

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程學系

奈米科技碩士班

碩 士 論 文

矽奈米線 P-I-N 二極體於生物感測之應用

Application of Silicon Nanowire P-I-N Diode in
Biosensing

研 究 生：李承樺

指 導 教 授：許鈺宗 教授

中 華 民 國 一 百 年 十 二 月

矽奈米線P-I-N二極體於生物感測之應用
Application of Silicon Nanowire P-I-N Diode in
Biosensing

研究生：李承樺

Student : Cheng-Hua Lee

指導教授：許鈺宗 教授

Advisor : Prof. Jeng-Tzong Sheu

國立交通大學

材料科學與工程學系

奈米科技碩士班

碩士論文

A thesis
Submitted to Graduate Program for Nanotechnology
Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Nanotechnology
December, 2011
Hsinchu 300, Taiwan

中華民國一百年十二月

矽奈米線 P-I-N 二極體於生物感測之應用

研究生：李承樺

指導教授：許鈺宗 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系奈米科技碩士班

中文摘要

本論文利用電子束微影，製作出寬約 110 奈米、厚約 45 奈米之矽奈米線 P-I-N 二極體，並應用於生物感測。此元件具有良好的光電性質；填充因子~73%、 V_{oc} ~0.46V、 J_s ~4.25 mA/cm²，當使用顯微鏡光源照射時，在零偏壓處即可偵測出光電流，其開關比大約在 10^3 ~ 10^4 。同時利用自組裝技術(Self-assembly technique) 在元件表面修飾 Amino Propyl Triethoxy Silane (APTES) 與帶負電金奈米粒子、Biotin-Streptavidin 來測試元件之分子感測靈敏度。另外，我們使用銀染技術將修飾在元件表面上的金奈米粒子放大加強遮光效果，進而增加在低濃度時的感測靈敏度。當元件表面接上不同之生物分子時，對於 P-I-N 二極體生物感測器產生遮光的效應，影響元件之光電流強度，偵測極限最低可以到達 128 pM。由實驗結果看出，矽奈米線 P-I-N 二極體為一相當具有潛力的生物分子感測元件。

Application of Silicon Nanowire P-I-N Diode in Biosensing

Student : Cheng-Hua Lee

Advisor : Prof. Jeng-Tzong Sheu

Institute of Nanotechnology, Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, silicon nanowire P-I-N diode array with width of ca. 110 nm and thickness of 45 nm was successfully fabricated using e-beam lithography for biosensing applications. The characteristics of silicon nanowire P-I-N diode has been characterized and shown good photoelectric properties; a fill factor of ca.72%、a Voc value of ca.0.51 V and a J_s of ca. 11.2 mA/cm². When illuminated microscope light sources, photocurrent can be easily detected at zero bias and the on/off current ratio reached 10³ to 10⁴. Then, amino Propyl Triethoxy Silane (APTES) and gold nanoparticles, Biotin-Streptavidin were used for surface modifications to test the device sensitivity on surface bindings. In addition, silver staining on gold nanoparticles was adopted to enhance sensitivity via the shading effect, which increases sensitivity in low concentration. Results showed that the lowest detection limit can reach ca. 128 pM of AuNps under assistance of silver stain. The silicon nanowire P-I-N diode has shown promising potential as a bio-sensing device.

誌謝

時間過得很快，兩年多的碩士班生涯轉眼間也到了尾聲。這段時間裡，不管在課業上或生活上都學到很多事情，要感謝的人很多，首先要感謝我的指導教授鈺宗博士，在實驗上提供豐富的資源，討論時也指導我如何有邏輯性的做研究，除此之外，老師分享的人生經驗也讓我更瞭解如何規劃自己的未來。

感謝實驗室所有人，感謝振嘉學長時常看出我實驗上的盲點，並以豐富的學識及經驗提供我實用的建議。感謝皓恆學長，一直以來都很照顧學弟妹，總是放下自己手邊的事情跟我討論及幫助我進行實驗。感謝柏鈞學長，在我剛進NDL時指導我學習機台並提供我製程上的建議。感謝東育學長，和我在NDL內一起互相幫忙，熬夜做實驗。感謝振翔學長以化學方面的專長幫助我進行元件修飾。感謝志偉學長，在編排論文時給我給大的幫助。感謝一起進實驗室的同學新怡、子瑄、俊良及于聖，很高興能交到你們這一群好朋友，和你們努力奮鬥的日子會是我未來美好的回憶。感謝學弟宜澤、崇陞花費時間幫我拍SEM。感謝實驗室其他夥伴，儒政、佩琳、宗翰、華恩、筱淋、婉琪和嘉哲，不時給我支持與打氣，使我堅持到最後。感謝李耀坤教授實驗室的模沅學長提供我金奈米粒子和協助我進行光譜儀分析。感謝在NDL所有幫過我的學長、同學、工程師及操作員，沒有你們的幫忙我很難完成自己的元件。感謝應化系刁維光教授和NDL謝嘉民研究員提供實驗室的太陽能光源讓我量測元件特性。還要感謝田家炳六樓所有實驗室的學長姐、同學和學弟妹，讓原本應該很乏味的研生活充滿樂趣。

最後要感謝我的家人，尤其是我的爸媽，因為有你們一路上的陪伴，並在我陷入低潮時鼓勵我，使我能夠沒有後顧之憂，順利完成碩士學業。

目錄

中文摘要	I
Abstract.....	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 矽奈米線生物感測器	2
1-3 感光性生物感應器	5
1-4 銀染放大金奈米粒子	7
1-5 感光二極體特性	8
1-6 實驗動機.....	11
1-6-1 研究動機.....	11
1-6-2 研究目標.....	12
1-7 論文架構.....	12
第二章 矽奈米線元件製作及與量測分析	13
2-1 元件製作.....	13
2-2 矽奈米線 P-I-N 二極體製作流程	13
2-3 矽奈米線 P-I-N 二極體結構與電子顯微鏡圖形	19

2-4 表面修飾.....	24
2-4-1 表面修飾 APTES	24
2-4-2 表面修飾金奈米粒子.....	24
2-4-3 金奈米粒子銀染	24
2-4-4 表面修飾 biotin- streptavidin.....	25
2-5 量測系統.....	27
2-5-1 矽奈米線 P-I-N 二極體電性量測	27
2-5-2 照射 AM 1.5G 標準太陽光源之元件電性量測	28
第三章 實驗結果與討論	30
3-1 矽奈米線 P-I-N 二極體電性.....	30
3-1-1 元件接觸電阻	30
3-1-2 元件佈值後電阻率.....	33
3-1-3 P-I-N 二極體元件亮暗電流電壓曲線.....	35
3-1-4 P-I-N 二極體元件太陽能電池特性	37
3-2 表面修飾不同濃度金奈米粒子並銀染.....	42
3-2-1 稀釋金奈米粒子	42
3-2-2 銀染放大金奈米粒子之 SEM 圖	43
3-3 金奈米粒子銀染後之電流量測與分析.....	48
3-4 biotin- streptavidin 生物分子感測.....	55
第四章 結論與未來展望	59
4-1 結論	59
4-2 未來展望.....	59



圖目錄

圖 1-2-1、矽奈米線場效電晶體生物感測器之感測機制示意圖。[16].....	2
圖 1-2-2、哈佛大學團隊 pH 感測之實驗結果。[16].....	3
圖 1-2-3、哈佛大學團隊蛋白質感測之實驗結果。[16]	4
圖 1-3-1、光敏感生物感應器示意圖。[20].....	5
圖 1-3-2、感光性生物感應器實驗結果。[20].....	6
圖 1-4-1、銀染示意圖。[21].....	7
圖 1-5-1、光電流產生機制。.....	10
圖 1-6-1、二極體感測機制示意圖。.....	11
圖 2-2-1、使用電子束微影與 TCP9400 在 SOI 上定義出奈米線和主動區。.....	15
圖 2-2-2、使用 APCVD 成長 10 奈米的二氧化矽層。.....	15
圖 2-2-3、使用電子束微影定義出 P 型區後進行硼離子佈值。.....	16
圖 2-2-4、使用電子束微影定義出 N 型區後進行磷離子佈值。.....	16
圖 2-2-5、在成長 10 奈米的氮化矽後進行快速熱退火。.....	17
圖 2-2-6、蝕刻完鋁金屬導線後的元件。.....	17
圖 2-2-7、使用 PECVD 沉積 200 奈米的 TEOS 保護層。.....	17
圖 2-2-8、使用乾蝕刻打開金屬區域。.....	18
圖 2-2-9、使用 BOE 去除 TOES 打開偵測區域。.....	18
圖 2-3-1、矽奈米線 P-I-N 二極體光學顯微鏡俯視圖。.....	19
圖 2-3-2、矽奈米線 P-I-N 二極體 SEM 圖。.....	20
圖 2-3-3、矽微米線 P-I-N 二極體光學顯微鏡俯視圖。.....	20

圖 2-3-4、多通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。	21
圖 2-3-5、多通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。	22
圖 2-3-6、矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 及晶格繞射圖。	22
圖 2-3-7、單通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。	23
圖 2-4-1、修飾金奈米粒子及銀染流程圖(a)修飾 APTES (b)修飾金奈米粒子(c)金奈米粒子銀染。	25
圖 2-4-2、修飾 biotin- streptavidin 流程圖(a)修飾 APTES (b)修飾 biotin (c)修飾 streptavidin。	26
圖 2-5-1、量測(a)照光電流(b)暗電流實際架設圖(c)Probe station 內元件下針量測圖。	28
圖 3-1-1、Kelvin probe 元件結構示意圖。	31
圖 3-1-2、Kelvin probe 光學顯微鏡俯視圖。	31
圖 3-1-3、Kelvin probe 電壓電流圖。	32
圖 3-1-4、氬氣燒結後的 Kelvin probe 電壓電流圖。	32
圖 3-1-5、四點探針結構及量測方式示意圖。	33
圖 3-1-6、四點探針電壓電流圖。	34
圖 3-1-7、氬氣燒結後的四點探針電壓電流圖。	34
圖 3-1-8、元件照光電流電壓圖，本質層從 0 到 1 微米。	36
圖 3-1-9、元件暗電流電壓圖，本質層從 0 到 1 微米。	36
圖 3-1-10、元件亮暗電流電壓圖，本質層長度為 1 微米。	37
圖 3-1-11、歸一化後元件的電流密度對電壓圖。	38

圖 3-1-12、不同通道數元件之光電流密度對本質層長度圖，本質層長度間格為 0.4 微米。	39
圖 3-1-13、照射 AM1.5G 光源之元件之電流密度對電壓圖。	40
圖 3-2-1、稀釋金奈米粒子後的吸收光譜。	42
圖 3-2-2、沉積 10 nM 金奈米粒子之 SEM 圖。	43
圖 3-2-3、沉積 1.03 nM 金奈米粒子之 SEM 圖。	44
圖 3-2-4、沉積 128 pM 金奈米粒子之 SEM 圖。	44
圖 3-2-5、沉積 29.6 pM 金奈米粒子之 SEM 圖。	45
圖 3-2-6、沉積 10 nM 金奈米粒子後銀染(a)30 秒(b)1 分(c)2 分(d)4 分之 SEM 圖。	46
圖 3-2-7、沉積 1.03 nM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM 圖。	46
圖 3-2-8、沉積 128 pM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM 圖。	47
圖 3-2-9、沉積 29.6 pM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM 圖。	47
圖 3-3-1、修飾金奈米粒子沉積與銀染放大後之亮暗電流電壓特性圖。	48
圖 3-3-2、修飾金奈米粒子沉積與銀染放大後之亮暗電流電壓圖。	49
圖 3-3-3、10 nM AuNP 銀染趨勢圖。	50
圖 3-3-4、1.03 nM AuNP 銀染趨勢圖。	51
圖 3-3-5、128 pM AuNP 銀染趨勢圖。	52
圖 3-3-6、29.6 pM AuNP 銀染趨勢圖。	53

圖 3-3-7、金奈米粒子在不同濃度下銀染之趨勢圖。	54
圖 3-4-1、矽奈米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的電流電壓特性圖。	56
圖 3-4-2、矽微米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的電流電壓特性圖。	57
圖 3-4-3、矽奈米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的光電流電壓特性圖。	57
圖 3-4-4、矽微米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的光電流電壓特性圖。	58



表目錄

表 3-1-1、氫氣燒結前後之元件接觸電阻.....	33
表 3-1-2、氫氣燒結前後之元件電阻率。.....	35
表 3-1-3、P-I-N 二極體元件的太陽能電池特性。.....	39
表 3-1-4、矽奈米線光電元件特性與其它文獻比較表。.....	41
表 3-2-1、稀釋金奈米粒子後的濃度表.....	43
表 3-2-2、沉積不同濃度金奈米粒子的表面分布表.....	45
表 3-4-1、元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的導電度變化量表.....	58



第一章

緒論

1-1 前言

隨著生物、化學、材料、電子等各種學科之間的整合及進步，跨領域整合製造未來的元件開始成為熱門的話題。無論是分子元件，或是生物感測器等晶片，在以往看來不相干的生物分子和半導體元件之間，已經可以因為元件尺度的奈米化而有了交集，因此在半導體晶片上透過巧妙的固定化技術為介面，已經可以逐步將生物分子與半導體晶片來連結。

目前在生物感測器的領域中的新趨勢是以生物晶片去分析與感測，生物晶片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。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。

另一方面，奈米線應用於光電元件[7-11]，如光伏特元件，雪崩式二極體等，也是做最近非常熱門的研究主題，由於奈米線具有很高表面體積比，在做為奈米光電元件時，能有效地增加光電效率。

在本論文研究中，使用平面式矽奈米線 P-I-N 二極體的結構[12-14]作為感測晶片，感測分子為 APTES-AuNPs、Biotin-streptavidin。相較於傳統的場效電晶體(FET)結構或是蕭特基二極體(Schottky diode)的感測晶片，此結構的優點為使用光電能量來進行感測，不需要外加操作電壓[15]，能達到節能以及減少未來外加放大電路的複雜度。

1-2 矽奈米線生物感測器

在 2001 年，Charles M. Lieber 團隊於 science 期刊[16]上發表利用矽奈米線製作場效電晶體，並應用在生物感測器，其利用 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 方法製備矽奈米線，並將製備完成奈米線組裝至晶片表面上之電極形成場效電晶體。矽奈米線場效電晶體應用於生物感測器，是利用對矽奈米線場效電晶體之表面做特定之修飾後，接上具有專一性之帶電微小物質，而形成類似一個閘極的結構，圖 1-1 之示意圖。

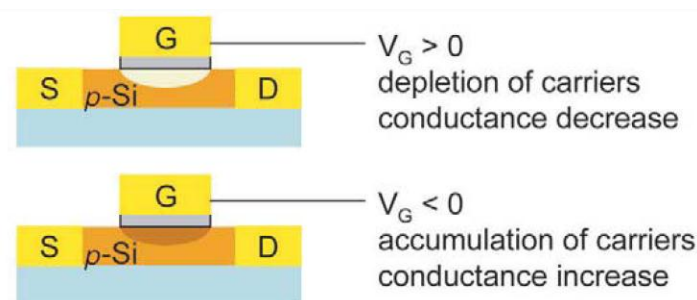


圖 1-2-1、矽奈米線場效電晶體生物感測器之感測機制示意圖。[16]

p-type 矽奈米線場效電晶體之感測原理首先被應用於 pH 感測器，由於不同 pH 值使矽奈米線場效電晶體表面帶不同電荷，溶液中 $[H^+]$ 愈多，則矽奈米線場效電晶體表面帶愈多正電，則 conductance 愈小；反之 $[OH^-]$ 愈多，則矽奈米線表面帶愈多負電，則 conductance 愈大。Charles M. Lieber 團隊在矽奈米線場效電晶體上修飾 APTMS，使矽奈米線場效電晶體的 conductance 與 pH 有線性關係，如圖 1-1-1，pH 值改變會造成矽奈米線場效電晶體的 conductance 也跟著改變，即成為靈敏的 pH 感測器。

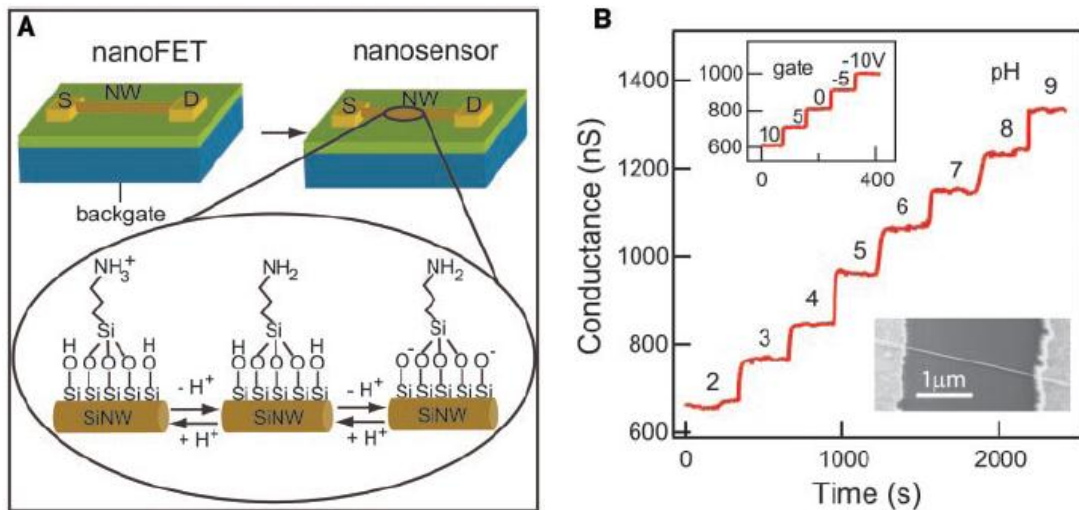


圖 1-2-2、哈佛大學團隊 pH 感測之實驗結果。[16]

Charles M. Lieber 團隊使用 P 型矽奈米線場效電晶體，當矽奈米線場效電晶體之物質所帶電荷為正電，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 conductance 因此下降；同理，若接上之物質帶負電，則等效於對元件閘極施加負電壓，造成 P 型矽載子聚集，而使奈米線場效電晶體之電流及 conductance 上升，達到其測分子之目的。

圖 1-2-3 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。他們先在矽奈米線場效電晶體表面修飾 BSA-biotin，利用 biotin 與 streptavidin 生物專一性結合，streptavidin 帶負電性使 p-type 矽奈米線電晶體之 conductance 上升，如圖 1-2-3B。圖 1-2-3C 為表面未修飾 BSA-biotin 矽奈米線場效電晶體，若加上 streptavidin，因不會形成鍵結，所以對電性不會有任何影響。圖 1-2-3D 為表面修飾另一種 BSA-biotin 之矽奈米線場效電晶體，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，因未剩餘的可鍵結處很少，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。

