做個比較。此外，將說明晶片表面修飾 AEAPTMS 與金奈米粒子系統時的感測機制。

第二章為「元件製作與量測分析」，此章分為兩部分。首先為元件製作，主要是敘述奈米線蕭特基二極體元件的製作流程、表面修飾時的化學使用步驟，以及微流道的製作發法。量測分析部份，介紹研究中所做的材料分析實驗、元件進行電性量測時示意說明以及蕭特基位障高度計算求取方法。

第三章為「實驗結果與討論」，展示所作元件材料特性、電性量測分析結果，其中

材料特性包含元件之電子顯微鏡下俯視圖、穿透式顯微鏡圖、成分分析檢測以及晶格繞射圖；電性分析則為  $I_D-V_D$ 、 $I_D-V_G$  以及變溫量測下結果。本章也展示利用 AEAPTMS 與金奈米粒子、Biotin-Streptavidin 等系統，測試奈米線蕭特基二極體生物感測器之感測結果。此外，本章將詳細討論蕭特基二極體生醫感測器的感測機制。

第四章為「結論與未來展望」，會將本論文所達到的成果作個總結。針對此金屬半導體接面的蕭特基奈米線生醫感測器，提供實際實驗上元件在設計及製造上該注意什麼的建議。





## 第二章

### 元件製作及與量測分析

#### 2.1 元件製作

本次實驗所選用的是 Silicon on insulator (SOI)(100)之晶片。而樣品 SOI 晶片為 50 nm 的矽在 150 nm 二氧化矽絕緣層之上。

##### 2.1.1 奈米線蕭特基二極體元件製作

###### (1).成長氧化層

1.利用乾式氧化成長30 nm之矽氧化層，確保矽層表面不在離子佈植時被破壞。

###### (2).離子佈植

1.磷(phosphorous)離子佈植，劑量為 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，能量45 keV，離子佈植後矽層之參雜濃度為 $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。

2.退火(anneal) 950°C 30分鐘以活化佈植之離子。

###### (3).定義金屬半導體界面之金屬矽化物 (Nickel silicide)

1.旋塗光阻(FH6400)。

2.光罩對準曝光定義active area。

3.光阻顯影。

4.泡BOE 30秒以去除Dry oxide。

5.煮硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ) 15分鐘以去除光阻。

6.泡HF 15秒以去除native oxide。

7.Sputter系統沉積Nickel 35 nm。

8.金屬快速熱退火550°C 30秒以形成NiSi。

9.煮硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$ ) 120°C 10分鐘以去除多餘之Nickel。

###### (4).定義接觸金屬(Metal)

1.旋塗光阻(FH6400)。

2.光罩對準曝光定義active area。

3.光阻顯影。

4.泡BOE 3秒以去除native oxide。

- 5.熱阻絲蒸鍍系統沉積Ti(10 nm) / Au(100 nm)。
- 6.浸泡acetone及超音波震盪以去除光阻。
- 7.金屬熱退火300°C 60分鐘。
- 8.電性量測。

下圖為奈米線蕭特基二極體完成後之示意圖：

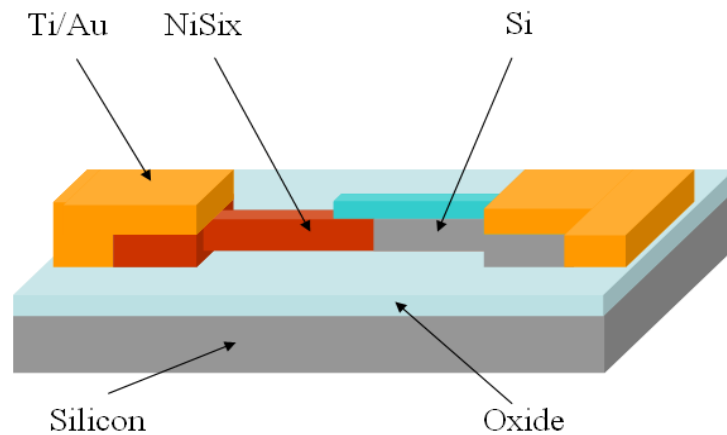


圖 2-1、奈米線蕭特基二極體結構示意圖。

### 2.1.2 表面修飾化學分子

奈米線蕭特基二極體在電性量測後會在表面修飾化學分子以比較化學分子對元件之影響。

#### (1).表面修飾AEAPTMS。

- 1.UV Ozone treatment 10分鐘。
- 2.浸泡入AEAPTMS溶液(40ml DI water + 20 $\mu$ l AEAPTMS) 10分鐘。
- 3.酒精沖洗。
- 4.烤120°C 30分鐘。
- 5.電性量測。

#### (2).表面修飾金奈米粒子。

- 1.浸泡入金奈米粒子溶液中2小時。
- 2.電性量測。

### 2.1.3 加入參考電極及微流道之生物感測元件

此次實驗的感測目標為biotin-Streptavidin，而為了要感測此生物分子，感測之環境必須在水溶液之中。因此我們設計了另一種結構來達到此目的，結構之示意圖如下：

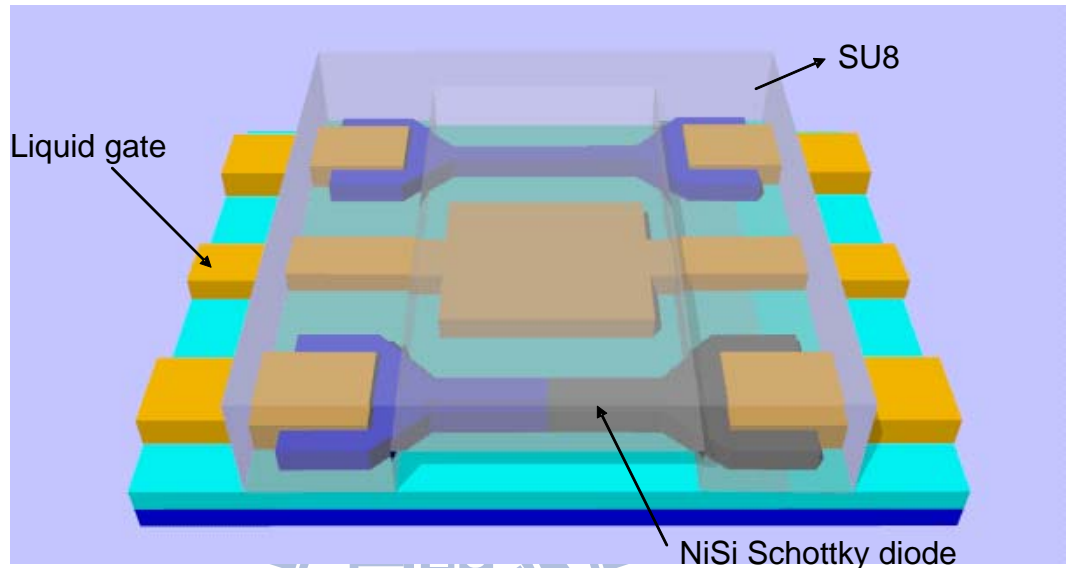


圖 2-2、加入參考電極與微流道之生物感測元件示意圖。

由圖2-2所示，首先製作了奈米線蕭特基二極體，並在其中加入金屬之參考電極，目的為維持平衡溶液中之電壓，並可在溶液中加入電壓比較元件對於帶電溶液之感測靈敏度。元件完成後，將在中間元件部份接上微流道，目的在使溶液只流經元件的部份，而不會影響左右電極的電性量測。

開放式微流道製程：

1. 旋塗光阻(SU-8-2005)。
2. 軟烤 65°C 1分鐘、  
95°C 1分鐘、  
65°C 1分鐘。
3. 光罩對準曝光定義active area。
4. 曝後烤 65°C 1分鐘、  
95°C 1分鐘、

65°C 1分鐘。

5.光阻顯影。

6.硬烤150°C 10分鐘。

7.電性量測。

#### 2.1.4 表面修飾Biotin-Streptavidin

本研究將於奈米線蕭特基二極體上修飾Biotin-Streptavidin，仿效Charles M. Lieber 之團隊於2001年所發表之文獻[7]，並利用此系統比較奈米線蕭特基二極體與場效電晶體之生物感測靈敏度。示意圖如下：

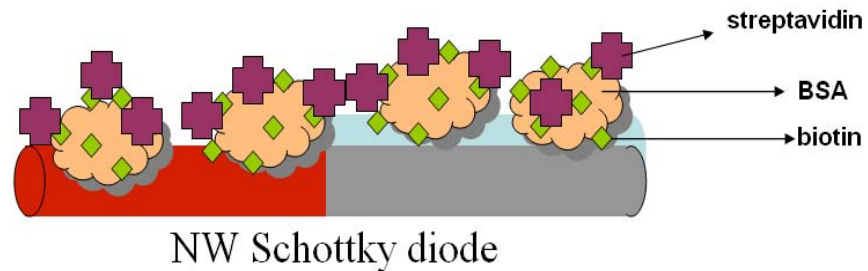


圖 2-3、元件表面修飾 Biotin-Streptavidin 示意圖。

表面修飾流程[7]：

##### (1).表面修飾BSA-Biotin

- 1.緩衝溶液PBS(pH 5.6)沖洗。
- 2.沉浸BSA-Biotin 250 ug/ml (PBS, pH 5.6) 2小時。
- 3.緩衝溶液PBS(pH 5.6)沖洗。

##### (2).表面修飾Streptavidin

- 1.緩衝溶液PBS(pH 5.6)沖洗，並量測電性。
- 2.沉浸於25pM Streptavidin溶液(1 mM phosphate buffer pH 9 with 10 mM NaCl.)。
- 3.緩衝溶液(1 mM phosphate buffer pH 9 with 10 mM NaCl.)沖洗，並量測電性。
- 4.沉浸於250nM Streptavidin溶液(1 mM phosphate buffer pH 9 with 10 mM NaCl.)。
- 5.緩衝溶液(1 mM phosphate buffer pH 9 with 10 mM NaCl.)沖洗，並量測電性。

## 2.2 量測與分析

### 2.2.1 鎳矽化物(Nickel-silicide)材料特性分析

實驗中，將針對所作的奈米線蕭特基二極體進行一系列材料分析。首先，使用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)以10萬倍率去拍攝元件的外觀情況。接著，藉由X射線光電子光譜 (X-ray photoelectron spectrum, XPS)去分析元件的成分。最後，利用穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)以30萬倍率去拍攝鎳矽化物的截面狀況，同時進行元素成分比例分析(EDX)，以及拍攝晶格繞射圖案(diffraction pattern) 以了解晶格方向。

### 2.2.2 電性量測

本次實驗使用ICS程式和HP/Agilent 4155B及probe station來做電性上的量測。 $V_G$ 為probe station底座所給之背電極電壓，另外兩點探針則分別為 $V_D$ 及接地。當元件接上AEAPTMS及金奈米粒子後分別都會做電性之量測，此時則不需加 $V_G$ ，而是看分子對元件電性之影響。量測方式如下圖：

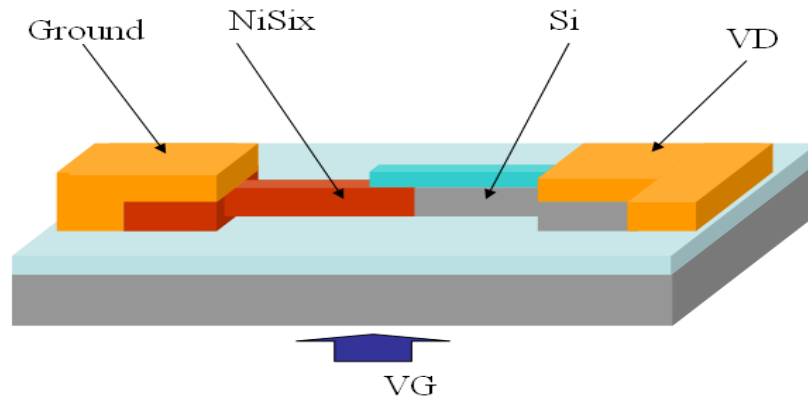


圖 2-4、奈米線蕭特基二極體元件量測示意圖。

### 2.2.3 蕭特基位障高度量測

本實驗使用ICS程式和HP/Agilent 4155B及變溫量測系統來做蕭特基位障高度之量測。在每次實驗中都會抽真空至10 mTorr之下才開始作變溫之動作。量測方式如同上圖。 $V_G$ 同為probe station底座所給之背電極電壓，另外兩點探針則分別為 $V_D$ 及接地。變溫條件為77 K~325 K。利用變溫量測之結果即可計算出當時奈米線蕭