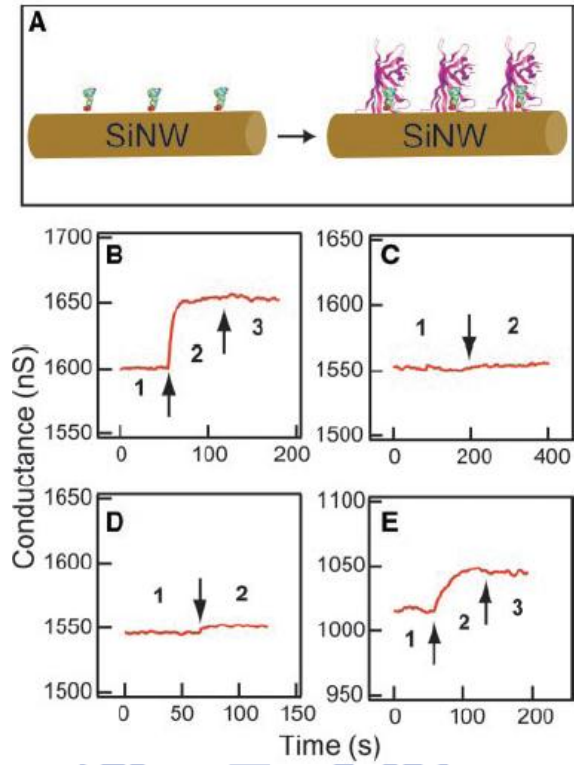


圖 1-2-3、哈佛大學團隊蛋白質感測之實驗結果。[16]



1-3 感光性生物感應器

近年來，有一些使用感光元件的生醫感測器之研究[17-20]，主要是利用生物分子接至感光元件表面，對於元件形成遮光的效果，造成光電流下降。

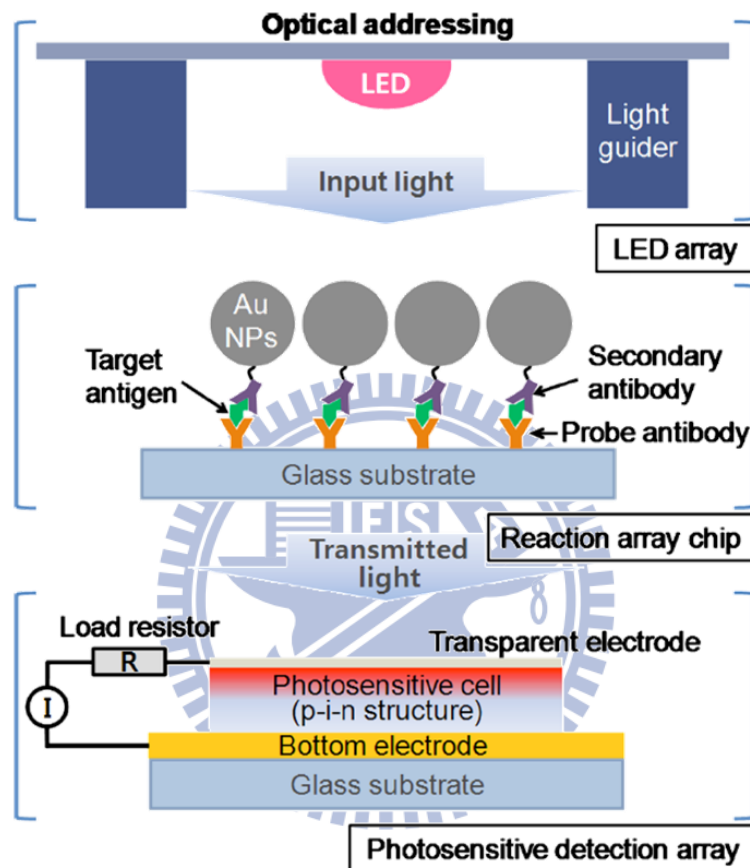


圖 1-3-1、光敏感生物感應器示意圖。[20]

如圖 1-3-1，在 2010 年，韓國一研究團隊發表在 applied physics letters 期刊的一篇論文，就是使用 P-I-N 結構的光偵測器並量測其光電流，在光偵測器之上架設一玻璃基板與 LED 光源，並將抗體及目標抗原修飾於玻璃上，最後修飾的二次抗體連接著金奈米粒子。接下來利用銀染放大金奈米粒子，增加其遮光效率，此種光敏感生物感應器的靈敏度可達到 1 ng/ml，如圖 1-3-1。

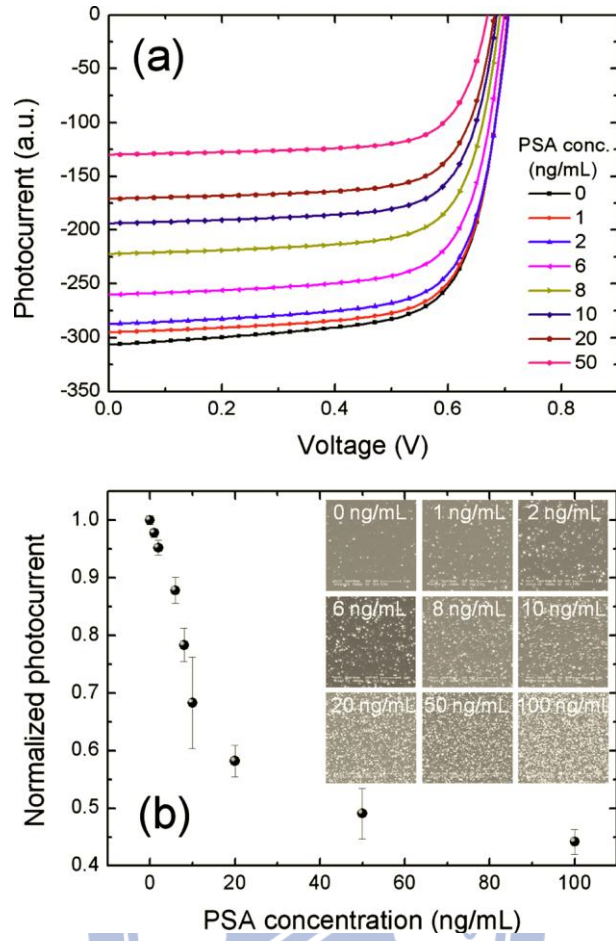


圖 1-3-2、感光性生物感應器實驗結果。[20]

1-4 銀染放大金奈米粒子

金奈米粒子可以透過銀染的方式增大其粒徑，在傳統的生物感測中銀染可用來幫助光學辨識接有金奈米粒子的生物分子，在本實驗中我們希望銀染能用來幫助鍵結在元件上金奈米粒子增加其遮光的面積，以增加在低濃度的感測極限。

銀染的原理如圖 3-2-2，數顆金原子形成的金奈米粒子帶有負電，加入還有硝酸銀的銀染溶液後，銀離子接收到負電荷還原成銀原子，銀染溶液中還含有如對苯二酚等還原劑，使得銀原子隨著時間持續放大。

在接下來的實驗中，我們將使用銀染放大不同濃度的金奈米粒子，並且拍攝 SEM 圖並加以分析。

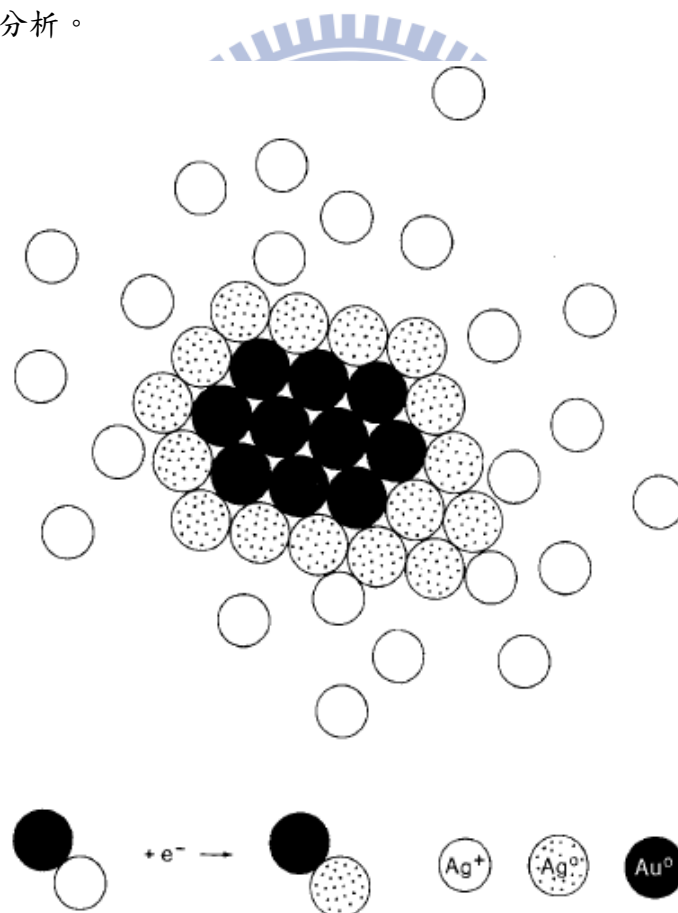


圖 1-4-1、銀染示意圖。[21]

1-5 感光二極體特性

一個理想的二極體其電流-電壓關係[22]可表為

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) \quad (1.5.1)$$

其中 I 代表電流，V 代表電壓， I_s 是飽和電流(saturation current)，和

$$V_T \equiv k_B T / q_0 \quad (1.5.2)$$

，其中 k_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是單位電量，T 是溫度。在室溫下， $V_T=0.026V$ 。p-n 二極體電流的方向是定義在元件內從 p 型流向 n 型，而電壓的正負值，則是定義為 p 型端電壓減去 n 型端電壓。因此若遵循此定義，太陽電池工作時，其電壓值為正，電流值為負。

當照射能量大於半導體能隙的光源時，光子的能量被吸收，電子從價帶躍過能隙至導帶，p-n 二極體內就會有光電流。因為 p-n 接面的內建電場方向是從 n 型指向 p 型，因此光子被吸收產生的電子-電洞對，電子會往 p 型端跑，而電洞會往 n 型端跑，因此電子和電洞二者形成的光電流會由 n 型流到 p 型。因為一般二極體的正電流方向是定義為由 p 型流到 n 型，如圖 1-5-1。因此相對於原本的理想二極體，太陽電池照光產生的光電流乃一負向電流。而太陽電池的電流-電壓關係就是理想二極體加上一個負向的光電流 I_L ，

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) - I_L \quad (1.5.3)$$

在沒有照光的情況， $I_L=0$ ，就是一個普通的二極體。當太陽電池短路時，也就是 $V=0$ ，其短路電流(short-circuit current)則為 $I_{SC}=I_L$ 。也就是說短路電流就是入射光產生的光電流。若太陽電池開時，也就是 $I=0$ ，其開路電壓(open-circuit voltage)則為

$$V_{oc} = V_T \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \quad (1.5.4)$$

太陽能電池輸出的功率在某個電流-電壓工作點達到最大值，而這最大輸出功率

$$P_{\max} = I_{P_{\max}} V_{P_{\max}} \quad (1.5.4)$$

太陽電池的效率(efficiency)就是指太陽電池將入射光的功率 P_{in} 轉換成最大輸出之電功率的比例，也就是

$$\eta \equiv \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \quad (1.5.5)$$

一般的太陽電池的效率量測，都是使用 AM 1.5 的類似太陽光的燈光光源。強度約為 100 mW/cm^2 。

感光二極體元件本身存在所謂的串聯電阻(series resistance) 和分流電阻(shunt resistance)。因為任何半導體材料本身，或是半導體與金屬的接觸，無可避免的都會有或多或少的電阻，如此就會而形成光伏特元件的串聯電阻。另一方面，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想 p-n 二極體的其他電流的通道，都會造成漏電流(leakage current)，我們使用分流電阻來定義漏電流大小。分流電阻越大，就表示漏電流越小。如果考慮串聯電阻 R_s 和分流電阻 R_{sh} ，太陽電池的電流-電壓關係則可寫成

$$I = I_s [e^{(V - IR_s)/V_T} - 1] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (1.5.6)$$

填充係數(fill factor)，可同時表示串聯電阻與分流電阻二個效應。其定義為

$$FF \equiv \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.5.7)$$

從以上式子可得，想要提高太陽電池的效率，就要同時增加其開路電壓、短路電流，和填充係數，即減少串聯電阻與漏電流。

在我們所設計的矽奈米線 P-I-N 元件完成後，我們將會量測開路電壓、短路電流，和填充係數以及效率，以驗證是否製作出良好的感光二極體元件。

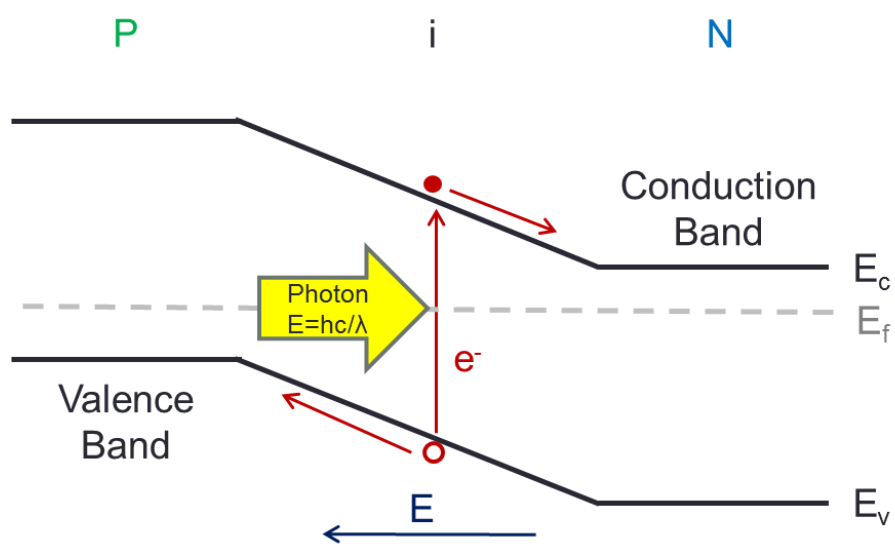


圖 1-5-1、光電流產生機制。



1-6 實驗動機

1-6-1 研究動機

生物分子感測器之應用是近期的熱門研究項目，尤其是以矽奈米線元件做為生物感測器方面，由於可以利用半導體製程進行量產，對於人類在醫療方面將有極大貢獻。傳統的矽奈米線場效電晶體或蕭特基二極體，在作為生物感應器時都需要施加一個固定偏壓，以調整元件的最佳工作點[23]，這在未來如果需要和放大電路做整合時，可能會造成設計上的麻煩，相較於矽奈米線場效電晶體或蕭特基二極體元件，矽奈米線 P-I-N 二極體可以利用光能，不需要施以偏壓電流即可應用於生物感測器，如圖 1-5-1，我們希望在修飾帶測定的生物分子後，能夠觀測出電流強度上的變化。

經過前述對矽奈米線場效電晶體生物感測器、矽奈米線 P-I-N 二極體等介紹後，本實驗將實際運用矽奈米線 P-I-N 二極體感測生物分子，相信在未来生醫感測方面，是個相當有發展的研究方向。

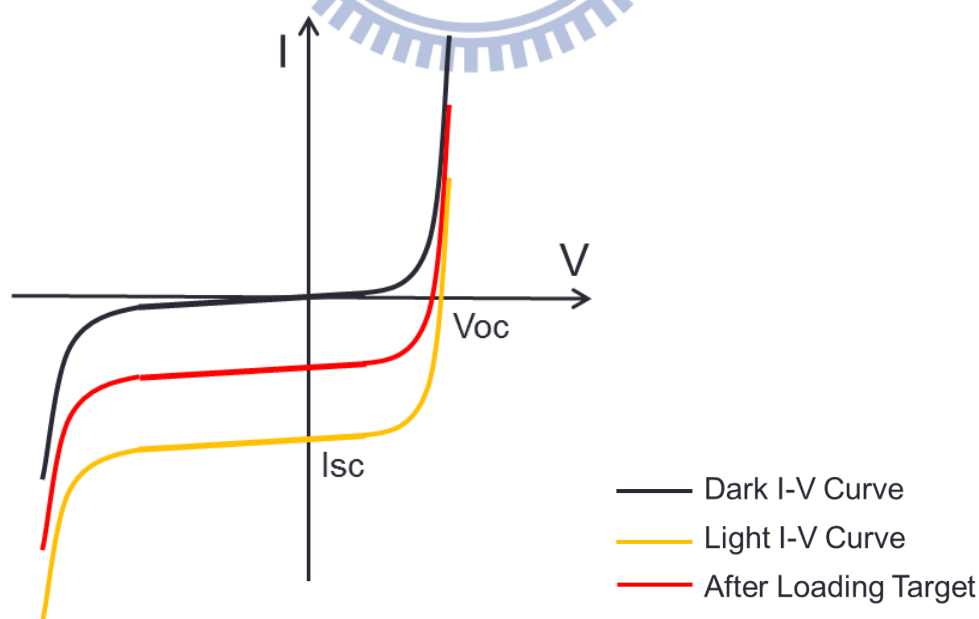


圖 1-6-1、二極體感測機制示意圖。

1-6-2 研究目標

本研究將實際做出矽奈米線 P-I-N 二極體元件，並針對所做的元件進行一系列的分析、討論，包含穿透式電子顯微鏡 (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)。元件電性部分，也將對矽奈米線 P-I-N 二極體進行基本電性量測，包括了在亮暗環境下的 I-V 曲線以及開路電壓(V_{oc})、短路電流(I_{sc})、填充因子(fill factor)、理想因子等，比較矽奈米線 P-I-N 二極體的光電性質。最後，本研究將以 APTES-AuNPs 鍵結之系統結合上銀染放大與 biotin-streptavidin 鍵結之系統，探討矽奈米線 P-I-N 二極體的感應機制以及銀染在低濃度下的放大效果。

1-7 論文架構

本論文分為四個章節。第一章為「緒論」，首先回顧了生物感應器的原理與發展，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光偵測器應用於生物感測器之研究。並且介紹了感光二極體的特性。

第二章為「矽奈米線元件製作及與量測分析」，一開始介紹矽奈米線 P-I-N 二極體的製作流程與基本電性量測，並且展示元件在電子顯微鏡下俯視圖、穿透式顯微鏡圖以及晶格繞射圖。另一方面，同時進行表面修飾 APTES 分子與不同濃度的金奈米粒子，並且在金奈米粒子進行銀染，將此結果結合在元件上後，量測在經過修飾後元件改變的電性。

第三章為「實驗結果與討論」，展示所完成元件特性、電性量測分析結果，其中元件特性包含接觸電阻、電阻率以及基本太陽能電池特性；電性分析則為元件的亮暗電流 ID-VD 圖形。本章也展示利用 AEAPTMS 與金奈米粒子、Biotin-Streptavidin 等系統，測試矽奈米線 P-I-N 二極體生物感測器之感測結果。

第四章為「結論與未來展望」，會將本論文得到的成果作個總結。並針對此矽奈米線 P-I-N 二極體生醫感測器，提供元件在設計製造及量測上的建議。

第二章

矽奈米線元件製作及與量測分析

2-1 元件製作

本次晶片製作實驗主要的製程考慮到製程良率與機台的配合，主要是在國家奈米實驗室(NDL)所完成。所選用的晶圓是六吋的 Silicon on insulator(SOI)晶片，晶向為(100)。SOI 晶圓參數為 70 奈米的單晶矽在 200 奈米的二氧化矽絕緣層(Buried Oxide)之上。本元件製作一共使用了七道光罩。微影製程是使用電子束直寫系統(E-beam lithography)。

2-2 矽奈米線 P-I-N 二極體製作流程

(1) 定義矽奈米線和主動區

一開始把做完 E-Beam 對準標記(Alignment Mark) 的 SOI 晶圓。先經由 TRACK(自動化光阻塗佈及顯影系統)塗佈 NEB-22 的 E-Beam 負光阻後，使用電子束直寫系統(LEICA WEPRINT 200 E-Beam stepper)，定義出所需要的 100 奈米線寬之奈米線和主動區(Active Region)，再用 TRACK 顯影後留下光阻做為之後的乾蝕刻阻擋層。

在進行蝕刻之前必須先使用線上電子顯微鏡(In-line SEM)確認寫出的圖形和線寬在顯影之後是否如我們的預期。確認完成後，利用 TCP 9400(多晶矽乾蝕刻機台) 通入 Cl_2 與 HBr 乾蝕刻未被光阻覆蓋的單晶矽，再用 Ozone Asher 和熱硫酸去除光阻後，完成了奈米線和主動區，如圖 2-2-1。

(2) 成長氧化層

在經過 RCA 清洗後，利用高溫常壓水平爐管(APCVD)在矽奈米線上乾氧化(Dry Oxidation)，產生 10 奈米的二氧化矽(SiO_2)，成長溫度為 950°C ，此氧化層可以做為覆蓋氧化層(Pad Oxide)保護矽奈米線在離子佈值時表面不被破壞，並且減少元件之後可能的漏電情況，如圖 2-2-2。

(3).離子佈值

利用 TRACK 塗佈負光阻後，以電子束直寫系統定義出 P 參雜區域，以劑量 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，參雜硼(Boron) 離子，如圖 2-2-3。完成後用 Ozone Asher 和熱硫酸去除光阻，再利用電子束微影定義出 N 參雜區域，以劑量 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，參雜磷(Phosphorous) 離子，佈植後之參雜濃度為 10^{20} cm^{-3} ，如圖 2-2-4。

(4).成長阻擋層

利用 LPCVD 沉積 10 奈米的氮化矽(Silicon Nitride)，溫度為 790°C ，用來做為最後蝕刻 TEOS 之阻擋層(Blocking Layer)，氮化矽同時也具有阻擋水氣的作用。

(5).快速熱退火

利用 Korona-RTA 機台進行快速熱退火(rapid thermal anneal)，在 1000°C 、退火 15 秒。作用為修補離子佈值時單晶矽產生的缺陷，並將佈植的離子活化至晶格處，如圖 2-2-5。

(6).定義金屬接觸孔與導線

利用電子束微影定義出長寬各為 100 微米的正方形金屬接觸孔，再利用 TEL 5000 RIE 機台乾蝕刻去除 10 奈米的氮化矽，此步驟為了完全移除氮化矽，會有稍微的過蝕刻，留下剩餘不到 10 奈米的氧化層。

再沉積金屬之前，為了避免產生原生氧化層(Native Oxide)，用 BOE 去除剩餘的氧化層後，馬上以多層金屬濺鍍系統(FSE Cluster PVD)鍍上 Al/Si/Cu 300 奈米。接下來經過電子束微影定義出金屬導線位置後，用鋁蝕刻液濕蝕刻鋁，到此元件已接近完成，如圖 2-2-6。

(7).成長保護層

因為可能需要在液體中量測，所以利用電漿增強化學氣相沉積系統(PECVD)成長 200 奈米的 TEOS (Tetraethoxysilane，四乙氧基矽烷，化學式： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)，作為保護層(passivation)，保護金屬導線避免與溶液接觸造成漏電，如圖 2-2-7。

(8) 蝕刻電極區域

利用電子束微影定義出電極區域，再使用 TCP9600 (後段乾蝕刻機台)蝕刻 TEOS，使原本被 TEOS 包覆之奈米線區域裸露出來，如圖 2-2-8。

(9) 蝕刻感測區域

利用電子束微影定義出感測區域，再浸泡 BOE 蝕刻 TEOS，使原本被 TEOS 包覆之奈米線區域裸露出來，如圖 2-2-9。

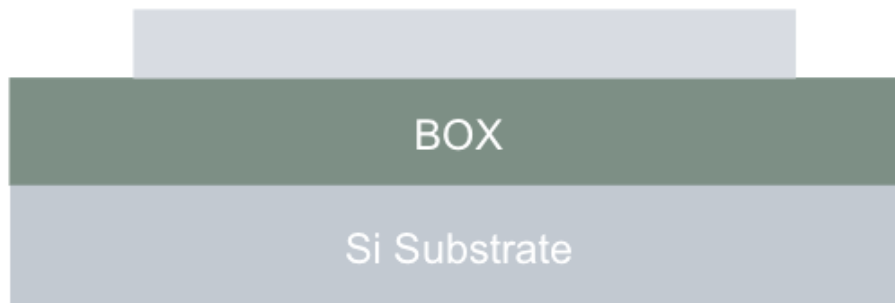


圖 2-2-1、使用電子束微影與 TCP9400 在 SOI 上定義出奈米線和主動區。

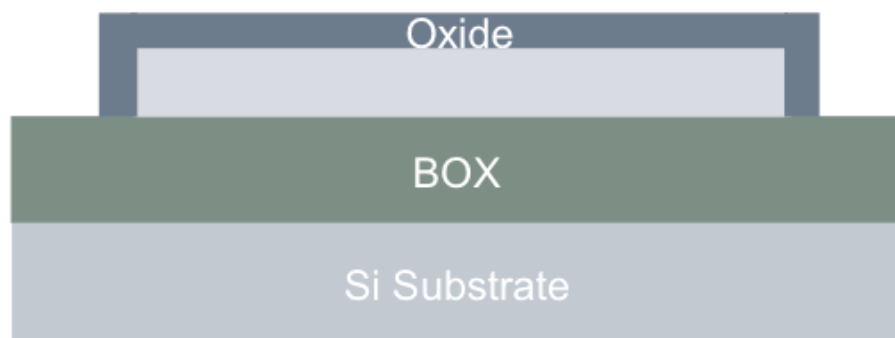


圖 2-2-2、使用 APCVD 成長 10 奈米的二氧化矽層。

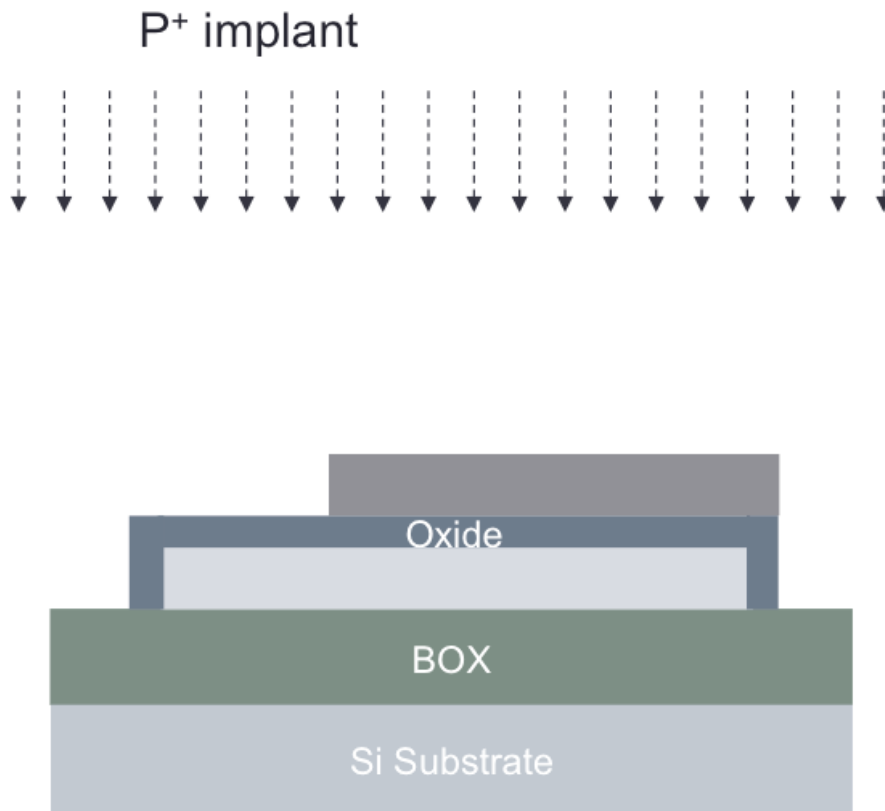


圖 2-2-3、使用電子束微影定義出 P 型區後進行硼離子佈值。

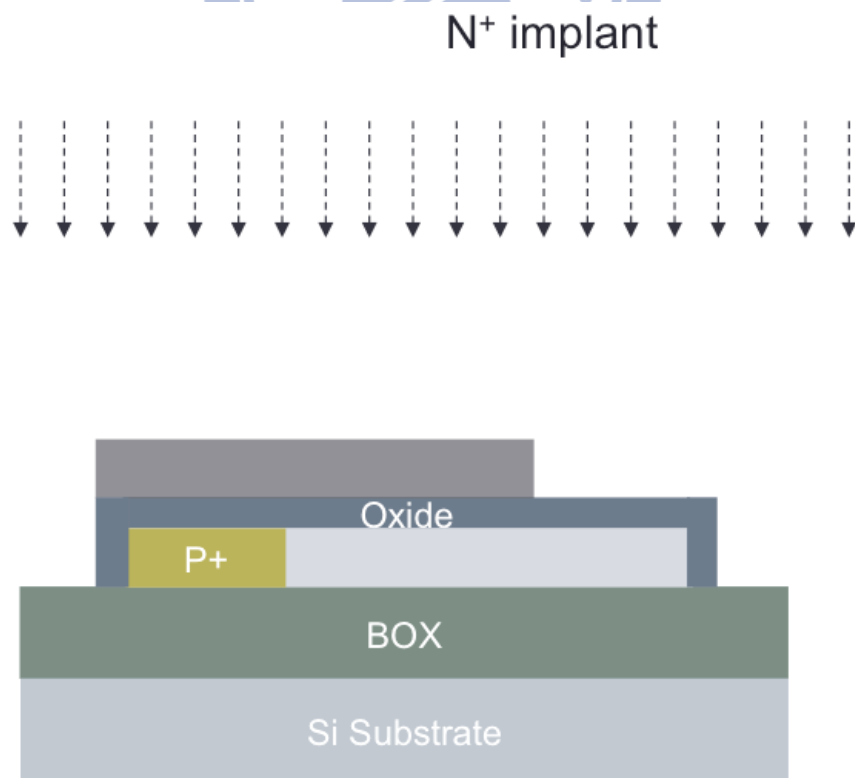


圖 2-2-4、使用電子束微影定義出 N 型區後進行磷離子佈值。

RTA

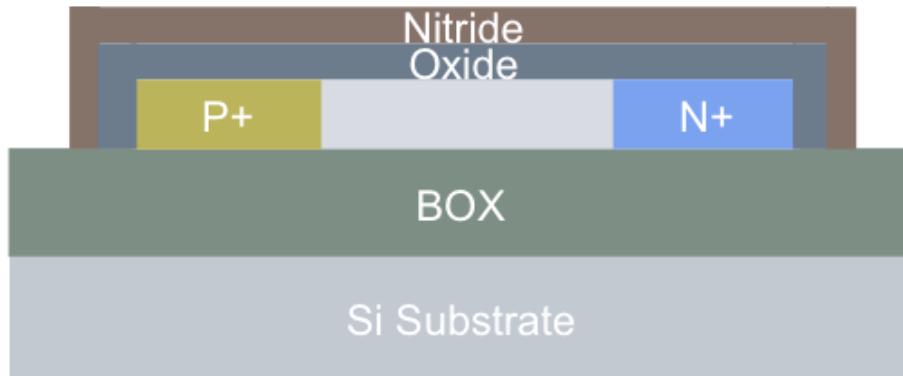


圖 2-2-5、在成長 10 奈米的氮化矽後進行快速熱退火。

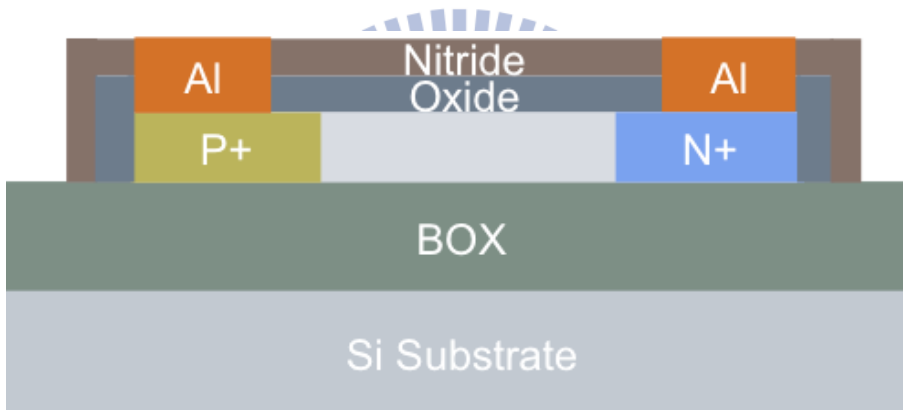


圖 2-2-6、蝕刻完鋁金屬導線後的元件。

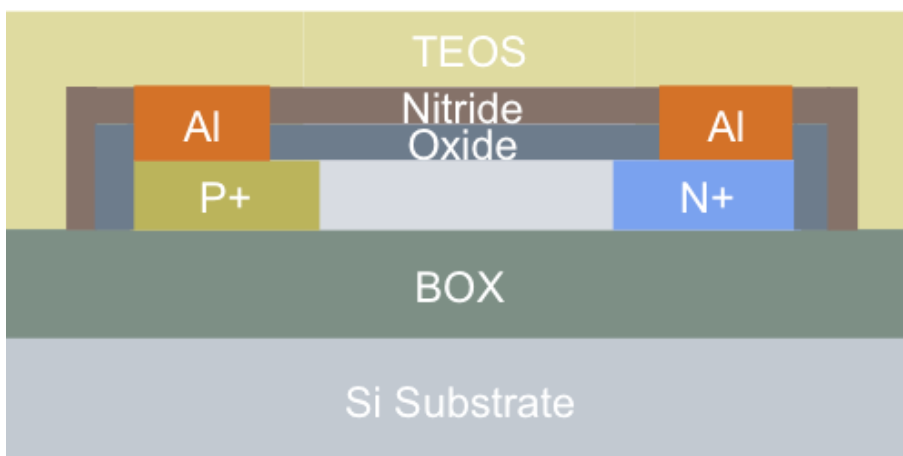


圖 2-2-7、使用 PECVD 沉積 200 奈米的 TEOS 保護層。

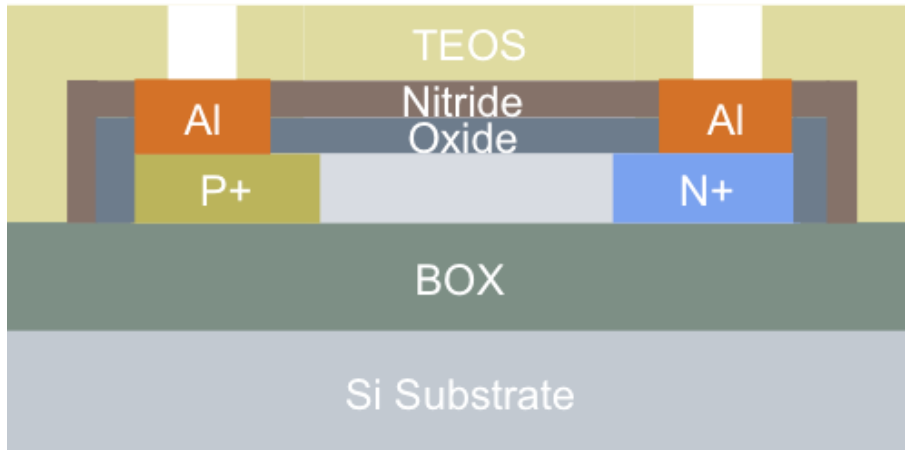


圖 2-2-8、使用乾蝕刻打開金屬區域。

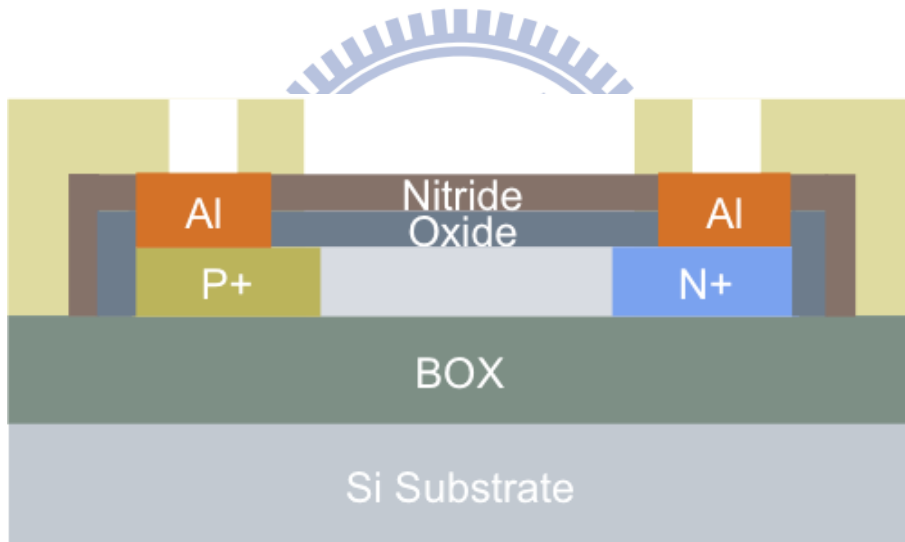


圖 2-2-9、使用 BOE 去除 TOES 打開偵測區域。

2-3 矽奈米線 P-I-N 二極體結構與電子顯微鏡圖形

元件完成後我們使用光學顯微鏡(OM)以及電子顯微鏡觀察(SEM)所製作出的矽奈米線 P-I-N 二極體結構，如圖 2-3-1 圖 2-3-2。圖 2-3-1 可以觀察出我們製作出了 100 根的多通道奈米線，其中奈米線之右半部為硼參雜濃度為 10^{20} cm^{-3} 之矽，左半部為磷參雜濃度為 10^{20} cm^{-3} 之矽，右上和左下的金色區域為鋁矽銅電極，厚度為 300 奈米，和重參雜的 P 型區和 N 型區可以形成歐姆接觸。而從圖 2-3-2 的掃描式電子顯微鏡圖中，可以看出奈米線的長度約為 20 微米，其中未參雜的本質區(Intrinsic Region)寬度由 0 到 1 微米，間隔為 200 奈米。圖 2-3-3 則為我們另外設計的矽微米線結構 SEM 俯視圖，可以看出在感測區內有寬度 20 微米的元件