特基二極體之蕭特基位障高度。

## 2.2.4 蕭特基位障高度量測方式(電流-溫度法)

如半導體-金屬接面之電流傳輸機制來自於熱游離輻射 (therm-ionic emission)，則其電流-電壓之特性將會遵循下列方程式[19, 20, 21]：

$$J = \left( A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_{Bn}}{nkT}} \right) \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right)$$

$$J_s = A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_{Bn}}{nkT}} \text{ and } A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (2.1)$$

其中，J為流經金屬半導體接面之電流密度， $J_s$ 為逆向飽和電流密度，單位皆為安培/平方公尺； $A^*$ 為李察生常數；q為單一電子所帶的電量大小，即為 $1.6 \times 10^{-19}$ 庫倫； $\phi_{Bn}$ 為金屬半導體接面的蕭特基能位障高，單位為伏特；V為加至金屬半導體接面兩端的電壓，單位為伏特；n為理想因子，不具單位；k為波茲曼常數，即為 $1.38 \times 10^{-23}$ 焦耳/絕對溫度；T為量測時之溫度，單位為絕對溫度。

在 $qV \gg nkT$ 之條件下，(2.1)式近似為：

$$J = \left( A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_{Bn}}{nkT}} \right) \left( e^{\frac{qV}{nkT}} \right) = A^* T^2 e^{\frac{q(V-\phi_{Bn})}{nkT}} \quad (2.2)$$

左右兩端同取自然對數後，經過適當整理可得：

$$J = A^* \times T^2 \times e^{\frac{q(V-\phi_{Bn})}{nkT}}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \ln(A^*) + \frac{q(V-\phi_{Bn})}{nkT} \quad (2.3)$$

之後取 $\ln [J/T^2]$ 與 $1/T$ 作圖如下圖：

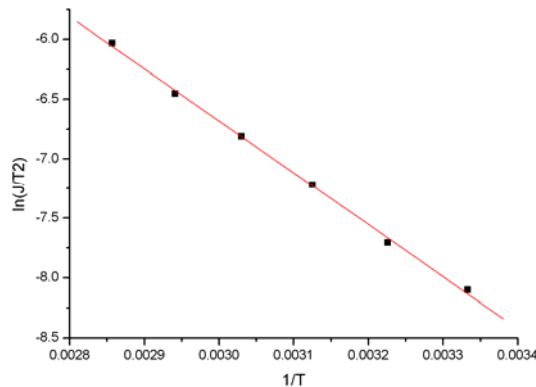


圖 2-5、利用電流-溫度法所得到的線性圖形[19]。

其中V我們取極接近零點所得之電流作圖，所得到之斜率即為：

$$slope = -\frac{q\phi_{Bn}}{nk} \quad (2.4)$$

將參數代入後即可得到蕭特基位障高度。其中理想因子n，一般介於1~2之間，在此計算時我們使用1代入計算。





## 第三章

### 實驗結果與討論

#### 3.1 奈米線蕭特基二極體之鎳矽化物

##### 3.1.1 鎳矽化物之材料特性

圖3-1為所製作出的奈米線蕭特基二極體於10萬倍率下所拍攝的電子顯微鏡(SEM)俯視圖，可看出明顯之鎳矽化物與矽界面，其中右邊較明亮之部分即為鎳矽化物，左邊為矽。由圖可以明顯觀察到右邊的鎳矽化物有向左往矽奈米線方向擴散延伸的趨勢，且擴散長度560.6 nm。

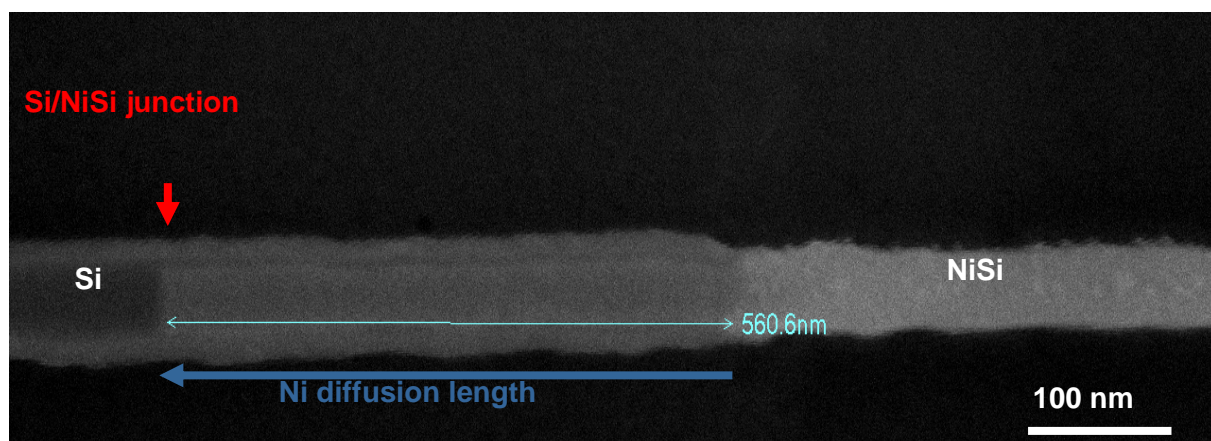


圖 3-1、奈米線蕭特基界面之電子顯微鏡俯視圖。

為了更進一步了解鎳原子(Ni)的側向擴散方向，我們對元件進行X射線光電子光譜(XPS)材料檢測。圖3-2為元件進行X射線光電子光譜檢測時示意圖，右端為鎳矽化物奈米線、左端為矽奈米線。圖3-3為X射線光電子光譜檢測實驗結果，可以知道元素鎳成分的分布狀況，鎳成分在奈米線右邊鎳矽化物部分可以清楚地被檢測出來；同樣地，在奈米線左邊矽部分也被檢視出有鎳成份存在，證明鎳原子由奈米線右邊鎳矽化物端往奈米線左端的矽奈米線部分側向擴散。另外，在元素矽(Si)成分檢測方面，由圖3-4可以發現不論在奈米線左右兩端，矽奈米線及鎳矽化物奈米線部份皆可明顯檢測出矽成分存在。



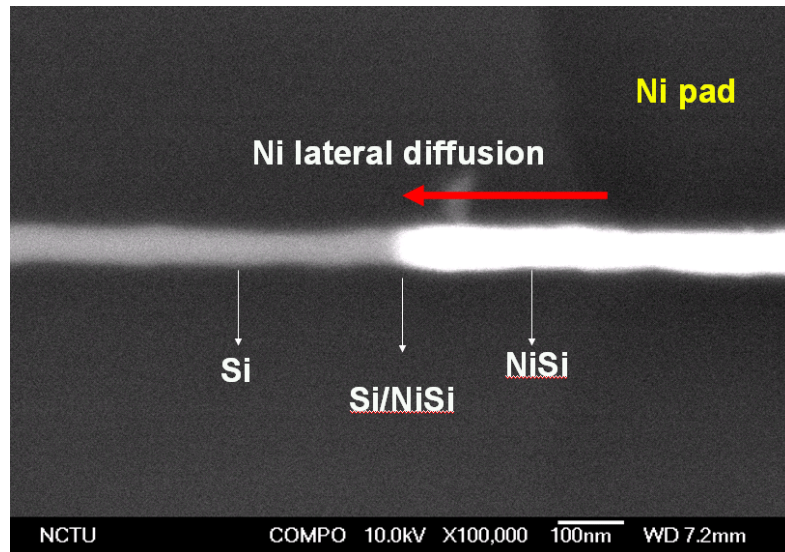


圖3-2、元件進行X射線光電子光譜檢測時示意圖。

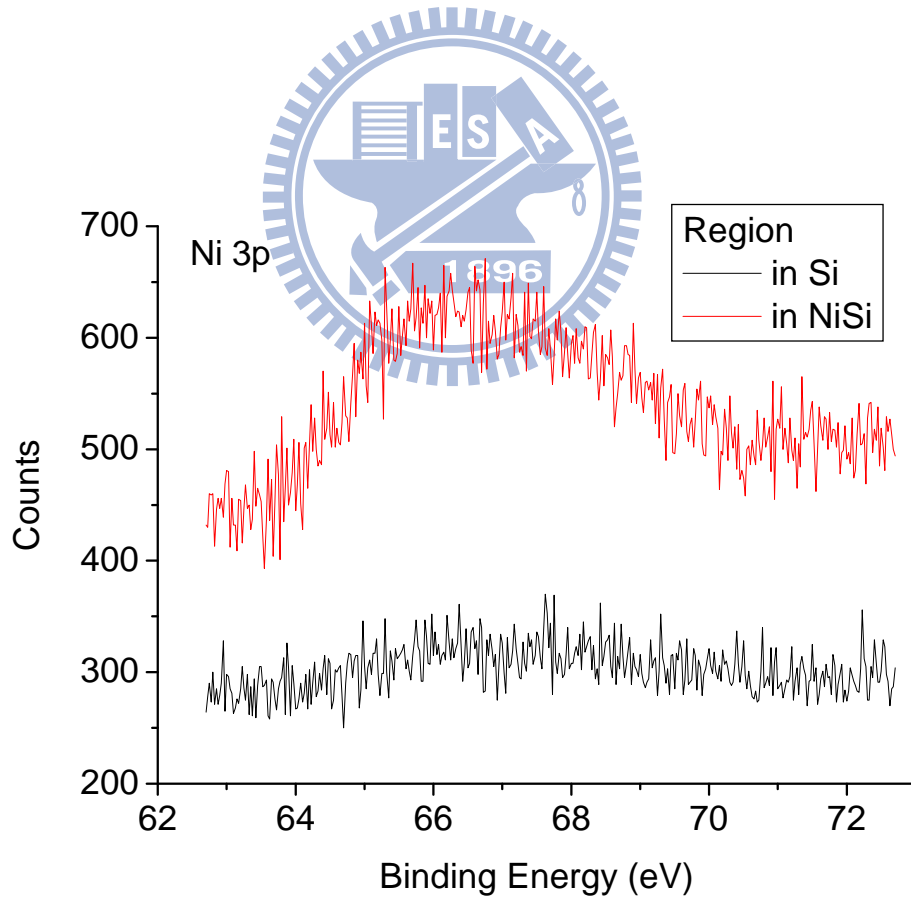


圖3-3、鎳元素X射線光電子光譜檢測。

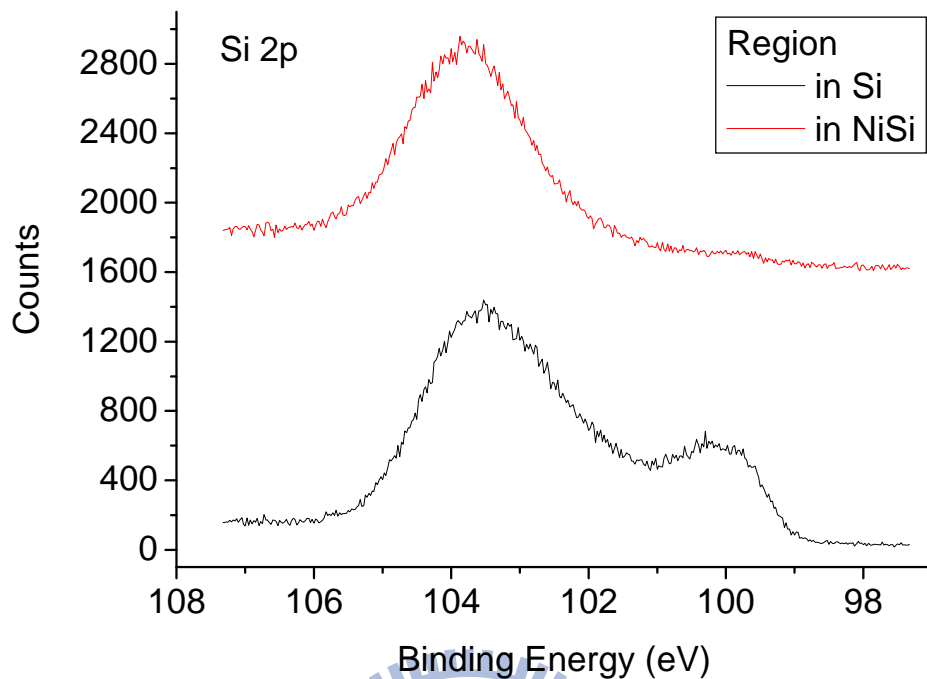


圖3-4、矽元素X射線光電子光譜檢測。

圖3-5、圖3-6為分別針對矽奈米線及鎳矽化物奈米線所拍攝的30萬倍穿透式電子顯微鏡圖。圖3-5所拍攝的矽奈米線橫截面結果，驗證出所製作的矽奈米線高度為32 nm、寬度為46.67 nm。圖3-6為所拍攝的鎳矽化物奈米線橫截面結果，可以得知所製作的鎳矽奈米線高度為39 nm、寬度為47.67 nm。圖3-7與圖3-5相對應，為矽奈米線橫截面進行EDX元素分析結果，完全只有矽成份被檢測出來。圖3-8為圖3-6相對應，是鎳矽化物截面所進行EDX元素分析結果，可知此化合物主要是由元素鎳及矽所構成。表3-1為圖3-8所統計的元素成分比例表，鎳矽化物成份比例為56.35%及43.65%非常接近1:1，因此推測此鎳矽化物為NiSi之相。圖3-9為鎳矽化物奈米線沿著[110]軸方向所拍攝的晶格繞射圖，可以清楚得知本實驗所製作出的鎳矽化物為單晶結構。