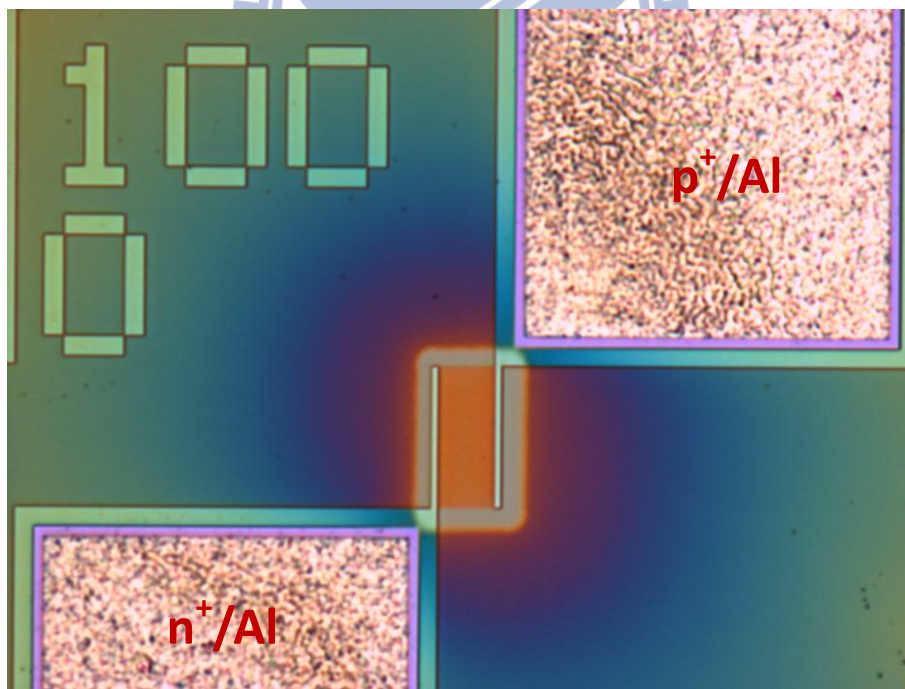


圖 2-3-1、矽奈米線 P-I-N 二極體光學顯微鏡俯視圖。

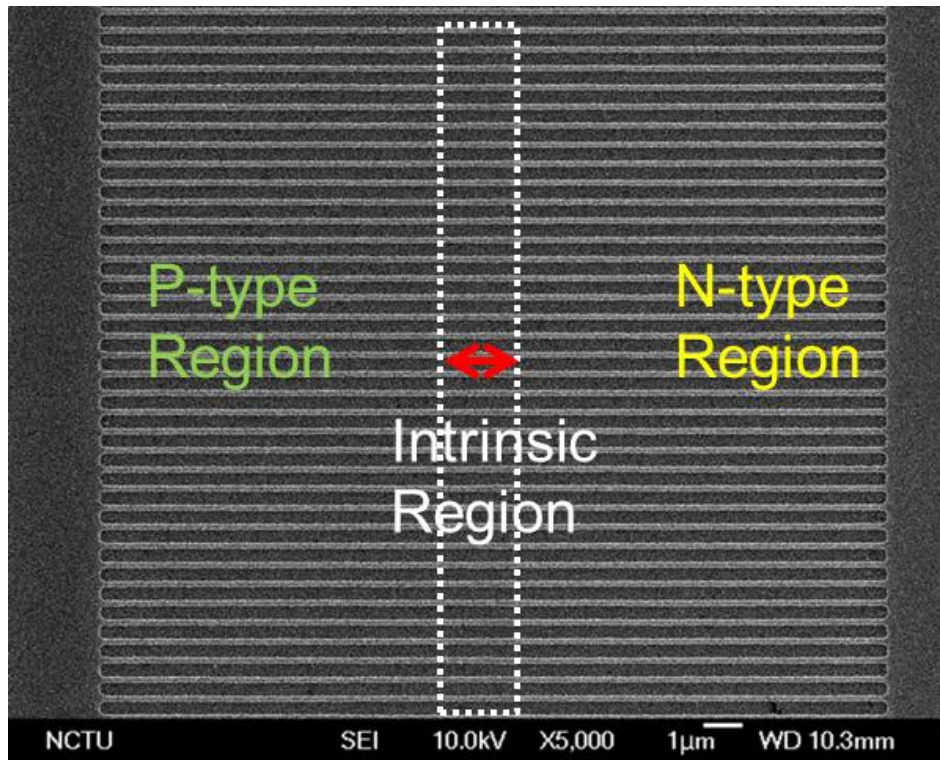


圖 2-3-2、矽奈米線 P-I-N 二極體 SEM 圖。

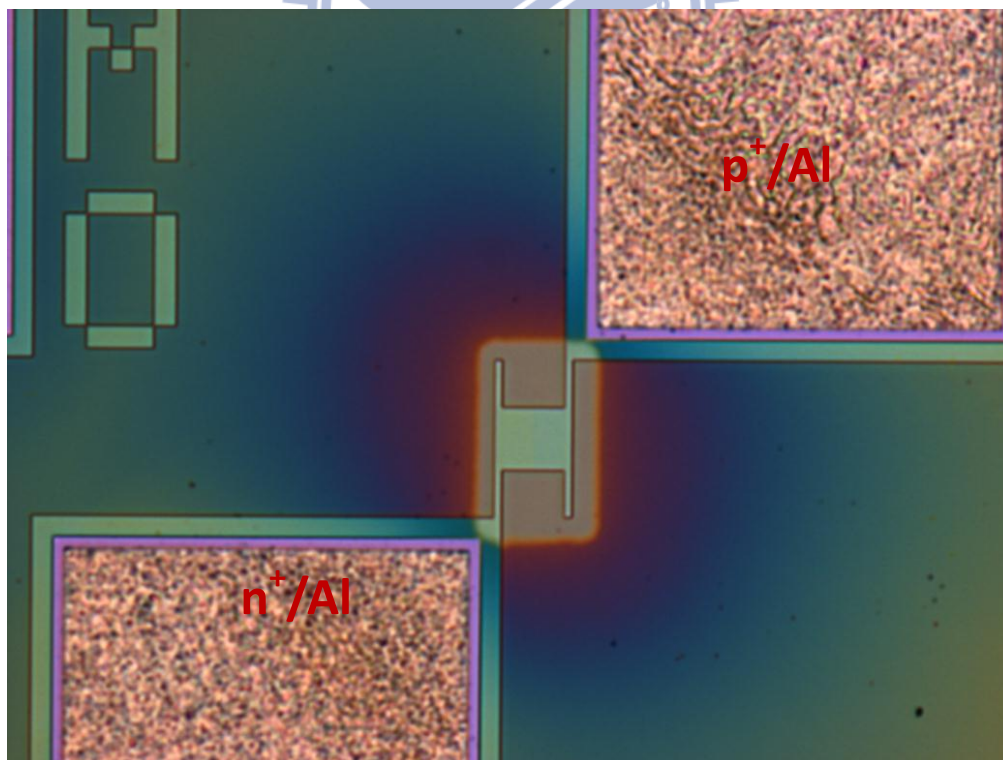


圖 2-3-3、矽微米線 P-I-N 二極體光學顯微鏡俯視圖。

圖 2-3-4、圖 2-3-5 為針對矽奈米線所拍攝的一千倍及兩萬五千倍穿透式電子顯微鏡圖。所拍攝的矽奈米線橫截面結果，驗證出所製作的多通道矽奈米線其底層為深埋氧化層(BOX)，矽奈米線元件外包覆了 100 奈米左右的 TEOS。圖 2-3-5 為所拍攝的矽奈米線橫截面結果，可以得知所製作的矽奈米線高度為 45 奈米、寬度為 110 奈米。圖 2-3-6 為矽奈米線的六十萬倍穿透式電子顯微鏡以及晶格繞射圖，由此可以清楚得知本實驗使用 SOI 所製作出的矽奈米線為單晶結構。圖 2-3-7 為單通道矽奈米線之穿透式電子顯微鏡圖，可以看出單通道矽奈米線高度為 45 奈米、寬度為 90 奈米，寬度略小於多通道矽奈米線，推測是使用電子束微影時，因電子散射(scattering)造成的鄰近效應(proximity effect)問題，使得曝光圖案互相影響，造成多通道元件的寬度大於單通道元件。

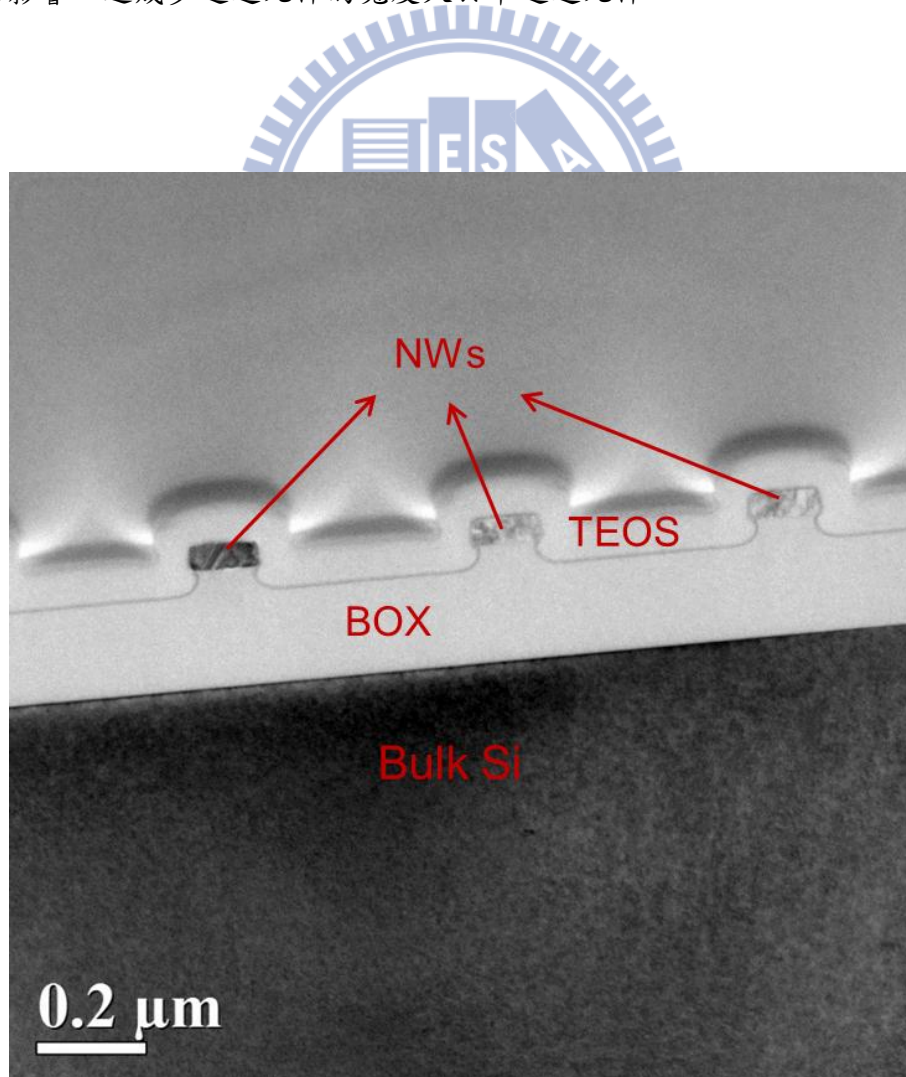


圖 2-3-4、多通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。

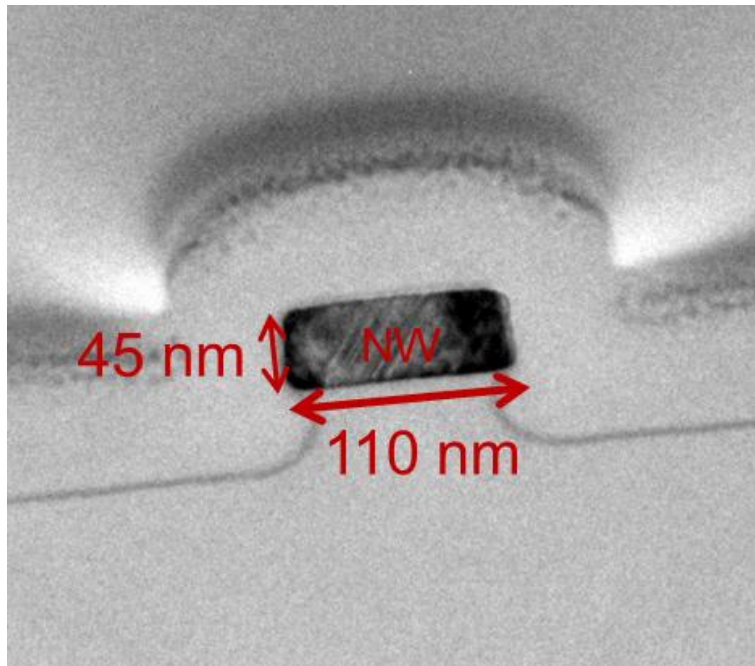


圖 2-3-5、多通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。

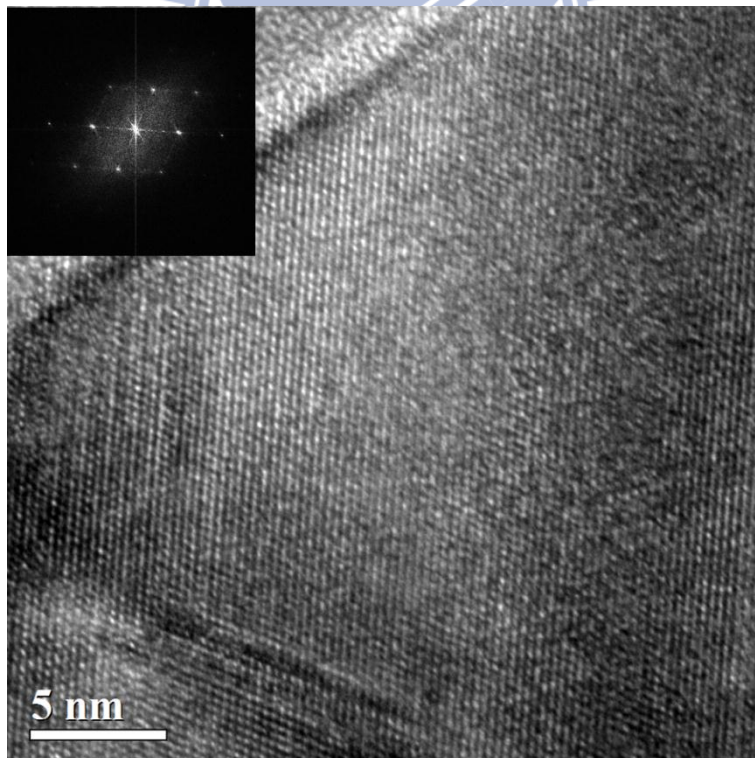


圖 2-3-6、矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 及晶格繞射圖。

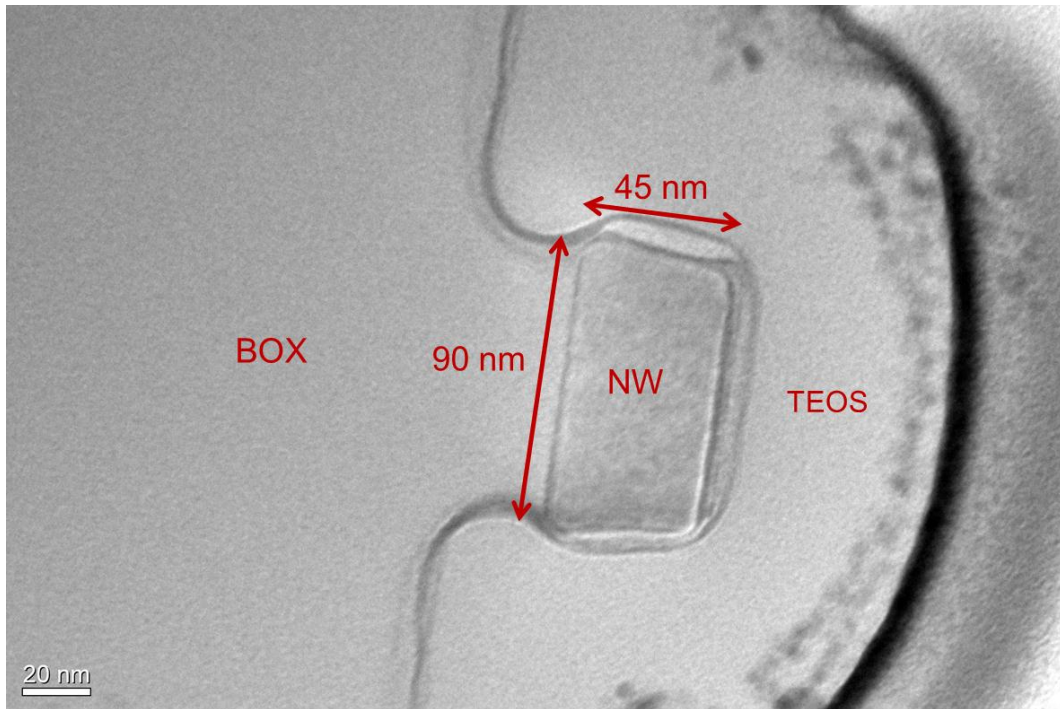


圖 2-3-7、單通道矽奈米線 P-I-N 二極體 TEM 圖。



2-4 表面修飾

2-4-1 表面修飾 APTES

(1) 初始清洗

將實驗須用晶片，沉浸於丙酮中，並且超音波震盪 5 分鐘，結束後再用去離子水沖洗之晶片潔淨。

(2) 表面處理

利用 UV Ozone 催化晶片表面 15 分鐘，使表面產生更多 Si-OH 鍵結。

(3) 沉積 APTES

以體積比 1 : 100 將 APTES 溶於酒精中，再將催化好晶片浸泡於溶液中沉積 10 分鐘。

(4) 清洗晶片

將晶片浸泡於去離子水中，並超音波震盪 3 分鐘，循環 3 次，以確保多餘 APTES 已被清洗乾淨，再以氮氣吹乾。

2-4-2 表面修飾金奈米粒子

(1) 表面修飾 APTES

將晶片表面以 2-4-1 節之方法修飾上 APTES

(2) 表面修飾金奈米粒子

將不同濃度的金奈米粒子，以滴管吸取適量溶液，滴在晶片表面，並確認晶片表面皆與溶液接觸，反應 1 小時。

(3) 清洗晶片

將晶片浸泡於去離子水中清洗乾淨，再以氮氣吹乾。

2-4-3 金奈米粒子銀染

(1) 表面修飾 APTES

將晶片表面以 2-4-1 節之方法修飾上 APTES。

(2) 表面修飾金奈米粒子

將晶片表面以 2-4-2 節之方法修飾上金奈米粒子。

(3) 金奈米粒子銀染

將銀染溶液與催化劑(Sigma-Aldrich, SE100)採一比一的比例混合，以滴管吸取適量溶液，滴在晶片表面，並確認晶片表面皆與溶液接觸，反應時間為 30 秒到八分鐘不等。

(4) 晶片清洗

將晶片浸泡於去離子水中清洗乾淨，再以氮氣吹乾。

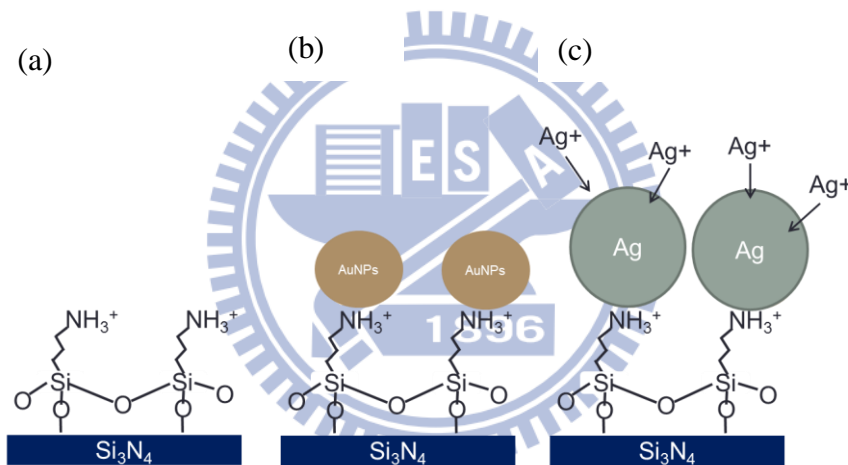


圖 2-4-1、修飾金奈米粒子及銀染流程圖(a)修飾 APTES (b)修飾金奈米粒子(c)金奈米粒子銀染。

2-4-4 表面修飾 biotin- streptavidin

(1) 表面修飾 APTES

將晶片表面以 2-3-1 節之方法修飾上 APTES

(2) 修飾 Biotin

將 NHS-Biotin 溶於 PBS 中，配置成濃度 1mg/ml 之 Biotin 溶液，以滴管吸取適量溶液，滴在晶片表面，並確認晶片表面皆與溶液接觸，反應 2 小時。