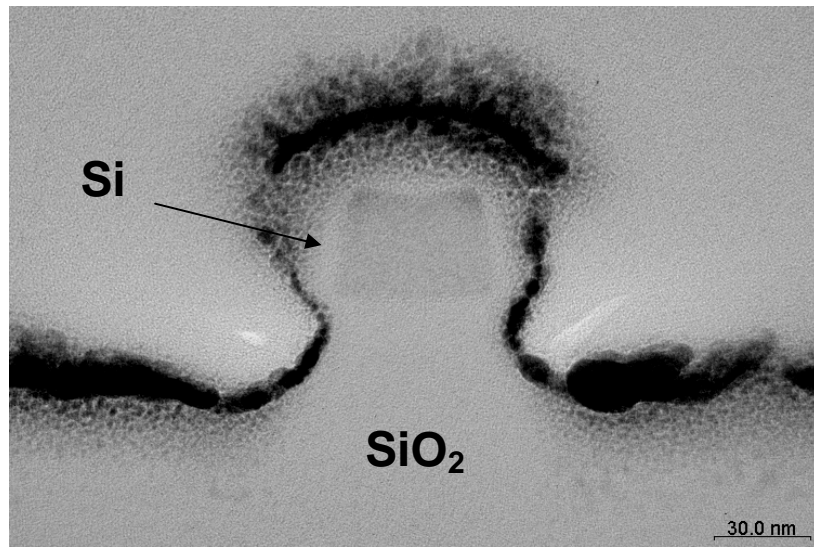


圖3-5、矽奈米線穿透式電子顯微鏡圖。

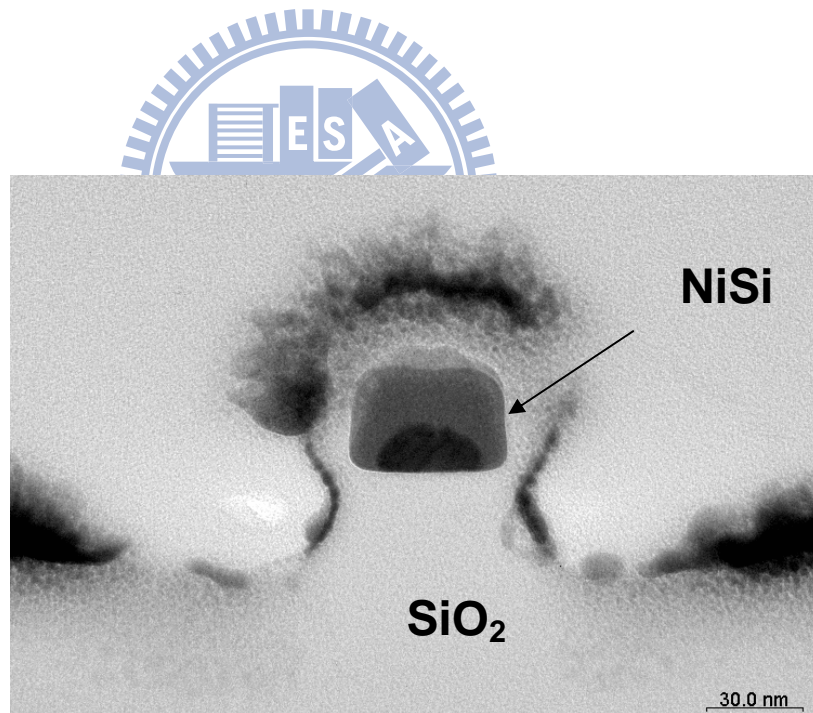


圖3-6、鎳矽化物奈米線穿透式電子顯微鏡圖。

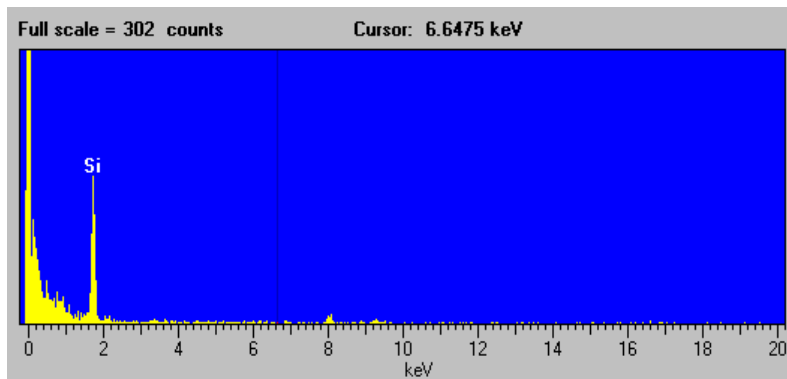


圖3-7、矽奈米線之EDX元素成分分析。

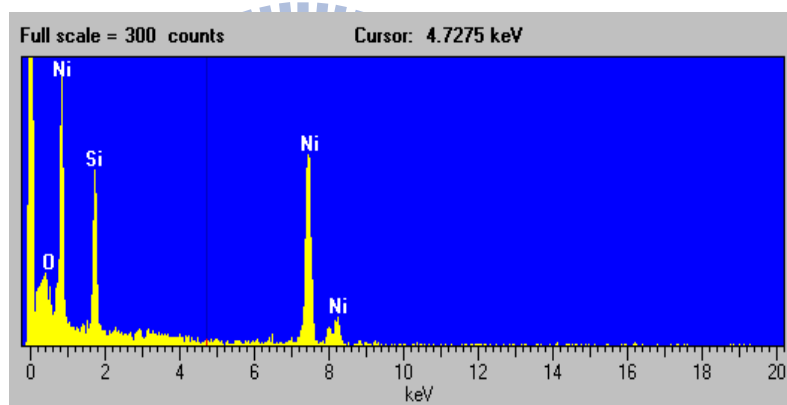


圖3-8、鎳矽化物奈米線之EDX元素成分分析。

表3-1、元素成分比例表。

Composition (%)	
Ni	Si
56.35%	43.65%

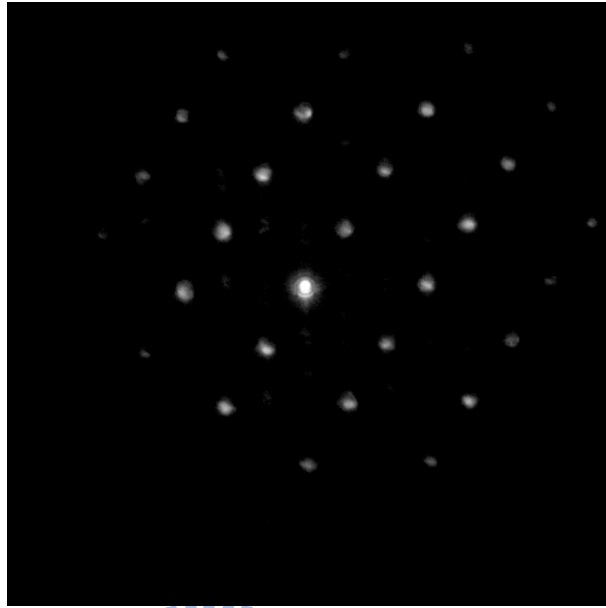


圖3-9、鎳矽化物晶格繞攝圖。

### 3.1.2 鎳矽化物片電阻值

在本論文研究所設計元件結構中，有一結構為鎳矽化物四點探針測試結構 (Four-point probe)，結構示意圖及量測方式如下圖：

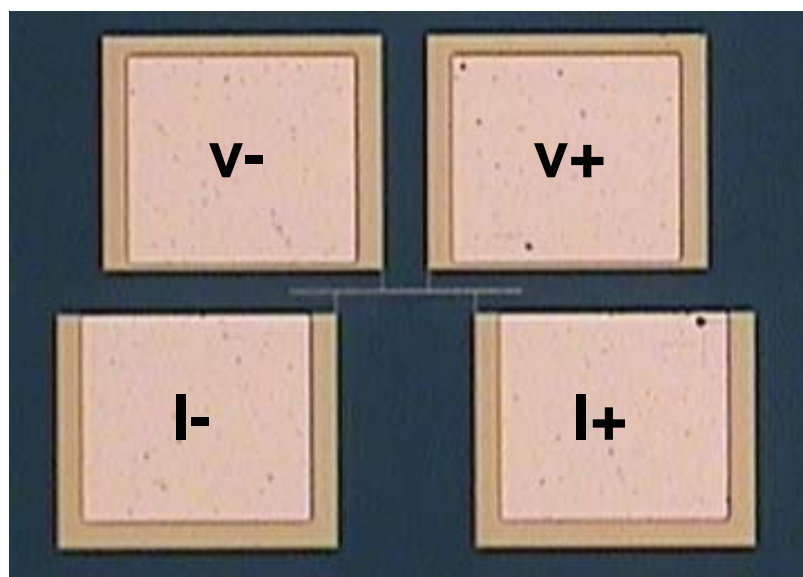


圖3-10、鎳矽化物四點探針測試結構及量測方式示意圖。

片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料之重要特性之一，四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻。由圖3-11為鎳矽化物四點探針所量測的電流電壓結果，而推算後之鎳矽化物片電阻值為 $38.7 \mu\Omega\text{-cm}$ 。

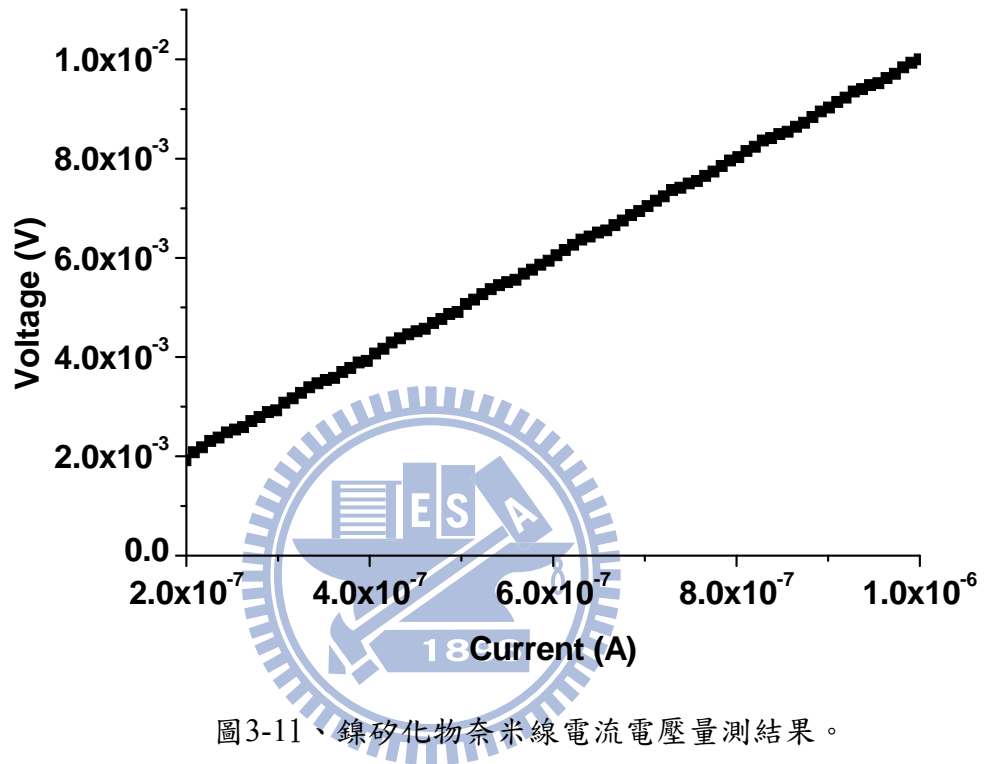


圖3-11、鎳矽化物奈米線電流電壓量測結果。

## 3.2 奈米線蕭特基二極體元件

### 3.2.1 奈米線蕭特基二極體

奈米線蕭特基二極體元件製作完成後，利用光學顯微鏡拍攝元件之俯視圖，如圖3-12所示。其中奈米線之右半部為參雜濃度 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 之矽，左半部為鎳矽化物，使中間形成一蕭特基界面，兩邊對稱之黃色部分為金之電極。奈米線之長為 $10\ \mu\text{m}$ 、寬為 $100\ \text{nm}$ ，矽與鎳矽之厚度為 $35\ \text{nm}$ ，金之厚度為 $100\ \text{nm}$ 。

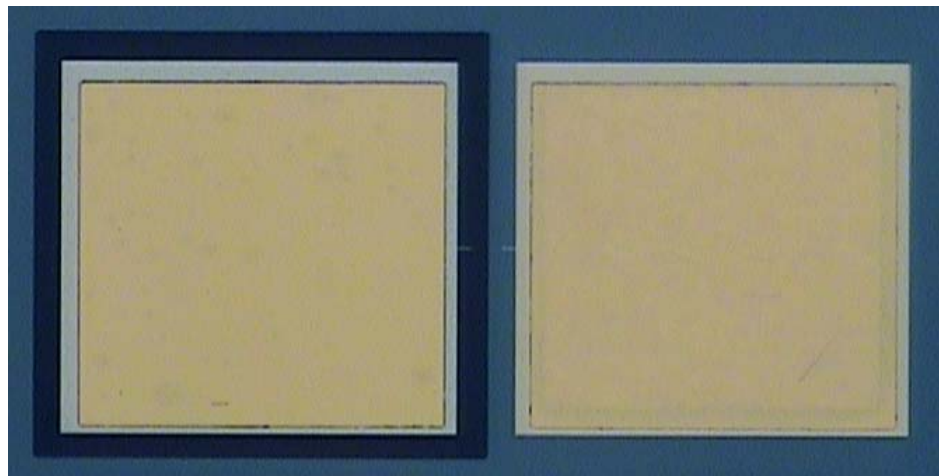


圖3-12、奈米線蕭特基二極體光學顯微鏡俯視圖。

### 3.2.2 閘極效應對元件電性之影響

當元件奈米線蕭特基二極體完成後，首先測試元件之電流-電壓特性，並加上不同之背電極閘極電壓，比較當加上不同之閘極電壓時，元件受到閘極電壓影響之變化量，量測結果如下圖：



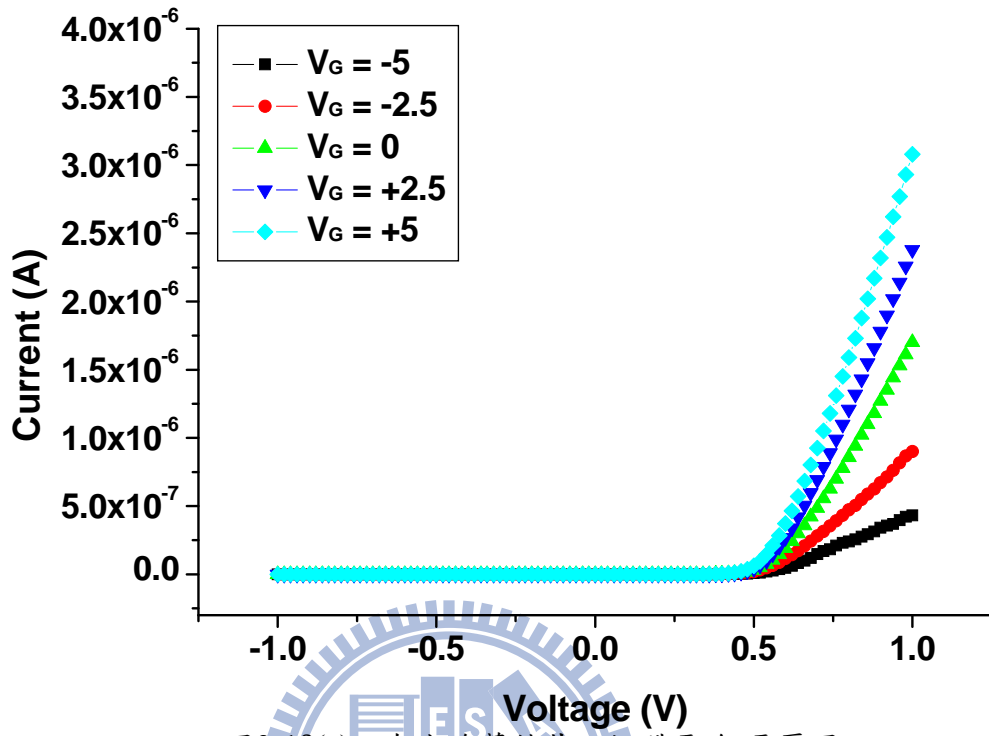


圖3-13(a)、奈米線蕭特基二極體電流-電壓圖。

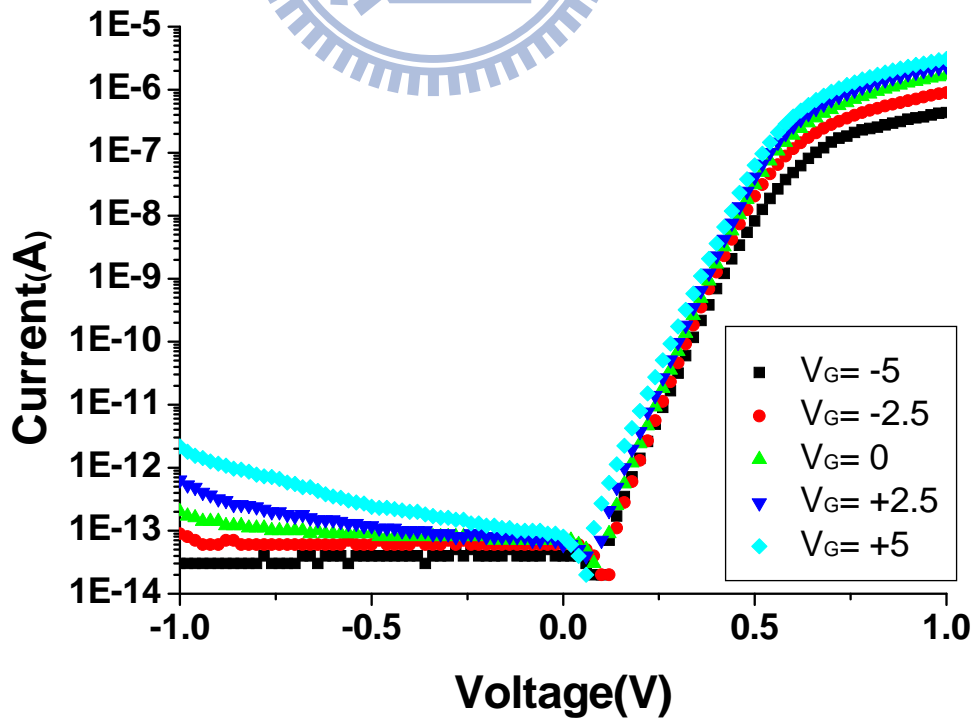


圖3-13(b)、奈米線蕭特基二極體對電流取絕對值及對數-電壓圖。



由固態物理理論可知，奈米線上的載子密度受到外加閘極電壓所影響，載子會被Depletion或Accumulation，進而改變奈米線的電導值。圖3-13(a)(b)為所製作的奈米線蕭特基二極體元件之電流電壓特性圖，其中閘極電壓分別加入-5、-2.5、0、+2.5、+5伏特。量測結果符合固態物理理論，本次實驗元件為n型參雜，因此外加閘極為負電時，造成N型載子空乏，而使元件之電流及電導因此下降；同樣地，當外加閘極為正電時，使得N型載子聚集，元件之電流及電導因此上升。

圖3-13(a)可看到當加入不同閘極電壓時，奈米線蕭特基二極體之順向偏壓電流有明顯之改變，但因逆向偏壓電流過小，看不出實際之變化，所以對電流取絕對值及以10為底對數，即為圖3-13(b)。對電流作此處理後，可看出奈米線蕭特基二極體之逆向偏壓電流受到閘極電壓影響之變化量比順向偏壓電流有更明顯之變化。故本論文研究假設，當元件表面接上帶電分子後，將類似上閘極之結構對元件電性之影響，奈米線蕭特基二極體之逆向電流會較為顯著。也因此推測，當作為生物感測器之時，元件表面接上帶電性之生物分子，奈米線蕭特基二極體逆向電流之感測靈敏度較高。



### 3.3 化學表面修飾奈米線蕭特基二極體

為了測試奈米線蕭特基二極體生物感測器之感測特性，在元件完成電流-電壓量測後，即在元件表面修飾帶電之化學分子。其中，實驗選用之系統為 AEAPTMS 及金奈米粒子。圖 3-14 為元件表面修飾 AEAPTMS 分子及金奈米粒子後的電子顯微鏡圖，可以明顯看出金奈米粒子有確實鍵結於奈米線蕭特基二極體上。

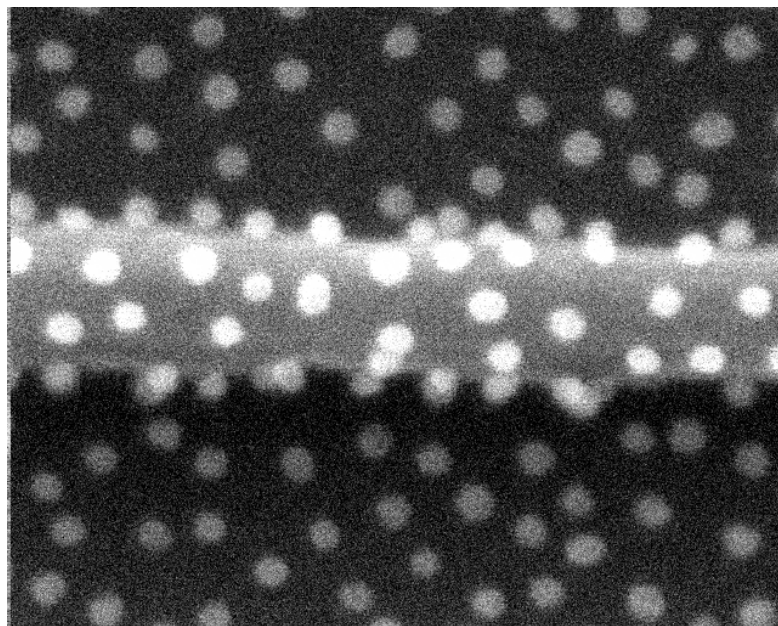


圖3-14、元件表面修飾AEAPTMS分子及金奈米粒子電子顯微鏡圖。

奈米線蕭特基二極體之表面做特定之修飾後，接上特定之帶電微小物質，相當於形成類似一個上電極的結構。因此若接上奈米線之物質帶正電，則等效於對元件加上一上電極之正電壓；同理，若接上之物質帶負電，則等效於對元件加上一上電極之負電壓。實驗中分別在修飾 AEAPTMS 分子及金奈米粒子後作電流-電壓之量測，以比較表面修飾化學分子對於元件電性上之影響。

圖 3-15(a)(b)為元件在表面修飾 AEAPTMS 及金奈米粒子後所作之電流電壓特性圖。當表面修飾帶正電的 AEAPTMS 時，等效於對元件加上一上電極之正電壓，且由於元件為 n 型參雜，所以造成元件電流之上升；在表面修飾帶負電的金奈米粒子時，則等效於對元件加上一上電極之負電壓，造成電流之下降。