(3) 晶片清洗

將晶片以 PBS 溶液沖洗，再以氮氣吹乾。

(4) 修飾 streptavidin

將有接合螢光之 streptavidin 溶於 PBS 中，配成濃度 10 $\mu\text{g/ml}$ 之 streptavidin 溶液，再加入 1 % Tween20 至以配置好溶液中均勻混合，以滴管吸取適量溶液，滴在晶片表面，並確認晶片表面皆與溶液接觸，反應 1 小時。

(5) 清洗晶片

將 PBS 加入 1 % Tween 20，再以此容易清洗晶片，去除 streptavidin 之非專一性鍵結，再以氮氣吹乾。

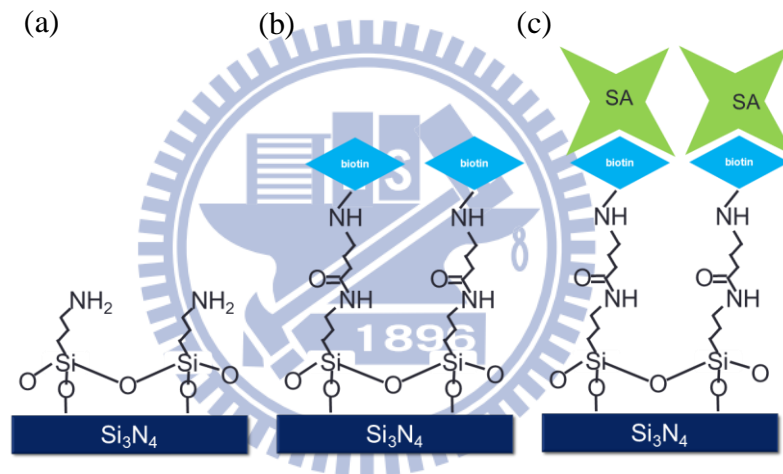


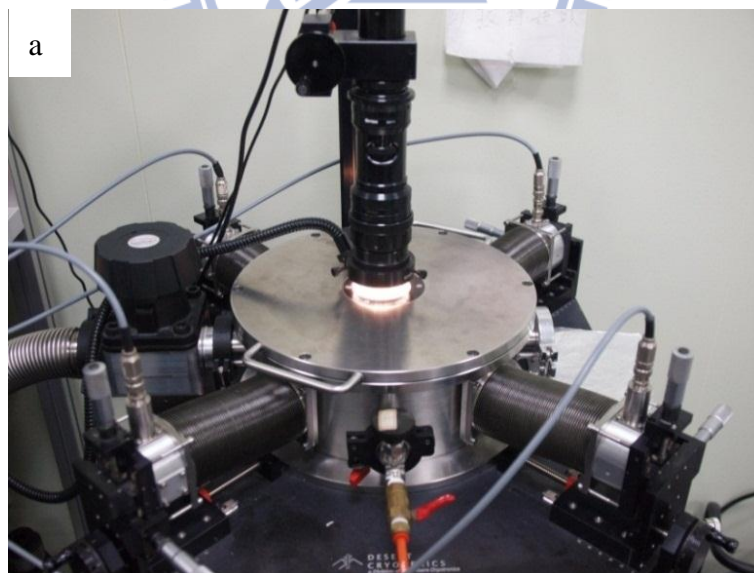
圖 2-4-2、修飾 biotin- streptavidin 流程圖(a)修飾 APTES (b)修飾 biotin (c)修飾 streptavidin。

2-5 量測系統

2-5-1 矽奈米線 P-I-N 二極體電性量測

本實驗電性量測主要以 Agilent 4156 半導體分析儀量測，軟體則為 ICS 操作系統，使用 GPIB 為連接兩硬軟體的溝通介面。在光源的部分使用顯微鏡光源 (microscope light source)，在蓋上上蓋的情形使用光強度計量測之後，得到顯微鏡光源的強度為 38.8 mW/cm^2 。量測光電流時，先將晶片固定於預先 probe station 的底座，再蓋上上蓋，將光源對準上蓋的玻璃孔，如圖 2-5-1(a)。量測暗電流時，使用鋁箔紙將玻璃孔遮蔽，如圖 2-5-1(b)。使用 Agilent 4156 進行量測時，與元件接觸的兩點探針分別為 V_D 及接地，如圖 2-5-1(c)。

我們量測的項目包括矽奈米線 P-I-N 二極體的 I-V 曲線、接觸電阻、離子佈置後 P 型區和 N 型區的電阻率。在修飾上 APTES、金奈米粒子與之後的銀染放大後都會分別做電性之量測。



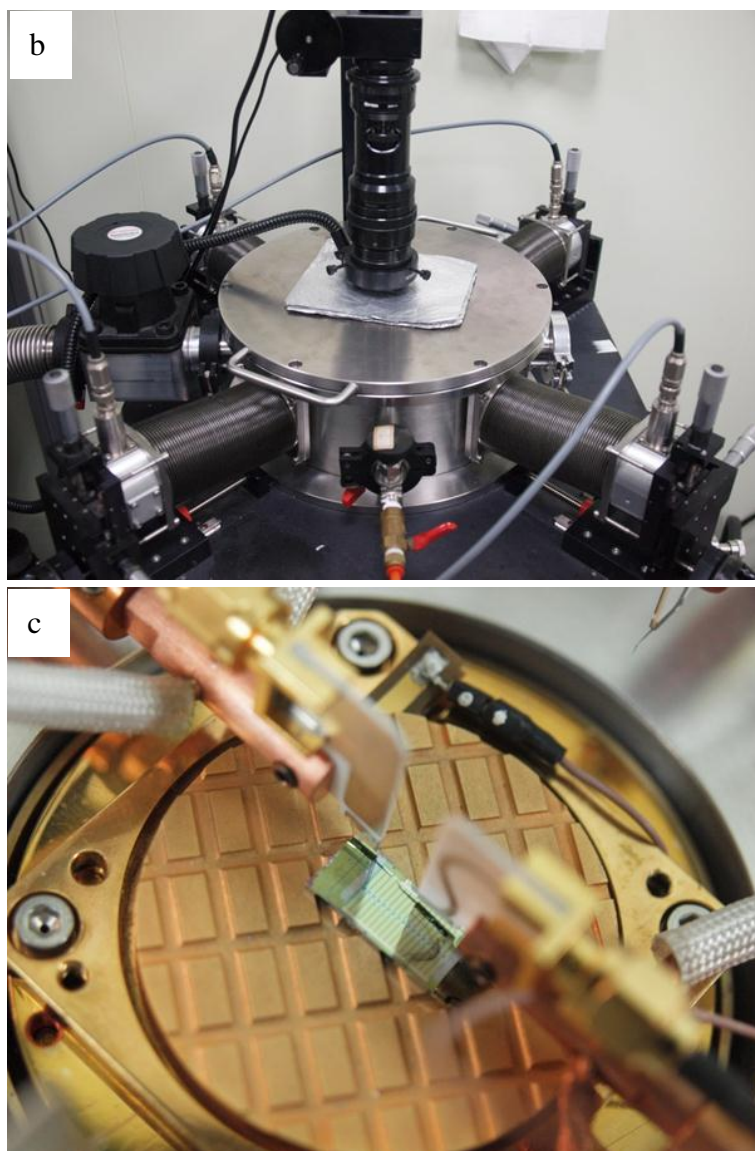


圖 2-5-1、量測(a)照光電流(b)暗電流實際架設圖(c)Probe station 內元件下針量測圖。

2-5-2 照射 AM 1.5G 標準太陽光源之元件電性量測

由於太陽能電池的輸出效能與其光照射有密切關係，因此在實驗室中量測時其太陽光源 (solar simulator) 之規範就顯得相當重要。為了更進一步了解實驗所製作出元件的光電性質，我們使用一般測量太陽能電池效率的 AM1.5G 標準光譜照射實驗所製作出之元件。AM1.5G 為太陽光以 45 度入射於地表之平均照度，在溫度 25°C 下的照光強度約為 100 mW/cm²。

本實驗所使用的 AM1.5G 太陽光源有兩種，分別為交大應化系刁維光教授實

驗室的 SAN-EI ELECTRIC XES-40S 以及 NDL 謝嘉民研究員實驗室的 Newport Oriel Sol3A，兩台太陽光源皆為 Class AAA 等級。在使用 XES-40S 光源量測時，先以打線機將晶片上之集極跟源極金屬導線與 PCB 電路板上導線連接，再接上鱷魚夾至量測機台，使用 Oriel Sol3A 光源量測時，則直接以探針接觸晶片之金屬電極進行量測。電性量測機台皆使用 Keithley 2400 電源電表，軟體為 Labview，GPIB 為連接兩硬軟體的溝通介面。



第三章

實驗結果與討論

3-1 矽奈米線 P-I-N 二極體電性

3-1-1 元件接觸電阻

接觸電阻是指在矽奈米元件在金屬和重參雜矽之間的接觸面之間的電阻，在半導體製程中，當沈積完金屬後，金屬和矽的接面存在著許多斷鍵，導致接觸電阻增加。在矽奈米線 P-I-N 二極體元件中，由於光電流的值不是很大，所以我們要設法降低接觸電阻對元件的影響。降低接觸電阻的做法為經過氫氣燒結 (H₂-Sinter) 處理後，由於氫原子可以擴散至接面處，修補斷鍵，因此可以降低接觸電阻。

量測接觸電阻的測試結構為 Kelvin probe，其元件結構示意圖和光學顯微鏡俯視圖如圖 3-1-1 及圖 3-1-2，我們設計一個接觸孔與矽奈米線 P-I-N 二極體元件接觸孔大小相同的測試結構，在重參雜矽與金屬兩端點施加電流，另外兩端點量測電壓，須注意量測到的電壓電流圖是否如電阻一樣為直線，然後將量測到的電壓值除以電流值就是元件的接觸電阻。由於我們的元件中有 P 型矽與 N 型矽。因此我們也設計了兩種 Kelvin probe 並且量測在氫氣燒結前後的差異，我們將量測結果做成圖 3-1-3 及圖 3-1-4，並且可以得到如表 3-1-1 的結果，氫氣燒結處理後的 P 型矽與金屬接觸電阻下降為 7.5 歐姆，N 型矽與金屬接觸電阻下降為 56.4 歐姆。

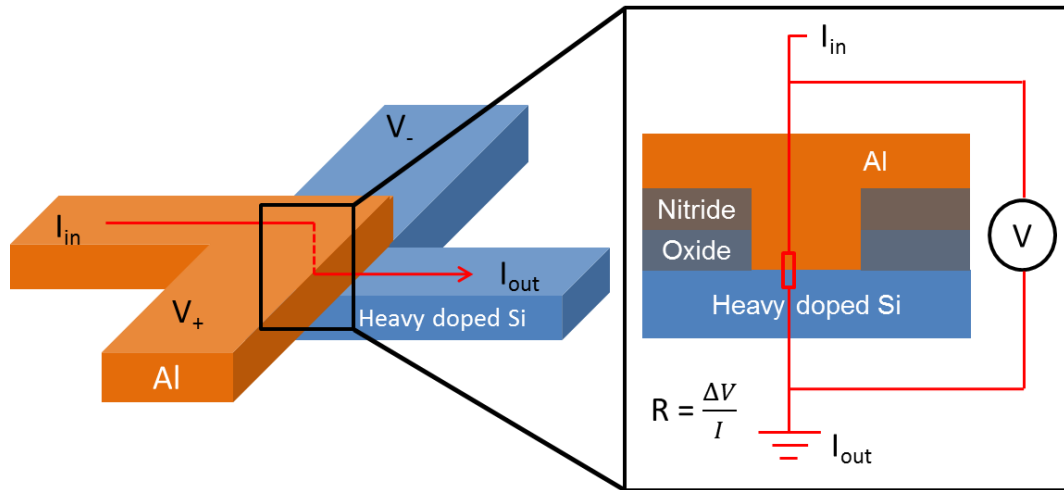


圖 3-1-1、Kelvin probe 元件結構示意圖。

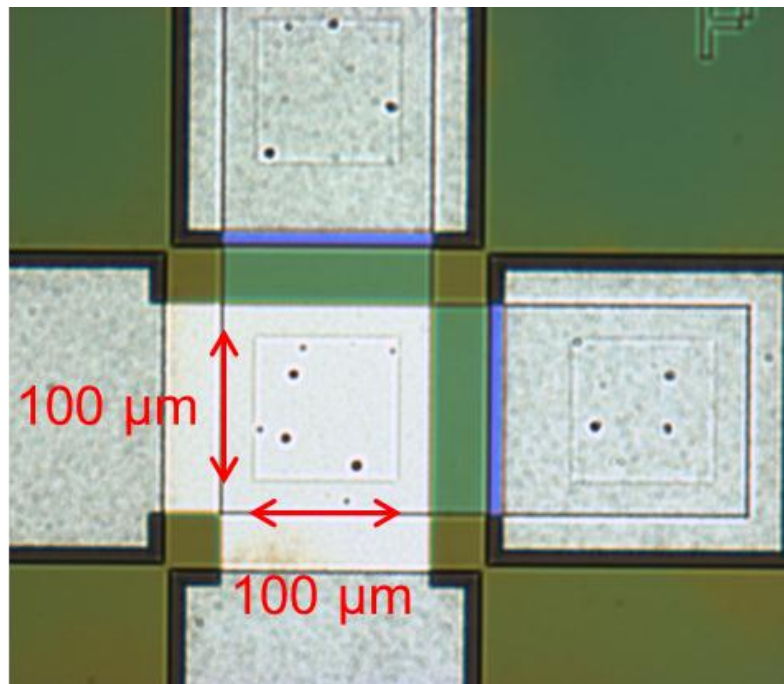


圖 3-1-2、Kelvin probe 光學顯微鏡俯視圖。

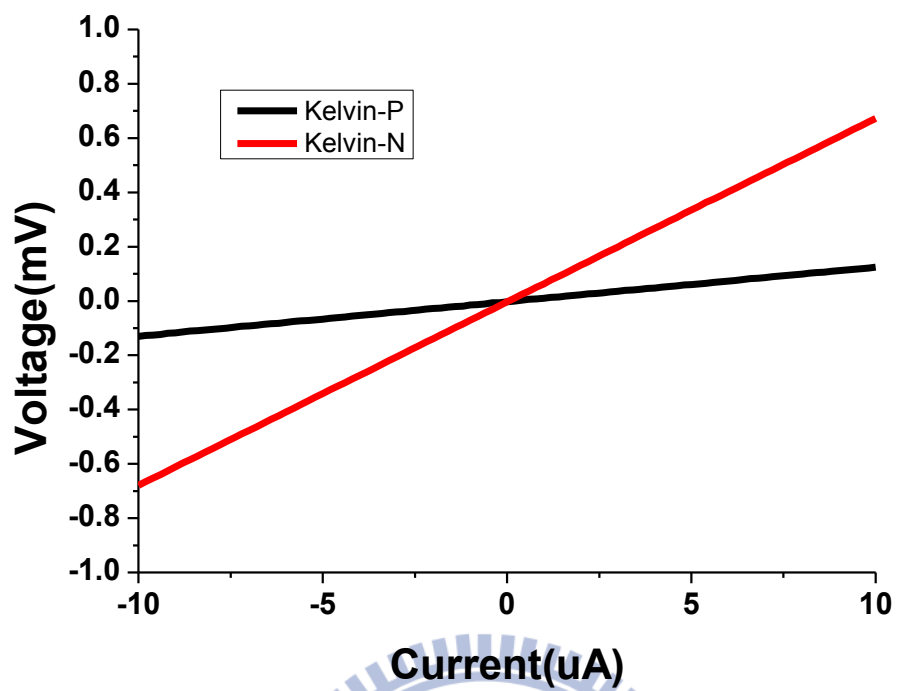


圖 3-1-3、Kelvin probe 電壓電流圖。

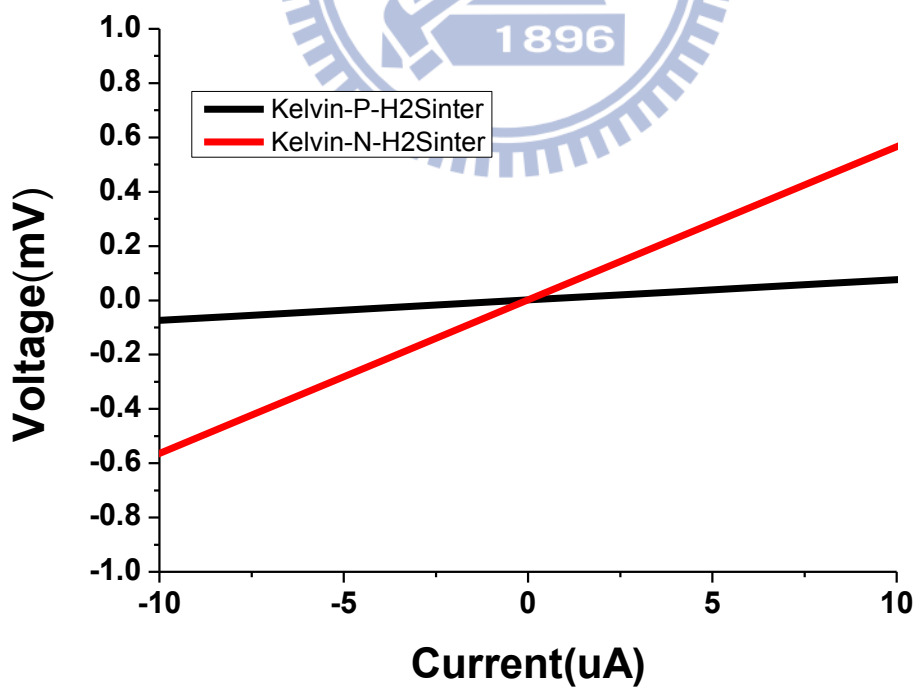


圖 3-1-4、氫氣燒結後的 Kelvin probe 電壓電流圖。

表 3-1-1、氫氣燒結前後之元件接觸電阻

Contact Resistance	P/Metal	N/Metal
Before H ₂ Sintering	13Ω	68.1Ω
After H ₂ Sintering	7.5Ω	56.4Ω

3-1-2 元件佈值後電阻率

電阻率(Resistivity)是傳導性材料之重要特性之一，為了量測電阻率，在我們所設計元件結構中，有一測試結構為四點探針測式結構(Four-point probe)，結構示意圖及量測方式如圖 3-1-5，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，如圖，就可以計算出長度為 2.5 微米的奈米線電阻值。