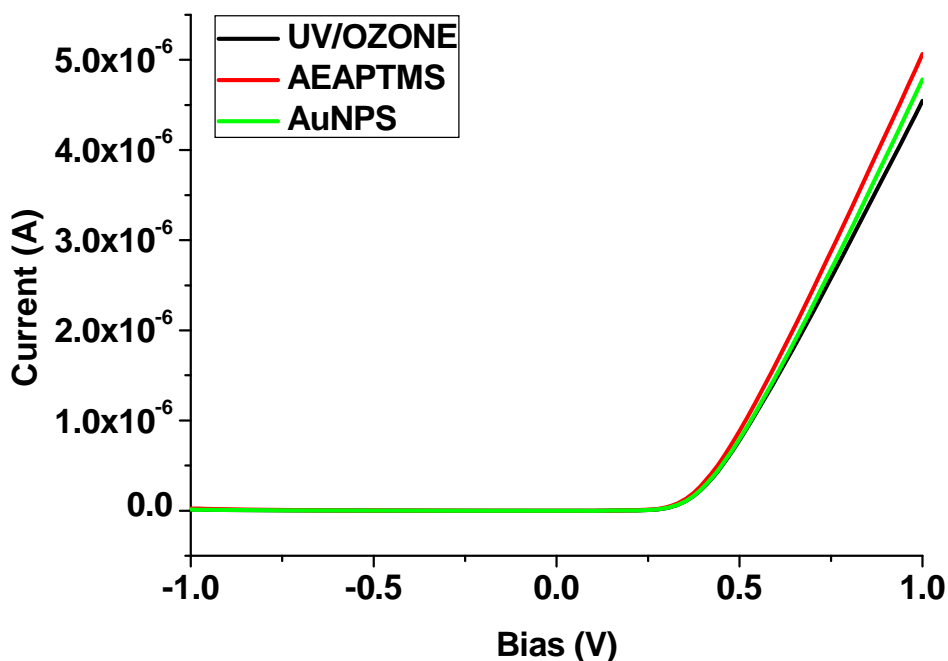


圖3-15(a)、元件表面修飾化學分子電流-電壓圖。

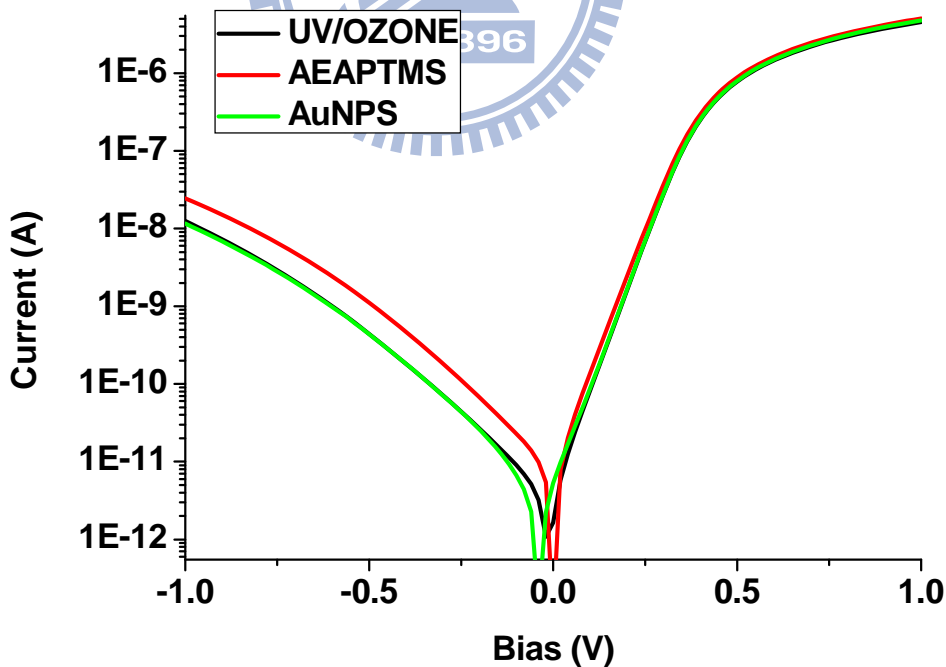


圖3-15(b)、元件表面修飾化學分子對電流取絕對值及對數-電壓圖。

由圖 3-15(a)之元件電性原始線性圖，可看到在奈米線蕭特基二極體之順向偏壓的部份( $V_D > 0$ )，受到化學修飾表面所影響其電流有所變化，而蕭特基二極體之逆向偏壓的部份( $V_D < 0$ )電流較小，由原始線性圖看不出差異，所以對元件之電流作絕對值及以 10 為底對數處理，即為圖 3-15(b)。而由圖 3-15(b)可看出，在奈米線蕭特基二極體逆向電流的部份，受到化學修飾表面所影響之電流變化明顯大上許多。由此結果可知，蕭特基二極體逆向電流之感測靈敏度較順向電流高出許多。

表 3-2 即為奈米線蕭特基二極體元件於  $V_D = +1$  V 及  $V_D = -1$  V 之導電度變化量( $\Delta G$ )統計表。導電度變化計算公式為  $\Delta G = (I - I_0) / I_0$ ，由表 3-2 可知，元件操作在逆偏時( $V_D < 0$ )，不論奈米線蕭特基二極體表面修飾為 AEAPTMS 或是奈米金粒子，導電度的變化量皆比在順偏時( $V_D > 0$ )高。可以明顯的看出，元件操作在逆向偏壓( $V_D < 0$ )時，奈米線蕭特基二極體之感測靈敏度是較高的。

表3-2、元件表面修飾AEAPTMS分子及金奈米粒子導電度變化量表。

	+1 V	-1 V
AEAPTMS	13%	151%
AuNPs	-10%	-61%

### 3.4 蕭特基二極體生物感測器之感測機制

#### 3.4.1 蕭特基界面

若選用一般之金屬與半導體直接形成界面，可能會造成界面相當粗糙，且因此得到極大之漏電流。所以一般會選用金屬之矽化物如Ti-Silicide (TiSi<sub>2</sub>)、Co-Silicide (CoSi<sub>2</sub>)、Ni-Silicide (NiSi)來形成蕭特基界面。Ni-Silicide (NiSi)金屬矽化物，電阻率較低，所以本論文研究最後選用Ni-Silicide作為我們蕭特基二極體之金屬部份。從參考文獻得知純Ni~ Ni<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>的功函數範圍從4.83 eV~4.3 eV[22]，NiSi此種晶相的功函數約為4.65 eV。

蕭特基界面就是金屬/半導體兩材料的費米能階，在熱平衡狀態時拉平所形成、有能位障勢存在的界面。

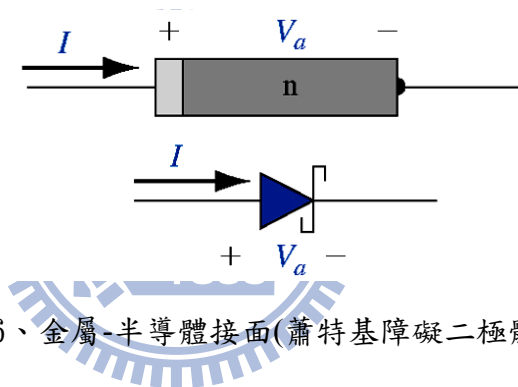


圖3-16、金屬-半導體界面(蕭特基障礙二極體)[21]。

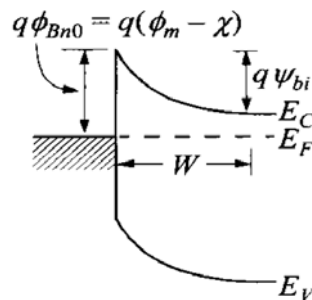


圖3-17、一個金屬-N型半導體的理想能帶圖[20]。

$\phi_m$ =Work function of metal

$\phi_{Bn0}$ =Barrier height(without image-force lowering)

$\phi_0$ =Neutral level of interface states

$\Psi_{bi}$ =Built-in potential

$\epsilon_s$ =Permittivity of semiconductor

$\chi$ =Electron affinity of semiconductor [ Si:  $\chi$  (4.05 V)]

在接觸前，半導體之中的費米能階是比金屬的費米能階高。為了使整各系統的費米能階成為一個固定的常數來達到熱平衡，電子會由半導體流進金屬之中的較低能量狀態。帶正電荷的施體原子會留在半導體之中，而產生一個空間電荷區域。

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(\Psi_{bi} - V - \frac{KT}{q})}{qN_D}} \quad (3.1)$$

$\phi_{Bn}$ 是半導體接觸的障礙高度(Barrier Height)，這是金屬之中試圖移動進入半導體的電子所看到的障礙。這個障礙稱為蕭特基障礙(Schottky Barrier)，理想而言，它是由下式來加以表示：

$$q\phi_{Bn0} = q(\phi_m - \chi) \quad (3.2)$$

元件操作在逆向偏壓(Reverse Bias)下，相當於在半導體上外加一個相對於金屬的正電壓，則半導體/金屬的障礙高度會增大，而在理想化的狀況下 $\phi_{Bn}$ 會保持固定不變。相反地，元件操作在順向偏壓(Forward Bias)下，相當於在金屬上外加一個相對於半導體的正電壓，則半導體/金屬的障礙高度 $V_{bi}$ 會下降，而 $\phi_{Bn}$ 會保持固定不變。然而，在這種情況下由於障礙已經被降低，因此電子會比較容易由半導體流進金屬之中。 $V_R$ 是逆向偏壓大小， $V_F$ 是順向偏壓大小。

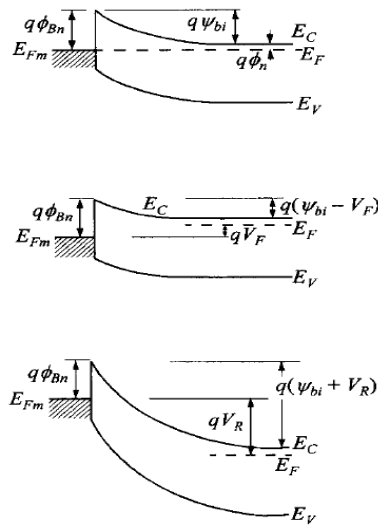


圖3-18、不同偏壓情況下金屬/N型半導體接觸之能帶圖[20]。

### 3.4.2 蕭特基障礙高度的不理想效應

在一個介電質之中，一個位於與金屬的距離為 $X$ 處的電子將會製造一個影像電場。電場線必須與金屬表面垂直，而且會與位於金屬裡面並且金屬表面有相同距離的一個影像電荷(+e)所產生的電場相同。這種效應顯示於圖3-19之中。當有電場出現在介電質之中，位勢將會被修正。位勢的下降是蕭特基效應(Schottky Effect)或是影像力衍生下降，如圖3-20所示。

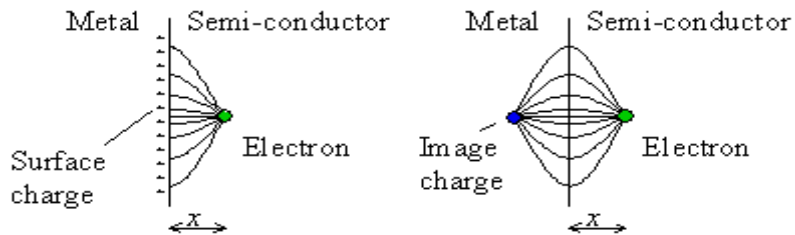


圖3-19、在一個金屬-介電質介面處的影像電荷。



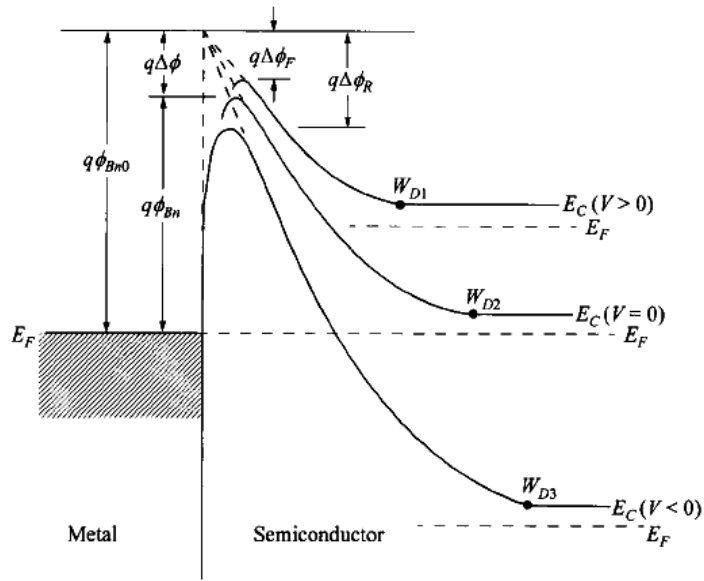


圖3-20、具有一定電場，由於影像作用力所造成的位障勢扭曲示意圖[20]。

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0|E|}} \quad (3.3)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q|E|}{4\pi\epsilon_0}} = 2|E|x_m \quad (3.4)$$

$$q\phi_{Bn} = q\phi_{Bn0} - q\Delta\phi \quad (3.5)$$

雖然蕭特基障礙降低看起來好像是一個小值，但是障礙高度及障礙降低是出現電流-電壓關係式的指數項中。因此，障礙高度的微小值改變對蕭特基二極體的電流有一顯著的影響。

### 蕭特基二極體 電流-電壓關係式

在金屬-半導體接面之中，電流的傳導主要是由多數載子所造成的，這乃是與P-N接面中的少數載子相反。在具有N型半導體的整流接觸之中的基本過程乃是電子越過位障勢的傳輸，這種過程可以以熱離子放射理論(Thermionic Emission Theory)來加以描述。