根據電阻的公式

$$R = \rho L / tW \quad (3.1.1)$$

帶入已知的元件參數 L=2.5 微米，W=110 奈米，t=45 奈米還有量測到的電阻值。我們可以求出 P 型區與 N 型區的電阻率，如表 3-1-2。

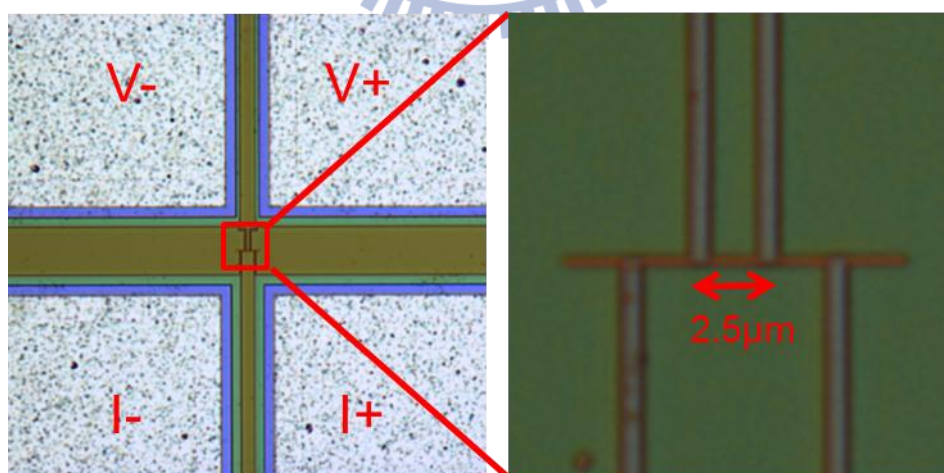


圖 3-1-5、四點探針結構及量測方式示意圖。

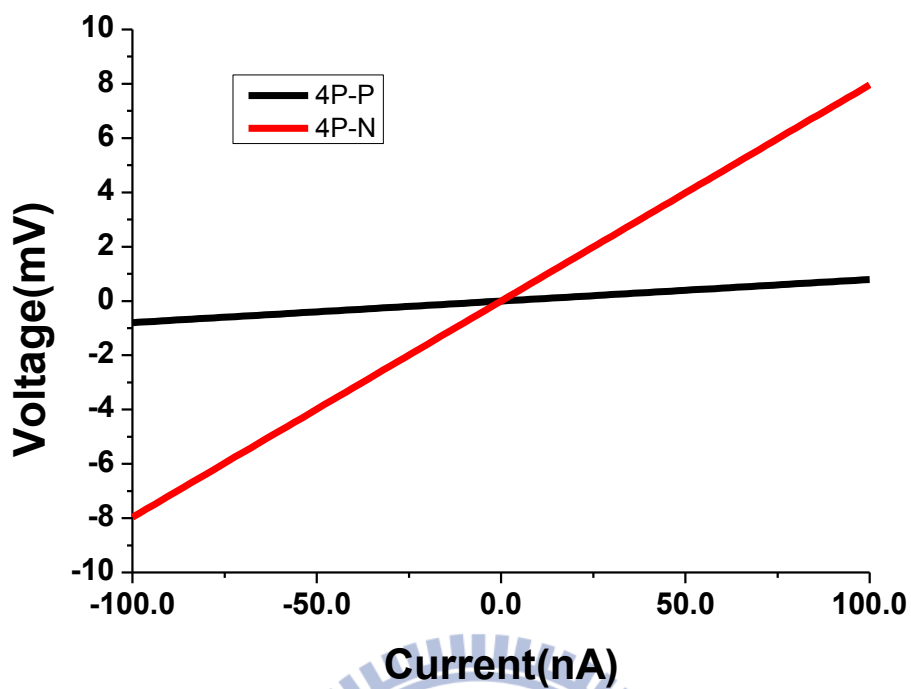


圖 3-1-6、四點探針電壓電流圖。

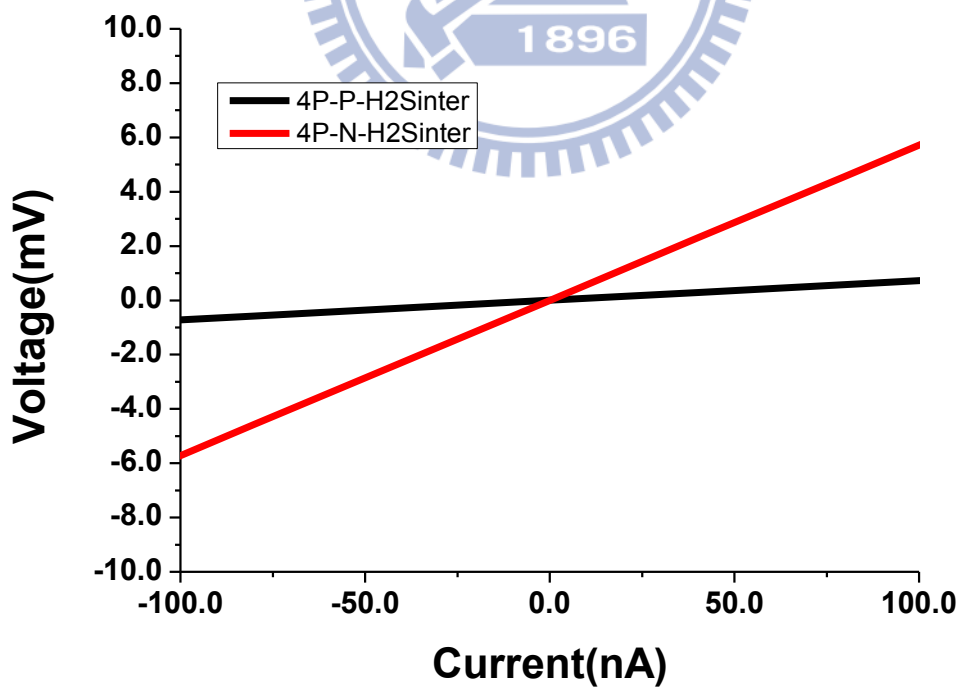


圖 3-1-7、氫氣燒結後的四點探針電壓電流圖。

表 3-1-2、氫氣燒結前後之元件電阻率。

Resistivity	P Region	N region
Before H ₂ Sintering	1.56*10 ⁻³ (Ω-cm)	1.58*10 ⁻² (Ω-cm)
After H ₂ Sintering	1.43*10 ⁻³ (Ω-cm)	1.13*10 ⁻² (Ω-cm)

從表 3-1-1 及表 3-1-2 中，我們發現計算出的接觸電阻和電阻率，P 型區皆略高於 N 型區，這與一般元件物理上，電子遷移率大於電洞遷移率的認知有所不同。我們推測這是在 N 型離子佈值時，深度的控制不如我們的預期，導致在退火後 N 型區的表面離子濃度小於 P 型區，因而得到此種量測結果。

3-1-3 P-I-N 二極體元件亮暗電流電壓曲線

在 P-I-N 二極體元件完成後，我們使用 ICS 程式與 Agilent 4156 進行各種本質區長度的元件的亮暗電流量測，所得到的結果為圖 3-1-8 及圖 3-1-9。

從圖 3-1-7，不同本質區長度的元件照光電流電壓曲線中，我們可以看出隨著本質區長度的增加，元件在偏壓為零處的光電流也隨之上升。從圖 3-1-9，不同本質區長度的元件暗電流電壓曲線中，我們可以看出元件在偏壓為零處的暗電流不隨著本質區長度增加而改變，與理想的二極體曲線相同，維持在一個接近零的數值。綜合以上兩點結果，我們決定選用本質層長度為 1 微米的元件作為我們接下來量測所使用元件。

我們單獨觀察本質層長度為 1 微米元件的亮暗電流，如圖 3-1-10，可以發現在零偏壓，也就是我們之後所設定的工作點處。元件的開關比(on/off ratio)可達到 10³ 到 10⁴，對於我們之後要拿來作為生物感應器的使用是非常合適的。

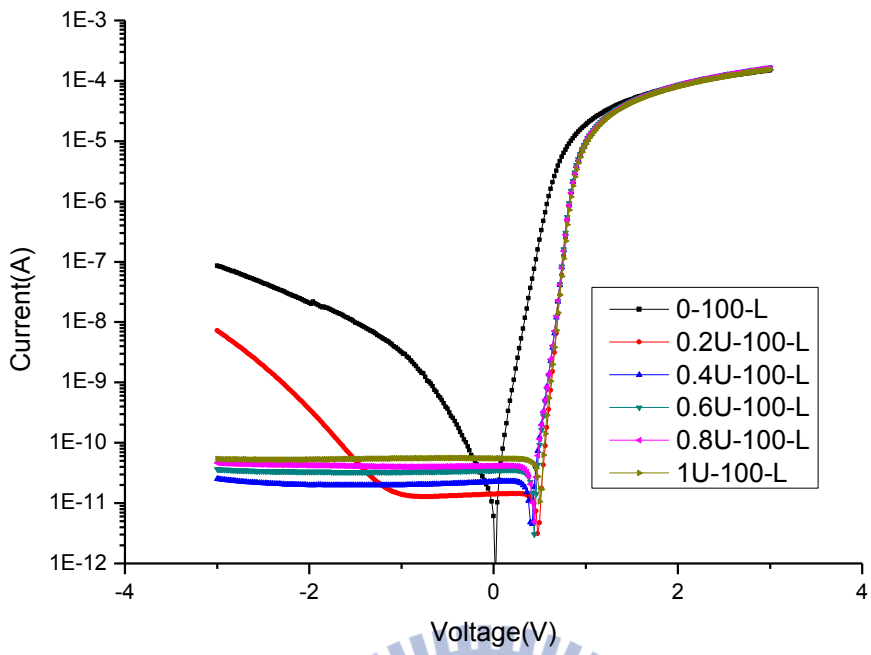


圖 3-1-8、元件照光電流電壓圖，本質層從 0 到 1 微米。

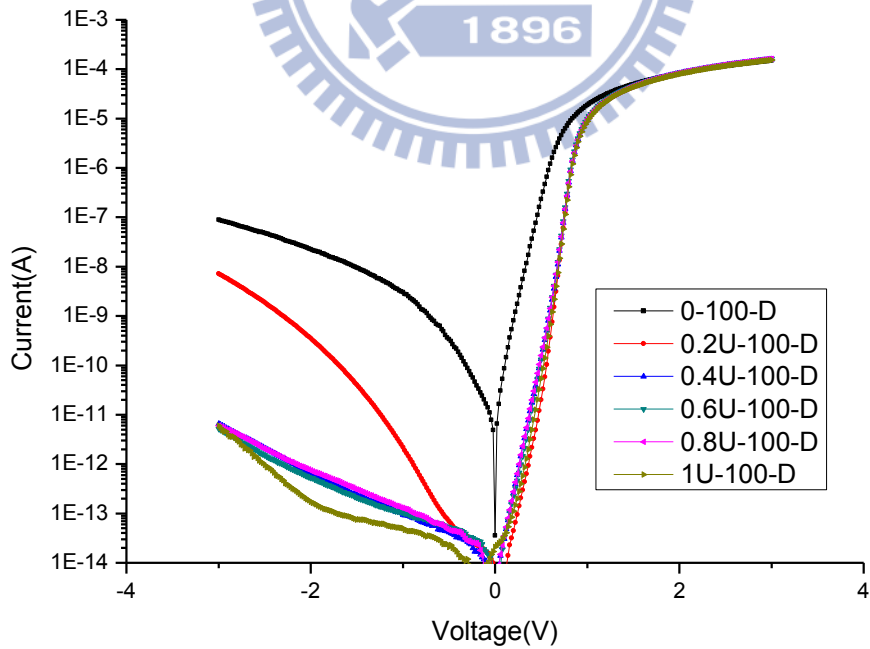


圖 3-1-9、元件暗電流電壓圖，本質層從 0 到 1 微米。

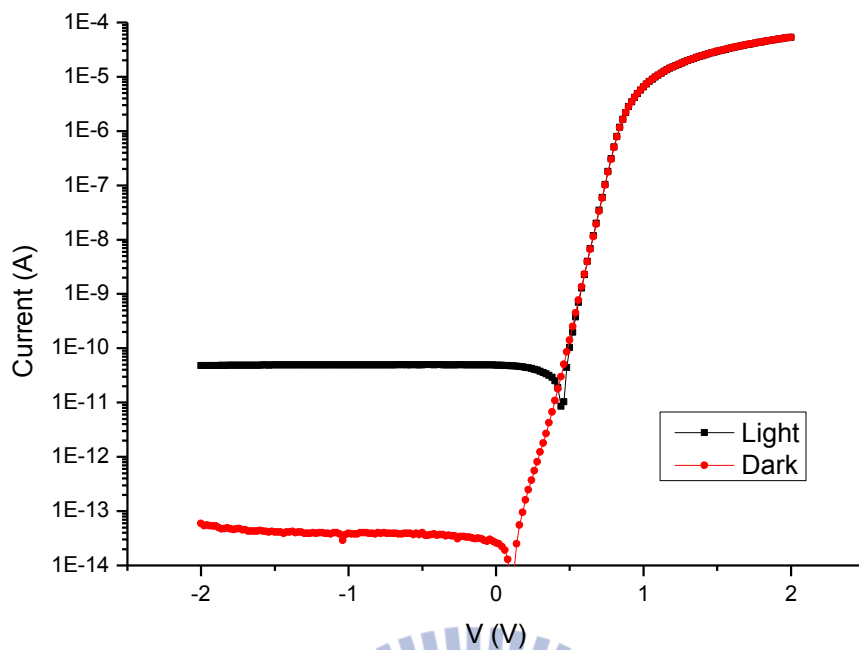


圖 3-1-10、元件亮暗電流電壓圖，本質層長度為 1 微米。

3-1-4 P-I-N 二極體元件太陽能電池特性

為了更加了解我們所製作出的元件特性，我們將量測到的電流值除上矽奈米線和矽微米線的本質層受光面積，得到元件規一化(Normalize)後的電流密度，在以此電流密度對電壓作圖，如圖 3-1-11。規一化的目的是為了表達單位受光面積的電流，可以客觀的比較出元件優劣。由此圖形我們可以得知 P-I-N 二極體元件的太陽能電池特性，我們將其歸納為表 3-1-3。分析圖 3-1-11 和表 3-1-3 後，得到 100 根多通道矽奈米線元件的電流密度和發電效率優於矽微米線元件之結果，我們認為原因是矽奈米線具有很大的表面體積比，且相對於矽微米線只有元件上層平面可以吸收光能，矽奈米線的側邊還有高約 45 奈米的空間可以吸收光能，我們可以推論之後應用在生物感測上矽奈米線元件也會比矽微米線敏感。

對於 P-I-N 二極體元件而言，本質層長度應有一最佳值範圍，此長度與載子的擴散係數與存活時間(carrier lifetime)相關，但載子的存活時間並不為一個定值。因此我們量測位於測試結構上，本質層長度為一至二微米的 P-I-N 二極體元

件，並與之前量測的結果合併做出不同通道數元件之光電流密度對本質層長度圖，如圖 3-1-12。由此圖可觀察出在本質層長度小於一微米之前，電流隨著本質層長度穩定上升，但在本質層長度一至二微米的區間範圍，電流的成長較為趨緩，但似乎未達其最佳值，在未來的實驗中我們將設計更長的本質層，希望能找出最佳的本質層長度範圍。另外值得注意的是在圖 3-1-11 及圖 3-1-12 中，矽奈米線元件隨著通道數的增加，單位面積電流密度也隨之上升，此種原因我們希望未來能加以深入探討。

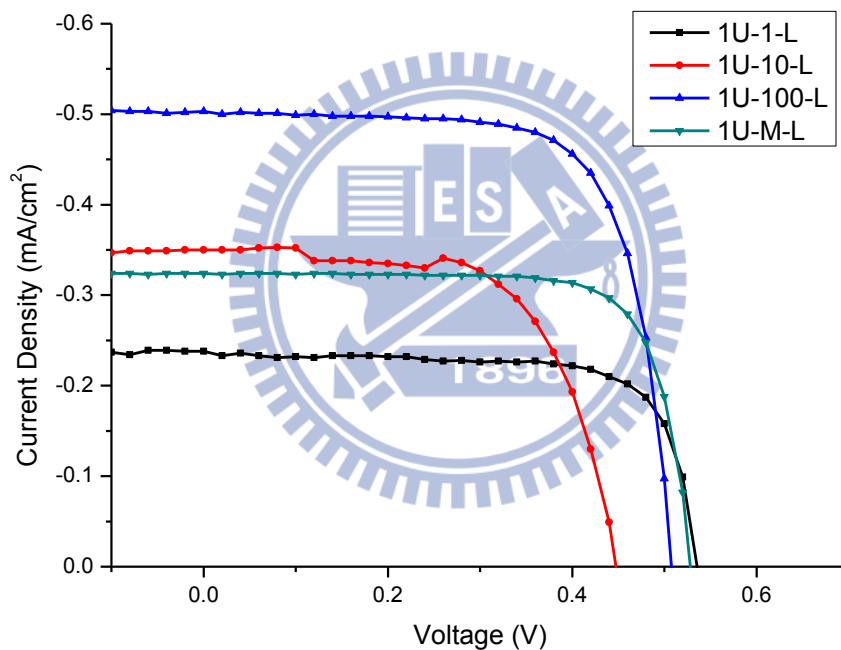


圖 3-1-11、歸一化後元件的電流密度對電壓圖。

表 3-1-3、P-I-N 二極體元件的太陽能電池特性。

	1 NW Diode	10 NW Diode	100 NW Diode	MW Diode
$V_{oc}(V)$	0.53	0.45	0.51	0.53
$J_{sc}(mA/cm^2)$	0.24	0.35	0.50	0.32
$P_{max}(mW/cm^2)$	0.09	0.10	0.18	2.90
Fill Factor	0.73	0.64	0.72	0.76
Efficiency(*)	0.24%	0.26%	0.47%	0.34%

(*)Light Source Power Intensity = 38.8 mW/cm^2

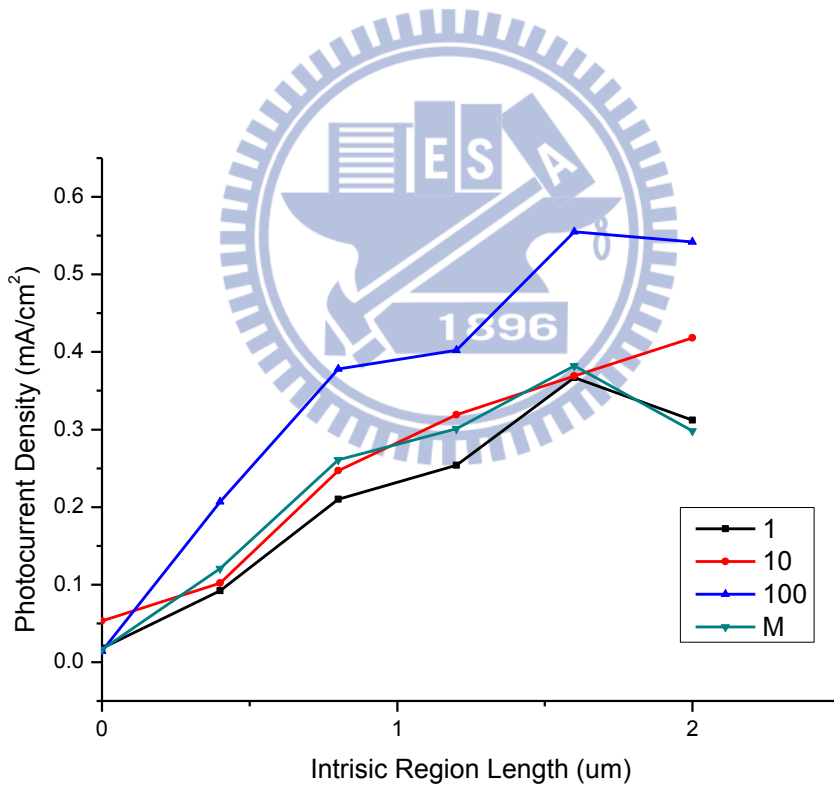


圖 3-1-12、不同通道數元件之光電流密度對本質層長度圖，本質層長度間格為 0.4 微米。

接下來我們將元件照射 AM 1.5G 光源，再經由 Keithley 2400 電源電表量測，由於 Keithley 2400 機台量測極限為 10 pA，所以對於我們所製作出的單根及十根奈米線元件而言，由於電流值太小而無法量得正確的數值。因此我們只取 100 根多通道矽奈米線及矽微米線元件的參數，另外考慮我們將來可能有即時量測的需求，需要在元件上架設微流道，因此我們另外比較打線前後的元件在電性上的差異，在經過電流規一化後，我們做出電流密度對電壓圖，如圖 3-1-13。

由圖 3-1-13 可得到在 AM 1.5G 標準光源照射下，多通道矽奈米線元件的電流密度和發電效率都仍然優於矽微米線元件的結果。另外由於在從金屬電極打線連接至 PCB 板後會造成接觸電阻的增加，而接觸電阻相當於元件的串聯電阻，串聯電阻會使得短路電流(I_{sc})下降，我們在圖 3-1-13 中也看出，不管是矽奈米線元件或矽微米線元件，在打線後電極都有顯著的下降。如矽奈米線的短路電流密度由 4.25 mA/cm^2 下降至 3.48 mA/cm^2 。

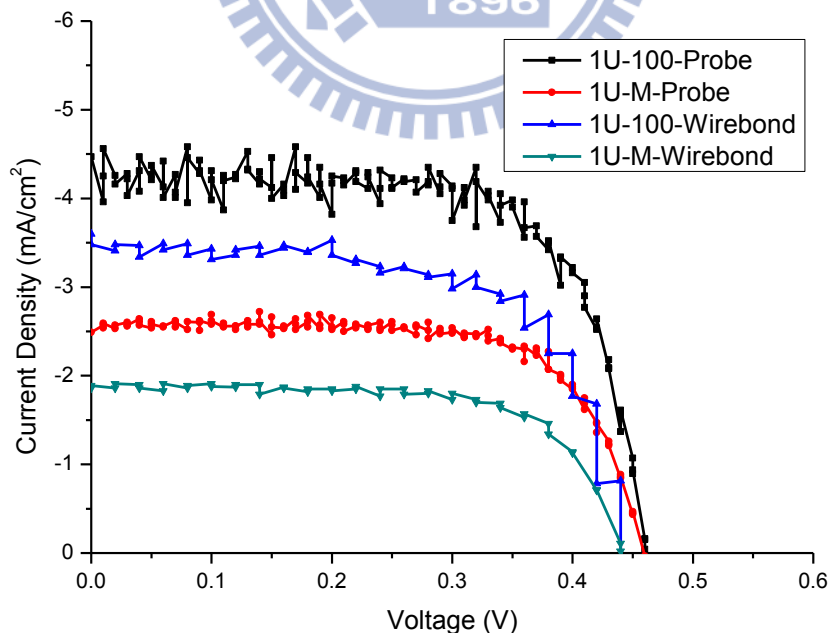


圖 3-1-13、照射 AM1.5G 光源之元件之電流密度對電壓圖。

在參考 2010 年加州理工學院的 Heath 團隊所發表在 Nano Letters 的矽奈米線陣列光電元件論文[24]中的比較表後，整理出我們所製作的矽奈米線光電元件特性與其它文獻比較表，如表 3-1-4。發現出我們所製作元件在使用 AM 1.5G 太陽光源照射下的填充因子(Fill Factor)有 0.73，優於其他團隊之元件，可見我們所製作的元件在接觸電阻及漏電流上都有良好的控制。

表 3-1-4、矽奈米線光電元件特性與其它文獻比較表。

Sample	I_{sc} (pA)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Fill Factor	References
Nanowire Array	26	2.6	0.37	0.55	[24]
Axial Schottky		5.0	0.19	0.40	[25]
Axial p-n	3.5		0.12		[10]
Axial p-i-n, i=2 μm	14.0		0.24		[10]
Axial p-i-n, i=4 μm	31.1	3.5	0.29	0.51	[10]
Radial p-n		4.28	0.29	0.33	[26]
Radial p-i-n	503	23.9	0.26	0.55	[7]
Our NW Device(*1)	55.3	0.50	0.51	0.72	
Our NW Device(*2)	383	3.48	0.45	0.67	
Our NW Device(*3)	467	4.25	0.46	0.73	

(*1)Light Source Power Intensity = 38.8 mW/cm².

(*2)Use AM1.5G Light Source to sense with wire bonding.

(*3)Use AM1.5G Light Source to sense with probe.

3-2 表面修飾不同濃度金奈米粒子並銀染

3-2-1 稀釋金奈米粒子

由於我們希望矽奈米線元件能偵測到不同濃度的分子，所以在生物感測所使用的 APTES-AuNPs 系統中，需要稀釋金奈米粒子已達到濃度的改變。我們把實驗室所合成出的金奈米粒子，以 PBS 稀釋為 10 倍、100 倍及 1000 倍後，再使用 UV/VIS 吸收光譜儀掃描溶液在各波長的吸收峰值，如圖 3-1-11。由於金奈米粒子的吸收峰值再 520 奈米，因此我們可以帶入公式以計算濃度。

$$A = \epsilon bc \quad (3.2.1)$$

其中 A 為吸收值，可由量測得知， ϵ 為莫耳吸收率，對金奈米粒子而言， $\epsilon_{520\text{nm}} = 2.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，b 為光徑值 1cm，c 則是莫耳濃度。

在求解後我們得到了如表 3-2-1 的濃度結果

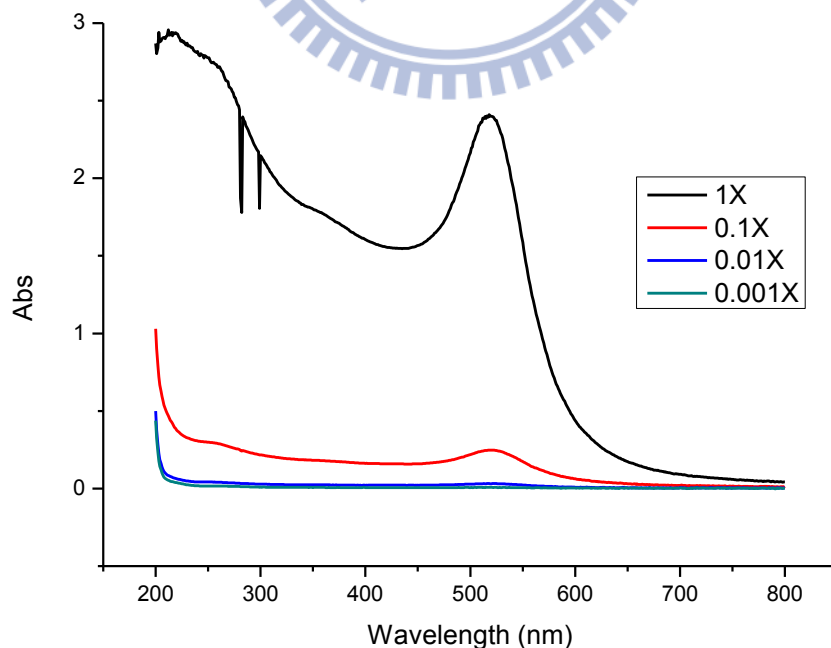


圖 3-2-1、稀釋金奈米粒子後的吸收光譜。

表 3-2-1、稀釋金奈米粒子後的濃度表

AuNPs	Abs	Concentration
1X	2.4007	10 nM
0.1X	0.2479	1.03 nM
0.01X	0.0308	128 pM
0.001X	0.0071	29.6 pM

3-2-2 銀染放大金奈米粒子之 SEM 圖

在經過如 2-4-2 節修飾金奈米粒子及 2-4-3 節的銀染後，我們拍攝了不同濃度的金奈米粒子修飾在矽奈米線元件上之掃描式電子顯微鏡圖，在經由軟體分析沉積之後單位面積上金奈米粒子個數，整理出沉積不同濃度金奈米粒子的表面分布表，如表 3-2-2。

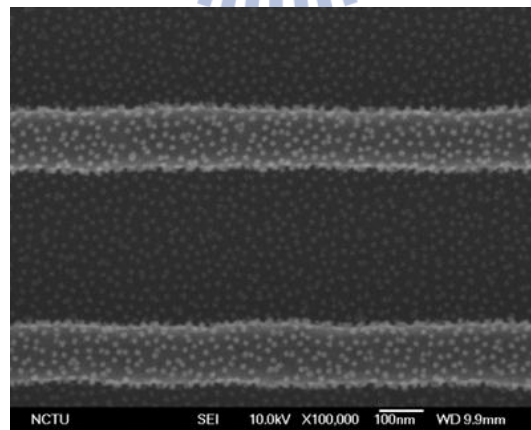


圖 3-2-2、沉積 10 nM 金奈米粒子之 SEM 圖。

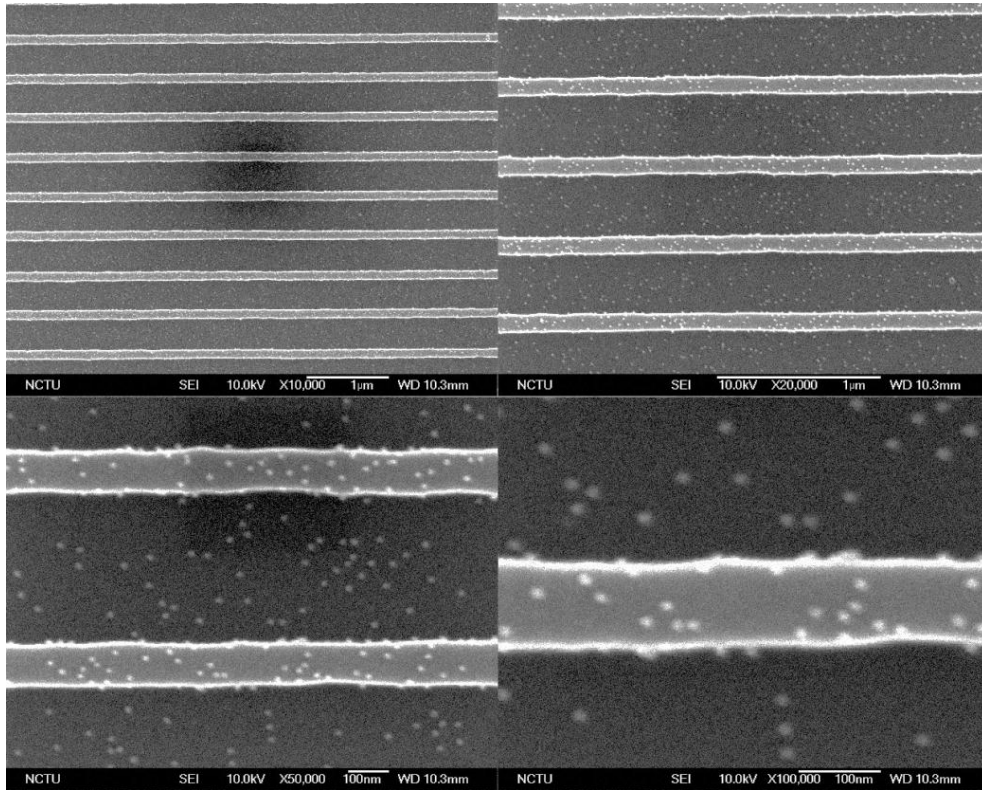


圖 3-2-3、沉積 1.03 nM 金奈米粒子之 SEM 圖。

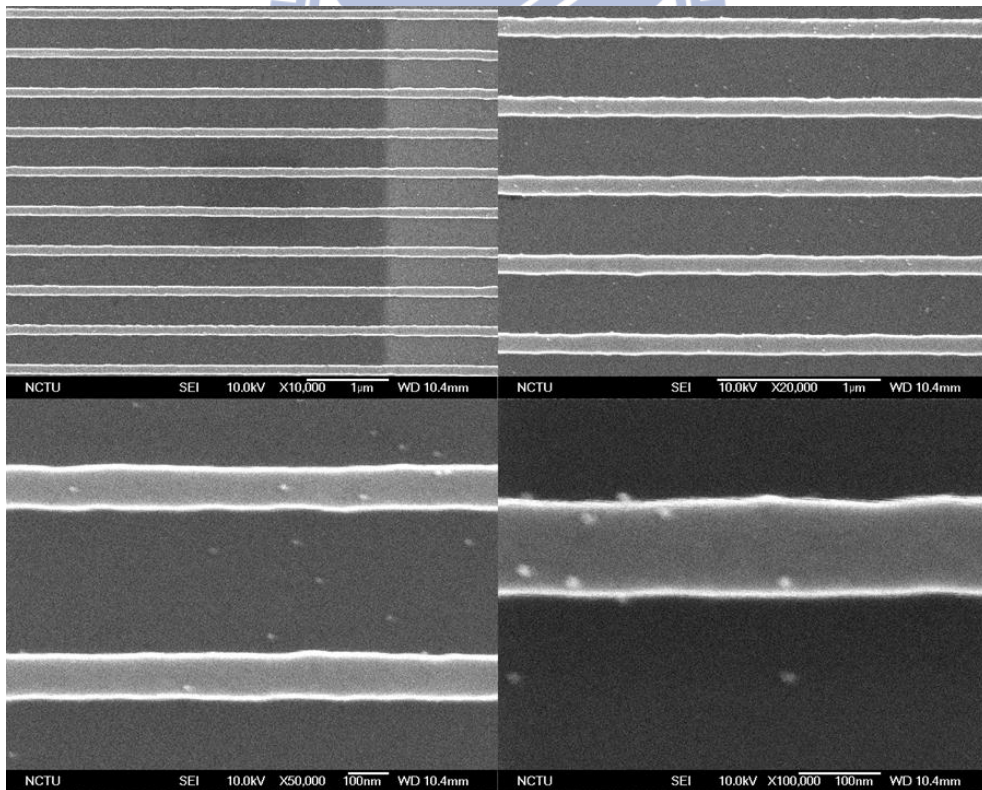


圖 3-2-4、沉積 128 pM 金奈米粒子之 SEM 圖。

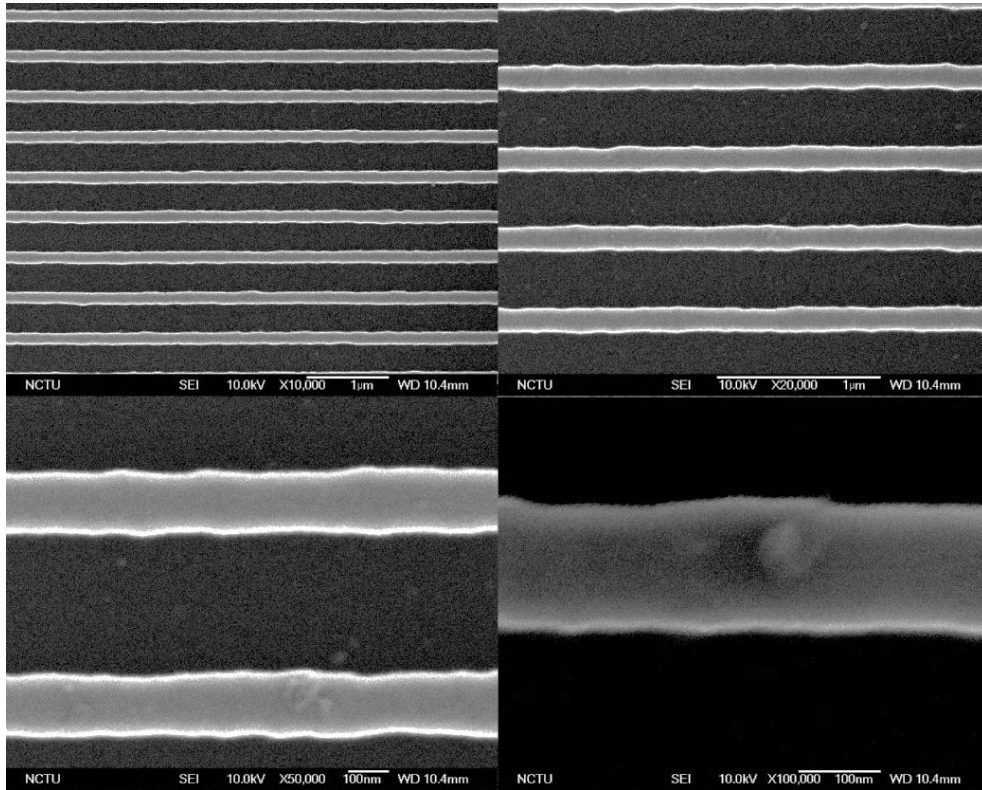


圖 3-2-5、沉積 29.6 pM 金奈米粒子之 SEM 圖。

表 3-2-2、沉積不同濃度金奈米粒子的表面分布表

AuNPs Concentration	Particles After Deposition(#/cm ²)
10 nM	1.23×10^{11}
1.03 nM	2.68×10^{10}
128 pM	2.69×10^9
29.6 pM	4.4×10^8