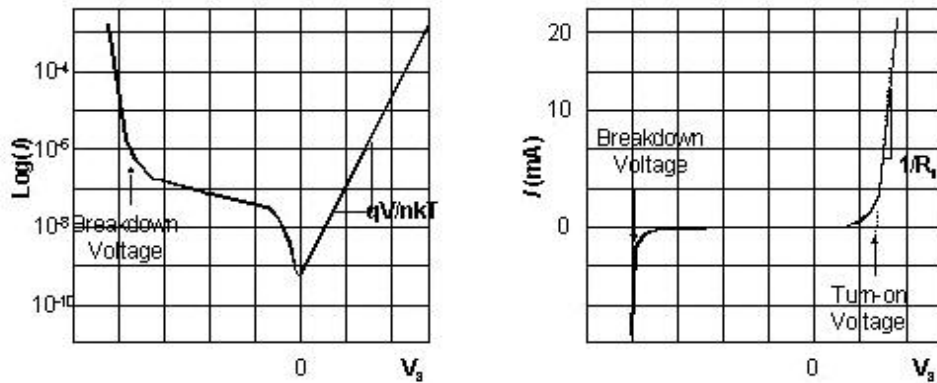


圖3-21、蕭特基二極體電流-電壓圖。

如半導體-金屬接面之電流傳輸機制來自於熱游離輻射 (Thermionic Emission)，則其電流-電壓之特性將會遵循下列方程式：

$$J = \left( A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_B n}{nKT}} \left( e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right) \right)$$

$$J_s = \left( A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_B n}{nKT}} \right) \text{ and } A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (3.6)$$

其中，J為流經金屬半導體接面之電流密度， $J_s$ 為逆向飽和電流密度，單位皆為安培/平方公尺； $A^*$ 為李察生常數；q為單一電子所帶的電量大小，即為 $1.6 \times 10^{-19}$ 庫倫； $\phi_B$ 為金屬半導體接面的蕭基能位障高，單位為伏特；V為加至金屬半導體接面兩端的電壓，單位為伏特；n為理想因子，不具單位；k為波茲曼常數，即為 $1.38 \times 10^{-23}$ 焦耳/絕對溫度；T為量測時之溫度，單位為絕對溫度。

在 $qV \gg nkT$ 之條件下，式 (3.7) 式近似為：

$$J = \left( A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{nKT}} \right) \left( e^{\frac{qV}{nKT}} \right) = A^* T^2 e^{\frac{q(V - \phi_{Bn})}{nKT}} \quad (3.7)$$

### 穿遂障礙機制:

當半導體之中的濃參雜度增大時，空乏區的寬度會縮小；因此，當參雜濃度增大時，穿遂通過障礙的機率就會增大。



### 3.4.3 蕭特基二極體生物感測器傳輸機制

蕭特基二極體中電子傳輸機制，由以下情況所組成：熱離子放射(thermionic emission)、穿遂電流(tunneling current)和電子電洞對的產生 (generation) 和復合 (recombination)。如圖3-22所示。

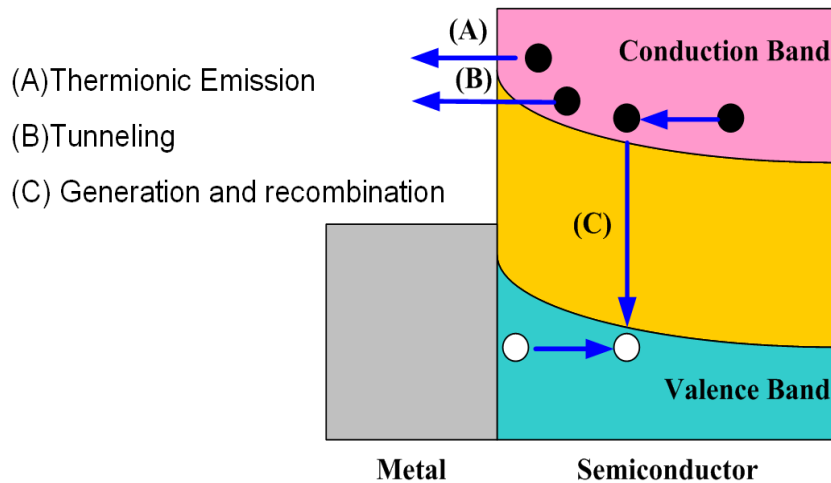


圖3-22、蕭特基二極體電子傳導機制。

圖3-23即為蕭特基二極體之穿遂電流/熱游離輻射電流之比值與參雜濃度、溫度之關係圖。由圖可見，當參雜濃度逐漸上升時，穿遂電流/熱游離輻射電流之比值也逐漸的上升，也代表著當參雜濃度增高時，穿遂電流也因此而增加，當參雜濃度下降時，穿遂電流也因此而下降。本次實驗所製作的元件參雜濃度為 $10^{18}$ ，室溫下穿遂電流/熱游離輻射電流之比值為1/10，理論上電流主要是由熱游離輻射電流所主導。

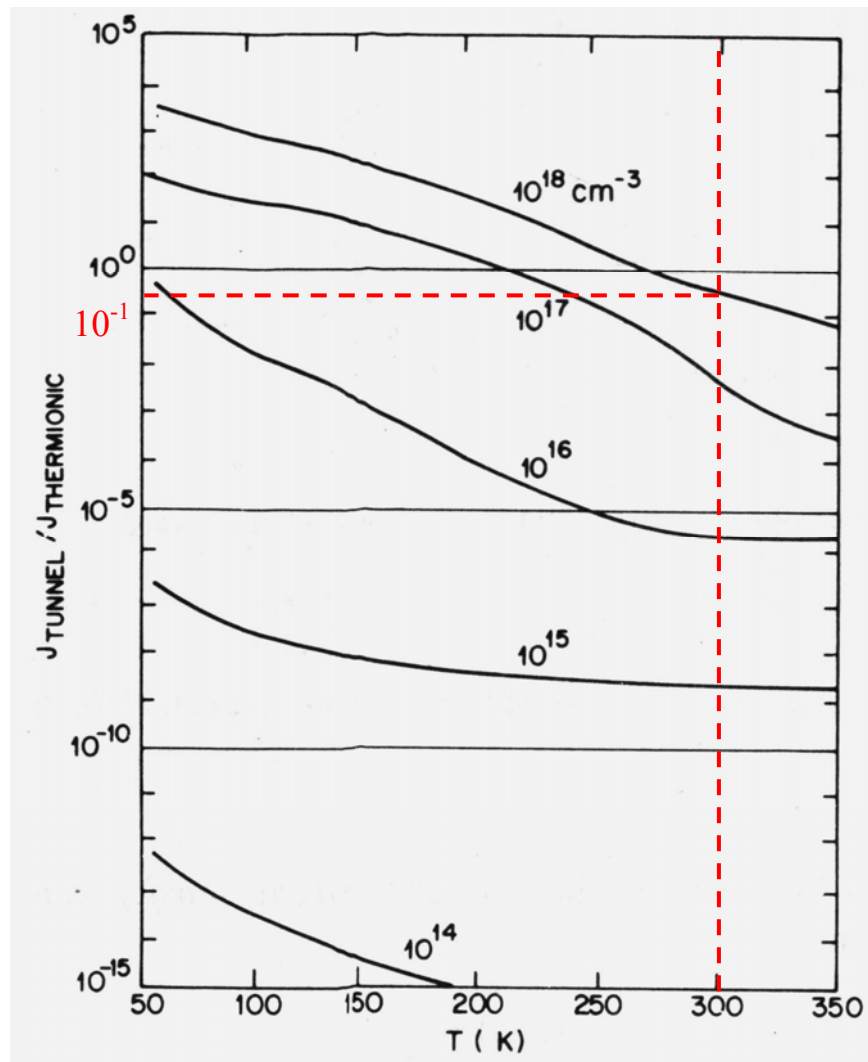


圖3-23、蕭特基能位障穿遂電流/熱游離輻射之電流比值圖[20]。

蕭特基二極體電流主要是由穿遂電流及熱游離輻射電流所組成。為了更進一步探討電流機制，對元件進行變溫下電性量測，即在不同溫度下掃動 $I_D-V_G$ 、 $I_D-V_D$ ，結果如圖3-24、圖3-25所示。不論元件操作在順偏、逆偏，汲極電流 $I_D$ 皆隨溫度上升而變大。比較圖3-24、圖3-25後，可知相同溫度下當掃動閘極偏壓時(閘極電壓由0伏特增至5伏特)，汲極電流 $I_D$ 有明顯的改變，而且元件在逆偏操作下汲極電流 $I_D$ 更有顯著的改變。證明元件的電流、電導值受外加閘極所控制，尤其當元件操作在逆向偏壓時極易受閘極所影響。

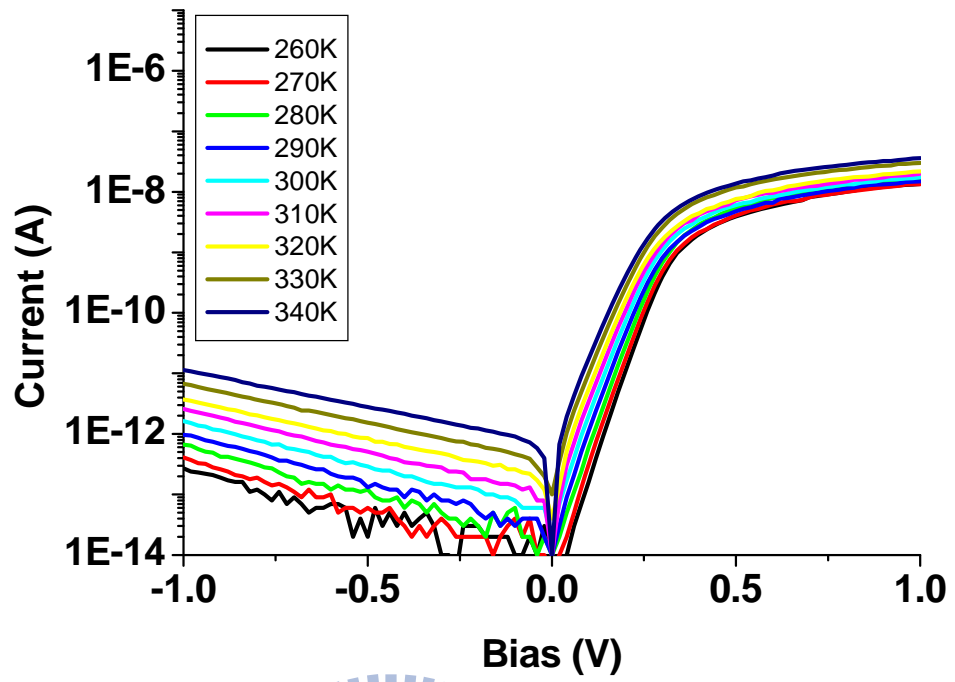


圖3-24、 $V_g=0$  V時，變溫條件下 $I_D$ - $V_D$ 圖。

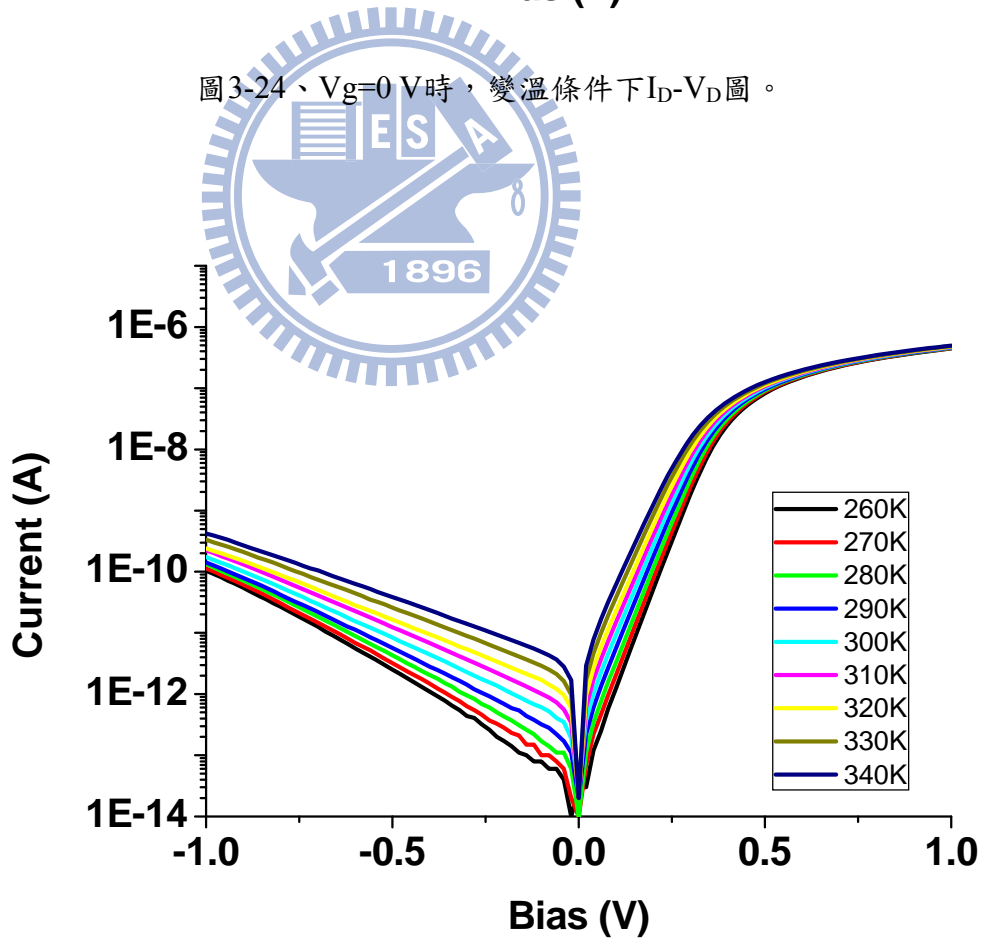


圖3-25、 $V_g=5$  V時，變溫條件下 $I_D$ - $V_D$ 圖。

圖3-26與圖3-25相對應，為背閘極電壓 $V_g=5\text{ V}$ 元件操作在逆向偏壓時，所繪出的Arrhenius圖。此圖的斜率跟有效的蕭特基位障(Schottky barrier height, SBH)相關，斜率越大代表有效的蕭特基位障越大；相反地，斜率越小，代表有效的蕭特基位障越小。藉由圖3-26可知，隨著元件操作的逆偏電壓越大(即 $V_D=-0.2\text{ V}$  增至 $V_D=-1\text{ V}$ )時，Arrhenius圖所得到的斜率則越低，表示有效的蕭特基位障有逐漸下降的現象。證明了有效蕭特基能障受操作偏壓大小所影響。

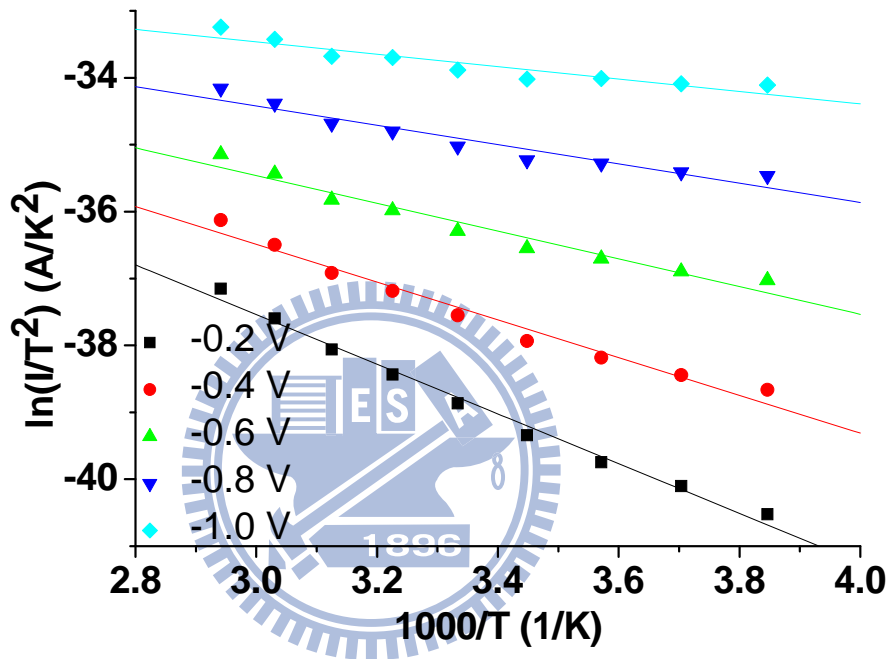


圖3-26、不同逆偏壓下，有效蕭特基位障圖。

圖3-27為元件固定操作在逆偏壓 $V_g=-0.2\text{ V}$ 、不同背閘極電壓時所繪的Arrhenius圖。此圖說明了量測時所加的閘極電壓與有效蕭特基位障關係。由圖3-7可知，隨著閘極電壓越大(即 $V_g=0\text{ V}$  增至 $V_g=5\text{ V}$ )，Arrhenius圖所得到的斜率則越低，表示有效蕭特基位障逐漸下降，而且變化率有20%。證明有效蕭特基能位障可隨外加閘極偏壓而有所調動。

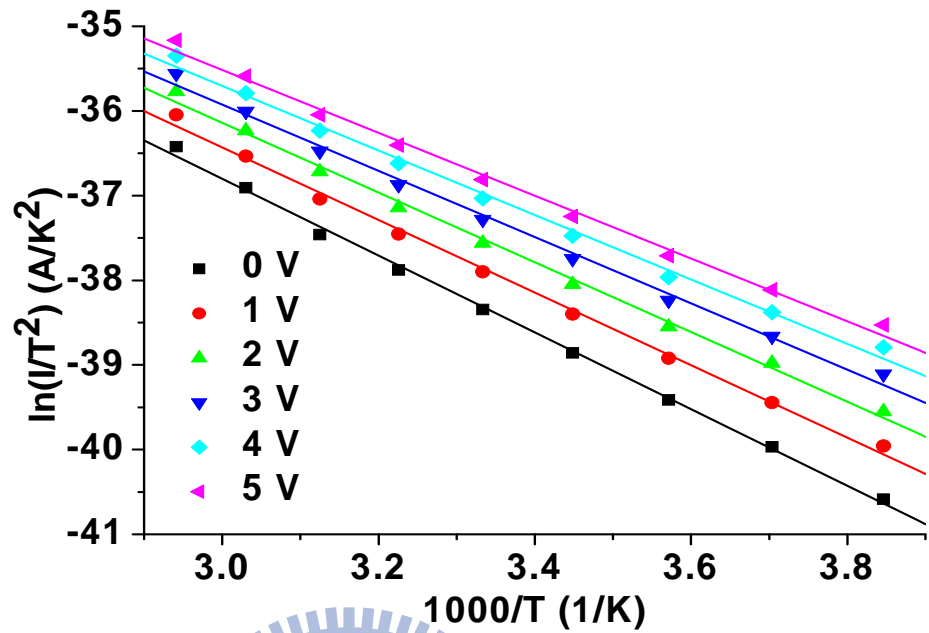


圖3-27、不同閘極電壓下，有效蕭特基位障圖。

依據固態物理理論奈米線上的載子密度(Carrier Density)，受到外加閘極影響其載子會被Depletion或Accumulation，進而改變奈米線的電導值。本研究所使用之矽奈米線為N型矽，因此若外加閘極為負電壓，造成N型矽載子空乏，而使電晶體之電流及電導因此下降；同理，若外加閘極為正電壓，造成N型矽載子聚集，而使電晶體之電流及電導因此上升。

隨著元件外加閘極正電壓愈大時，可以吸引更多N型矽載子聚集，使得空乏區寬度下降變窄。式(3.8)為：

$$W = x_n = \left[ \frac{2\epsilon_s (V_{bi} + V_R)}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

由介面間電場與空乏區寬度關係式(3.9)推導，可知空乏區寬度下降使得介面間的電場強度增大。

$$E = -\frac{eN_d}{\epsilon_s}(x_n - x) \quad (3.9)$$

本研究在3.4.2節中有介紹蕭特基障礙高度的不理想效應。理論蕭特基效應(Schottky Effect)可知，當介電質之中具有一定電場，由於影像作用力所造成的位障勢扭曲，位勢將會下降修正。而外部的電場愈大，所引起的蕭特基位障下降將更大。

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_s}} \quad \phi_{Bn} = \phi_{Bo} - \Delta\phi \quad (3.10)$$

元件操作在逆向偏壓(Reverse Bias)下，電流貢獻主要為電子由金屬端跨過蕭特基能障到達半導體端。隨著蕭特基能障高度下降，電子容易越過蕭特基能障。表面上蕭特基障礙降低看起來好像是一個小值，但是蕭特基障礙高度及蕭特基障礙降低是出現電流-電壓關係式的指數項中，式(3.11)。因此，障礙高度的微小值改變對蕭特基二極體的電流有一顯著的影響。

$$J_{sT} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{KT}\right) \exp\left(\frac{e\Delta\phi}{KT}\right) \quad (3.11)$$



### 3.5 Biotin-Streptavidin 生物分子感測

首先製作了奈米線蕭特基二極體，並在其中加入金屬之參考電極，目的為維持平衡溶液中之電壓，並可在溶液中加入電壓比較元件對於帶電溶液之感測靈敏度。元件完成後，將在中間元件部份接上微流道，目的在使溶液只流經元件的部份，而不會影響左右電極的電性量測。下圖即為量測 Biotin-Streptavidin 生物分子之元件光學顯微鏡俯視圖：

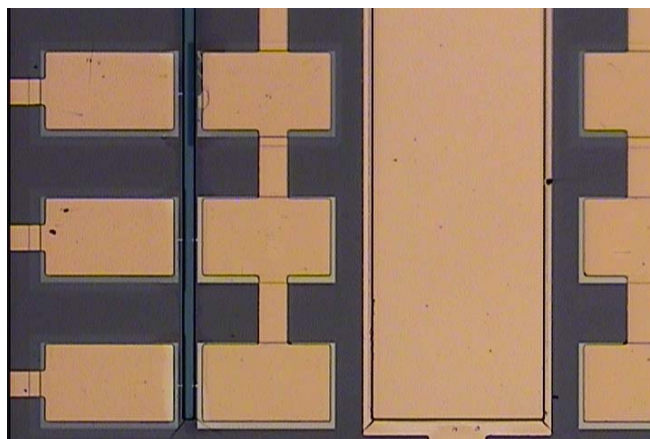


圖3-28、加入參考電極與微流道之元件光學顯微鏡俯視圖。

首先，我們利用微流道通入緩衝溶液並加入參考電極電壓，觀測元件對於帶電溶液之感測靈敏度，結果如下：

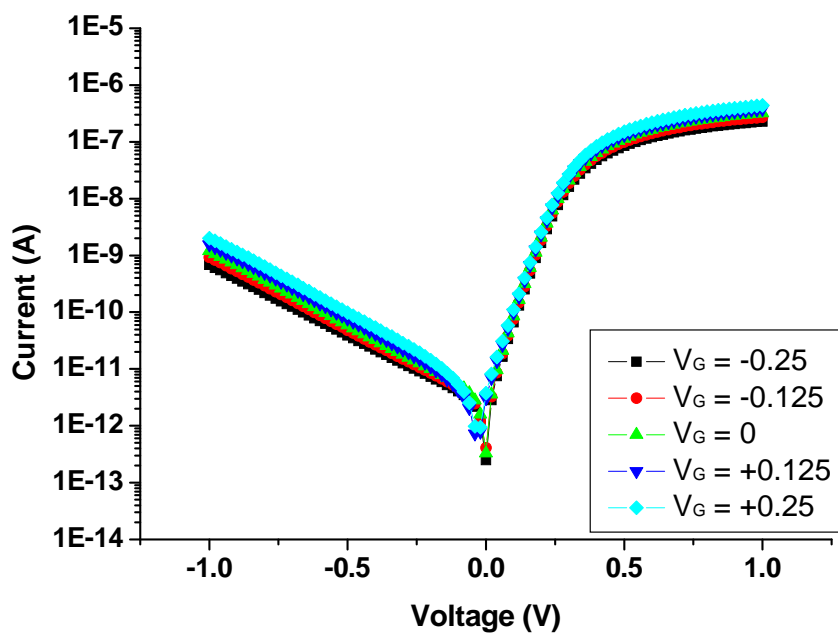


圖3-29、元件加入不同參考電極電壓之電流電壓特性圖。

圖 3-29 即為當參考電極( $V_G$ )為-0.25~0.25 伏特時所得到之兩種元件電流電壓特性圖。由圖可見，在奈米線蕭特基二極體順向偏壓( $V_D>0$ )電流的部份，電流受參考電極電壓影響之變化差異不大，但奈米線蕭特基二極體之逆向偏壓的部份( $V_D<0$ )，電流受參考電極電壓影響之變化明顯許多。由此可推測，當元件於溶液中感測帶電生物分子之時，奈米線蕭特基二極體逆向偏壓電流之感測靈敏度可能較高。

此後，我們對兩種元件表面作 Biotin-Streptavidin 生物分子之修飾，並在修飾 Streptavidin 之前後作電性之量測，結果如下圖：

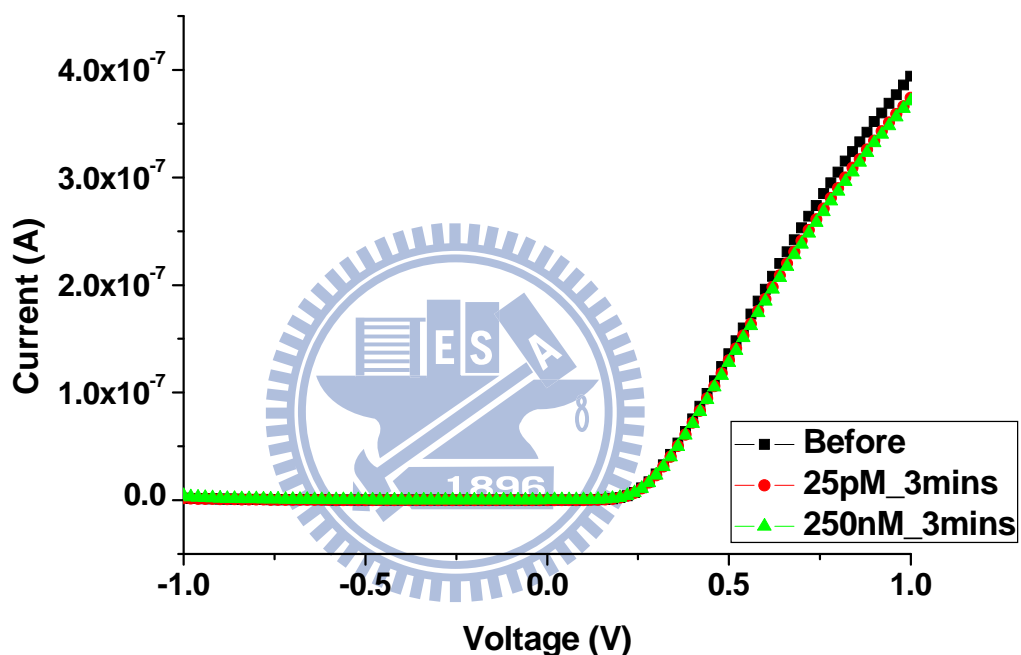


圖3-30、元件表面修飾Biotin-Streptavidin電流電壓特性圖。

奈米線蕭特基二極體之生物感測器，主要即是利用對奈米線之表面做特定之修飾後，接上特定之帶電微小物質，而形成類似一個上電極的結構。奈米線上的載子密度 (Carrier Density)，受到表面接著分子(例如:DNA 或是蛋白質)所帶電荷的影響，依據固態物理理論其載子會被 Depletion 或 Accumulation，進而改變奈米線的電導值。本次論文實驗所製作的元件皆為 N 型矽，因此若接上奈米線之物質帶負電，則等效於對元件加上一上電極之負電壓，造成 N 型載子空乏，而使元件之電流及電導因此下降；同理，若接上之物質帶正電，則等效於對元件加上一上電極之正電壓，造成 N 型載子聚集，而使元件之電流及電導因此上升，達到其感測分子之目的。

此次 Biotin-Streptavidin 系統中，Biotin 為帶正電荷的物質，而 Streptavidin 則是帶負電分子。由圖 3-30 可見，由於 Streptavidin 帶負電，而本實驗所製作的元件參雜皆為 n-type，因而當 Streptavidin 接上元件時形成類似一個上電極的結構，則等效於對元件加上一上電極之負電壓，將造成元件電流之下降。

表3-3、元件表面修飾Biotin-Streptavidin導電度變化量表。

	+1 V	-1 V
<b>25pM</b>	<b>5%</b>	<b>5.35%</b>
<b>250nM</b>	<b>5.66%</b>	<b>142%</b>

為了準確計算感測靈敏度，所以取元件操作於  $V_D = -1$  和  $1$  伏特時所量測的電流值來做計算。表 3-3 與圖 3-30 相對應，為計算奈米線蕭特基二極體在兩種 Streptavidin 濃度下的感測靈敏度。當所修飾的 Streptavidin 為濃度  $25 \text{ pM}$  時，元件操作在逆偏  $V_D = -1 \text{ V}$  之導電度變化量  $\Delta G = 5.35\%$ ，而在順偏  $V_D = 1 \text{ V}$  之導電度變化量  $\Delta G = 5\%$ ；Streptavidin 濃度為  $250 \text{ nM}$  時，元件操作在逆偏  $V_D = -1 \text{ V}$  之導電度變化量  $\Delta G = 142\%$ ，而在順偏  $V_D = 1 \text{ V}$  之導電度變化量  $\Delta G = 5.66\%$ 。證明奈米線蕭特基二極體操作在逆向偏壓的感測靈敏度是較高的。

## 第四章

### 結論與未來展望

#### (Summary and Future Work)

##### 4.1 結論

由以上之實驗結果與討論，可以歸納出以下之結論：

1. 藉由 SEM、XPS、TEM、EDX 等材料分析儀器，探討我們所實驗的鎳矽化物材料特性，其中包含奈米線蕭特基二極體、鎳矽化化合物的成分比例分析、鎳矽化合物晶格方向、晶格繞射圖。
2. 我們成功的製作出一微平面式之奈米線蕭特基二極體生物感測器，並進行元件電性量測分析。蕭特基二極體逆向偏壓電流之閘極效應較順向偏壓電流明顯，且當表面修飾不同帶電分子時，逆向偏壓電流之改變亦較為明顯。因此，逆向偏壓電流為蕭特基二極體生物感測器之主要感測機制。
3. 經由變溫量測實驗，我們計算出蕭特基二極體之等效蕭特基能位障高度，並且討論蕭特基二極體生物感測器之感測機制。
4. 無論是在 AEAPTMS-GNP 或是 Biotin-Streptavidin 之系統下，奈米線蕭特基二極體皆可成功的感測到帶電之分子，而且感測之靈敏度相當高。

##### 4.2 未來展望

由以上所得到之結果，我們預測奈米線蕭特基二極體之生物感測器及具潛力，可能成為未來應用於生物分子感測之主要元件之一。在此，我們對於未來之工作有幾項建議：

1. 研究開發更好之製程參數：

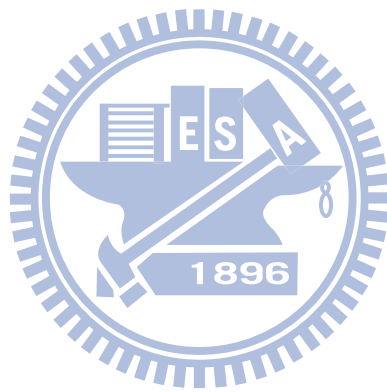
實驗中所製作出之奈米線蕭特基二極體，對於生物感測而言並不見得是最佳化製程，因此研究開發更好的製程參數來符合生物感測之需求是相當重要的。我們可以利用數值分析模擬程式來預測奈米線蕭特基二極體生物感測器之最佳化製程參數以及建立感測機制模型。

2. 即時量測(Real-time)：

在本次的實驗中，量測之方式皆為靜態量測，但對於生物檢測而言，real-time 之即時量測是相當重要的。因此，奈米線蕭特基二極體生物感測器之 real-time 量測研究

是未來所必要的。

3. 利用蕭特基二極體來感測其他不同之生物分子，如 DNA。



## 參考文獻(References)

- [1] S. M. Prokes, and K. L. Wang, "Novel methods of nanoscale wire formation," MRS Bulletin, vol. 24, no. 8, pp. 13-19, 1999.
- [2] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, "Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes," Acc. Chem. Res., vol. 32, pp. 435-445, 1999.
- [3] C. A. Sackett, D. Kielpinski, B. E. King, C. Langer, V. Meyer, C. J. Myatt, M. Rowe, Q. A. Turchette, W. M. Itano, D. J. Wineland and C. Monroe, "Experimental entanglement of four particles," Nature, vol. 404, pp. 256-258, 2000.
- [4] K. Grosios, and P. Traxler, "Tyrosine kinase targets in drug discovery," Drugs Future, vol. 28, pp. 670-697, 2003.
- [5] J. Becker, "Signal transduction inhibitors—a work in progress," Nat. Biotechnol., vol. 22, pp. 15-18, 2004.
- [6] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays," Nat. Biotechnol., vol. 23, pp. 1294-1301, 2005.
- [7] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," Science, vol. 293, pp. 1289-1292, 2001.
- [8] F. Patolsky, and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors," Materials Today, vol. 8, no. 4, pp. 20-28, 2005.
- [9] H. R. Byon, and H. C. Choi, "Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors with increased Schottky contact area for highly sensitive biosensor applications," J. Am. Chem. Soc., vol. 128, pp. 2188-2189, 2006.
- [10] X. Tang, S. Bansaruntip, N. Nakayama, E. Yenilmez, Y. L. Chang, and Q. Wang, "Carbon nanotube DNA sensor and sensing mechanism," Nano Lett., vol. 6, no. 8, pp. 1632-1636, 2006.
- [11] M. H. Yang, K. B. K. Teo, and W. I. Milne, "Carbon nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts," Appl. Phys. Lett., vol. 87, pp. 253116-253123, 2005.
- [12] B. Y. Choi, "Experimental study on self-aligned nickel silicide technology," SMDL Annual Report, 2003.
- [13] B. Cafra, A. Alberti, L. Ottaviano, C. Bongiorno, G. Mannino, T. Kammler, and T. Feudel, "Thermal stability of nickel silicide on silicon on insulator (SOI) material," Mater.

- Sci. Eng. B, vol. 114–115, pp. 228–231, 2004.
- [14] A. Alberti, B. Cafra, C. Bongiorno, G. Mannino, V. Privitera, T. Kammler, T. Feudel, "Thin nickel silicide layer formation on silicon on insulator material," Mater. Sci. Eng. B, vol. 114–115, pp. 42–45, 2004.
- [15] A. Lauwers, J. A. Kittl, M. J. H. Van Dal, O. Chamirian, M. A. Pawlak, M. de Potter, R. Lindsay, T. Raymakers, X. Pages, B. Mebarki, T. Mandrekar, and K. Maex, "Ni based silicides for 45 nm CMOS and beyond," Mater. Sci. Eng. B, vol. 114–115, pp. 29–41, 2004.
- [16] Y. L. Jiang, G. P. Ru, W. Huang, X. P. Qu, B. Z. Li, A. Agarwal, G. Cai, J. Poate, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, "Electrical characterization of NiSi/Si interfaces formed by a single and a two-step rapid thermal silicidation," Semicond. Sci. Technol., vol. 20, pp. 716–719, 2005.
- [17] 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.
- [18] T. Sato, H. Ahmed, D. Brown and B. F. G. Johnson, "Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain," J. Appl. Phys., vol.82, pp. 696, 1997.
- [19] J. Pelleg, and A. Douhin, "Evaluation of Schottky barrier height of TiN/p-type Si (100)," J. Vac. Sci. Technol., vol. 22, no. 5, pp. 1980-1983, 2004.
- [20] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices," Wiley-Interscience, 3rd Edition, pp. 134-373, 2007.
- [21] D. A. Neamen, "Semiconductor physics & devices," Mc-Graw-Hill, 3rd Edition, pp. 375-415, 2003.
- [22] N. Biswas, J. Gurganus, and V. Misraa, "Work function tuning of nickel silicide by co-sputtering nickel and silicon," Appl. Phys. Lett., vol. 87, no. 17, pp. 171908-171910, 2005.