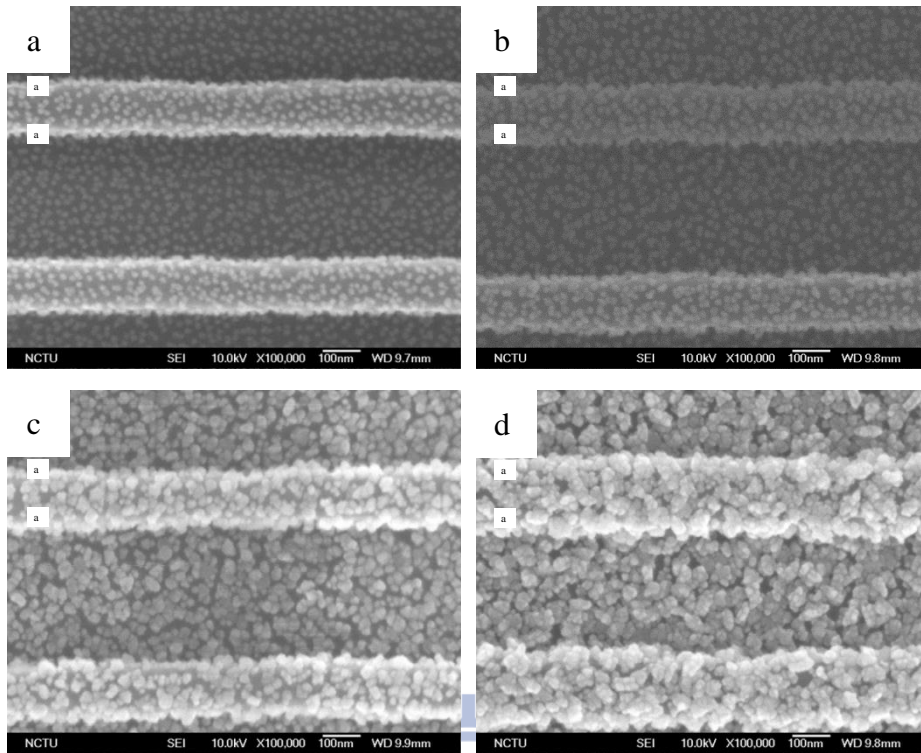


圖 3-2-6、沉積 10 nM 金奈米粒子後銀染(a)30 秒(b)1 分(c)2 分(d)4 分之 SEM

圖。

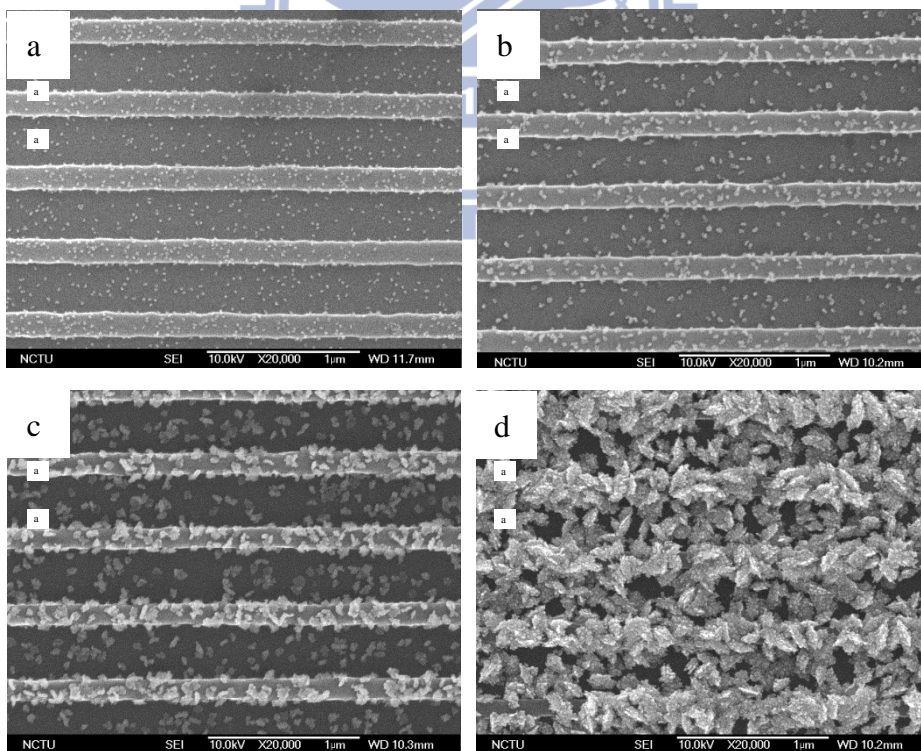


圖 3-2-7、沉積 1.03 nM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM

圖。

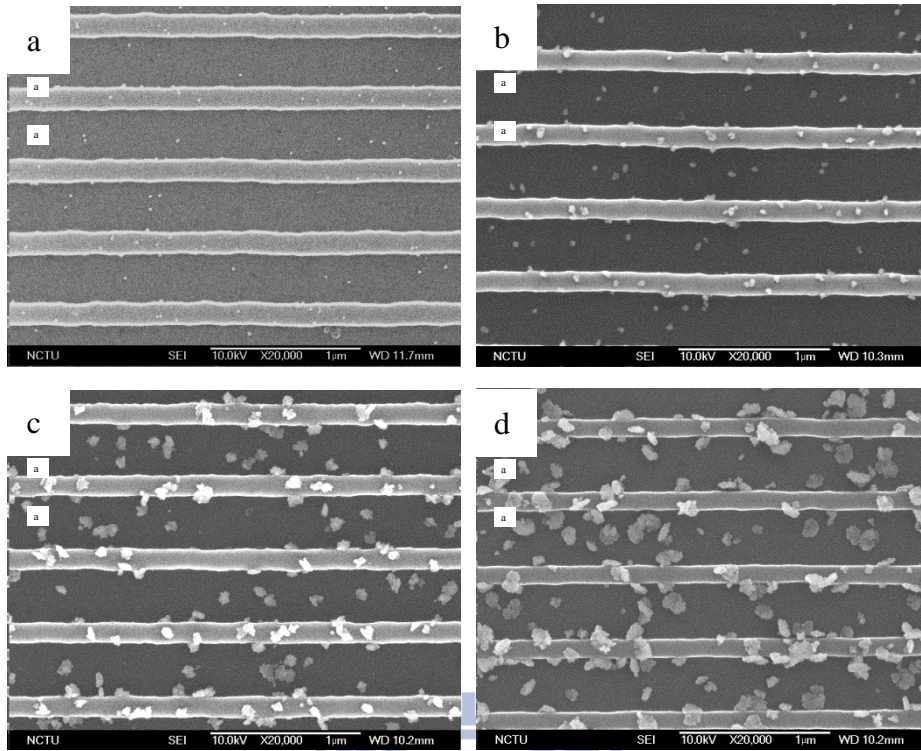


圖 3-2-8、沉積 128 pM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM 圖。

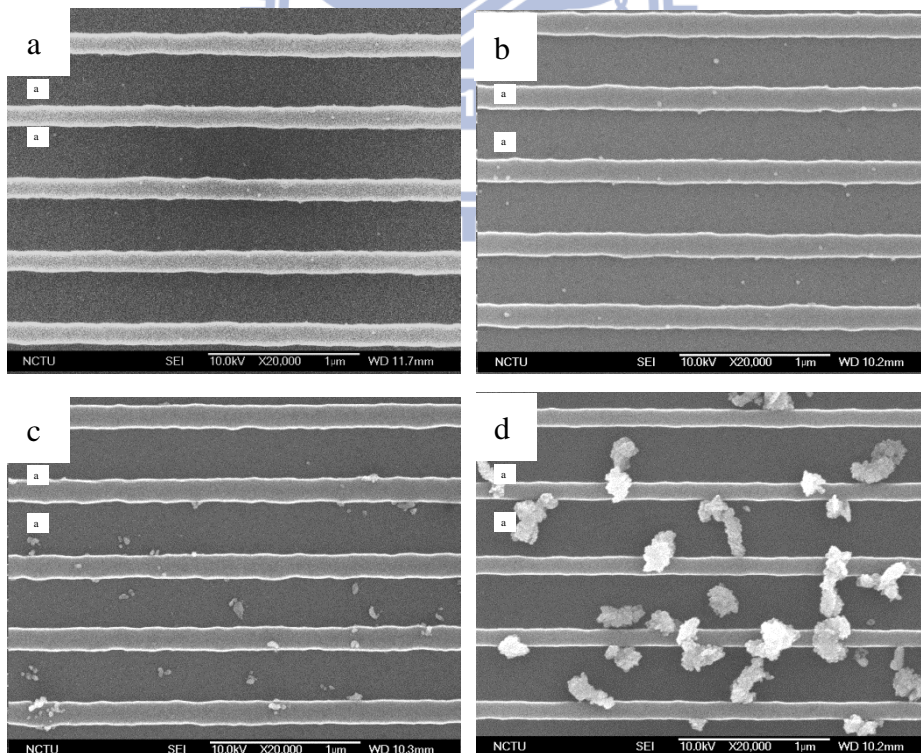


圖 3-2-9、沉積 29.6 pM 金奈米粒子後銀染(a)1 分 (b)2 分(c)4 分(d)8 分後之 SEM 圖。

3-3 金奈米粒子銀染後之電流量測與分析

在進行完 P-I-N 二極體元件表面修飾金奈米粒子沉積與銀染放大後，我們量測了每個階段的亮暗電流值，並畫出電壓電流特性圖。首先我們觀察沉積濃度為 10 nM 金奈米粒子的圖形，如圖 3-3-1，我們可以發現，隨著電流隨著表面修飾和銀染時間增長漸漸地下降，但是在銀染超過一段時間，如本圖為 2 分鐘後，電流突然急遽上升，並且元件的特性趨近於一個電阻，在與圖 3-2-7，沉積 10 nM 金奈米粒子後銀染之 SEM 圖比較後，我們推測是因為銀染後的金屬顆粒已經相互接觸而產生漏電的情形，當施加電壓時，電流不再經由元件內部而是從外部互相接觸的銀金屬顆粒導通。觀察暗電流則仍然發現在除了開始漏電的各個階段，在零偏壓處的電流值都小於 10^{-13} 安培，可見在 $V_D=0$ 處，我們可忽略修飾分子所帶的電性，而專心討論光電流的改變。

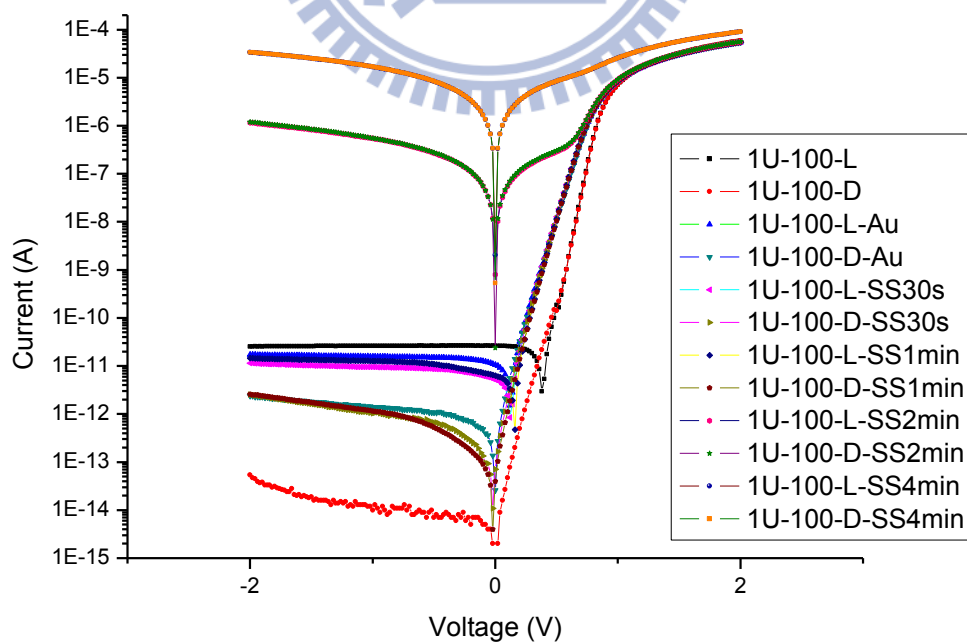


圖 3-3-1、修飾金奈米粒子沉積與銀染放大後之亮暗電流電壓特性圖。

由去除會造成漏電條件的參數的圖 3-3-2 中，我們可以看出矽奈米線元件的光電流在表面修飾金奈米粒子的各個階段的光電流變化量有緩慢下降的趨勢。推測是光電流下降的原因是經由表面修飾分子再放大後，所形成擋光的機制而影響光電流。

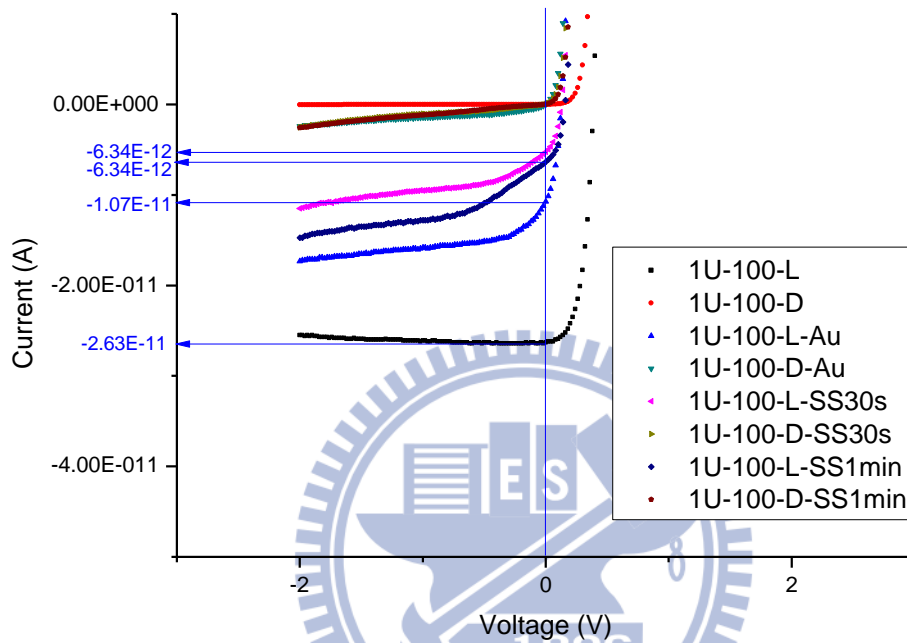


圖 3-3-2、修飾金奈米粒子沉積與銀染放大後之亮暗電流電壓圖。

由於只做一組元件的量測無法證明我們所推測的機制，接下來我們會每個條件重複五次，量測銀染後在零偏壓點的光電流值，以縱軸為電流密度，橫軸為銀染時間，做出帶有標準差的趨勢圖，如圖 3-3-3 至圖 3-3-6。需注意的是，在沉積 10 nM 金奈米粒子的情形下，銀染時間大於兩分鐘就會漏電，而沉積 1.03 nM 金奈米粒子的情形下，銀染時間大於 8 分鐘就會漏電，因此相對應的統計數值沒有放出來。

由圖 3-3-3 至圖 3-3-6，我們可以看出，在同一個濃度下，矽奈米線元件的敏感度會高於矽微米線元件，且在經過銀染後矽奈米線元件的敏感度可到達 128 pM 而矽微米線元件敏感度只達到約 1 nM。

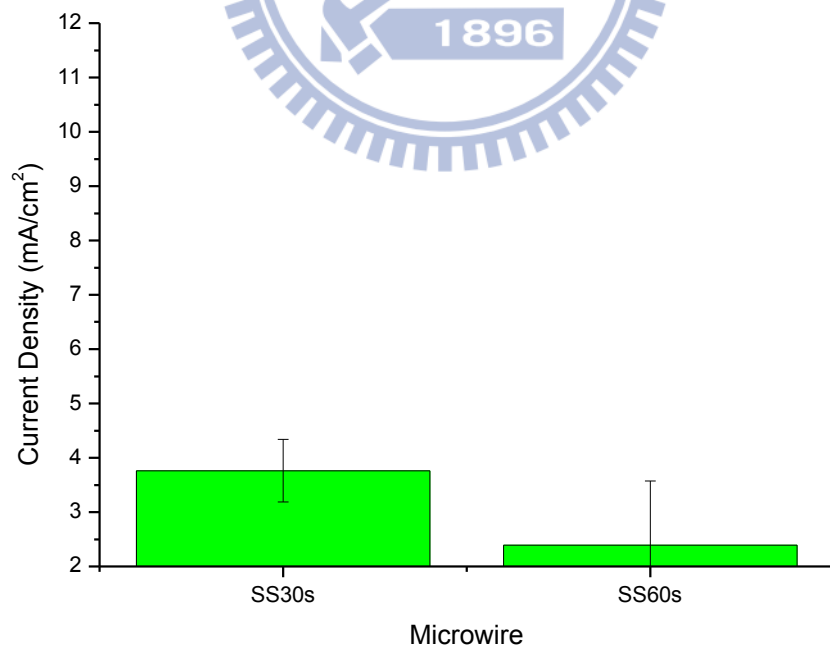
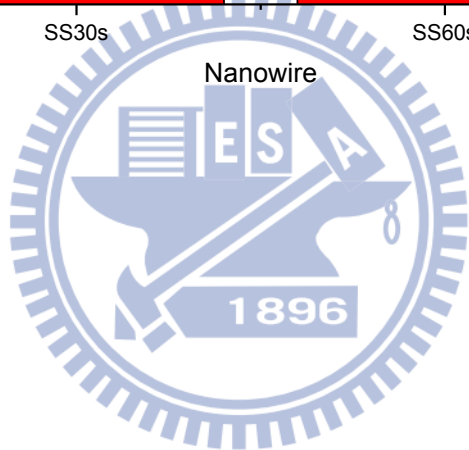
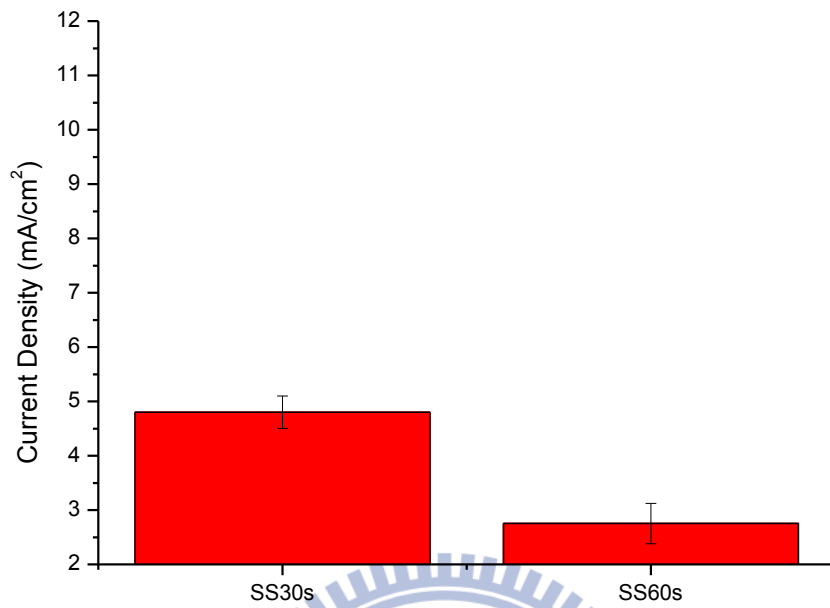


圖 3-3-3、10 nM AuNP 銀染趨勢圖。

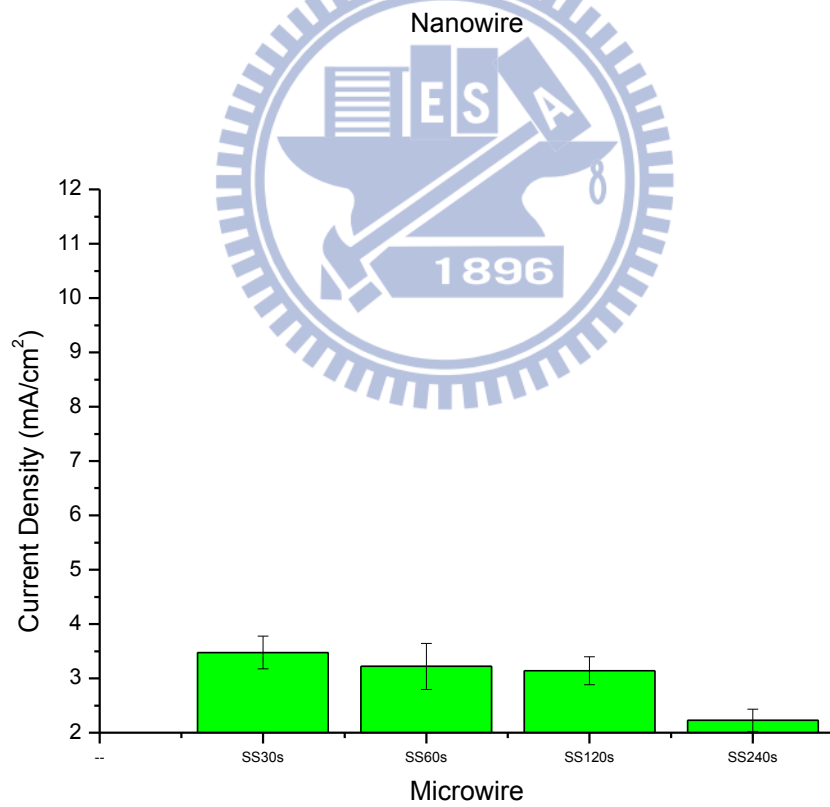
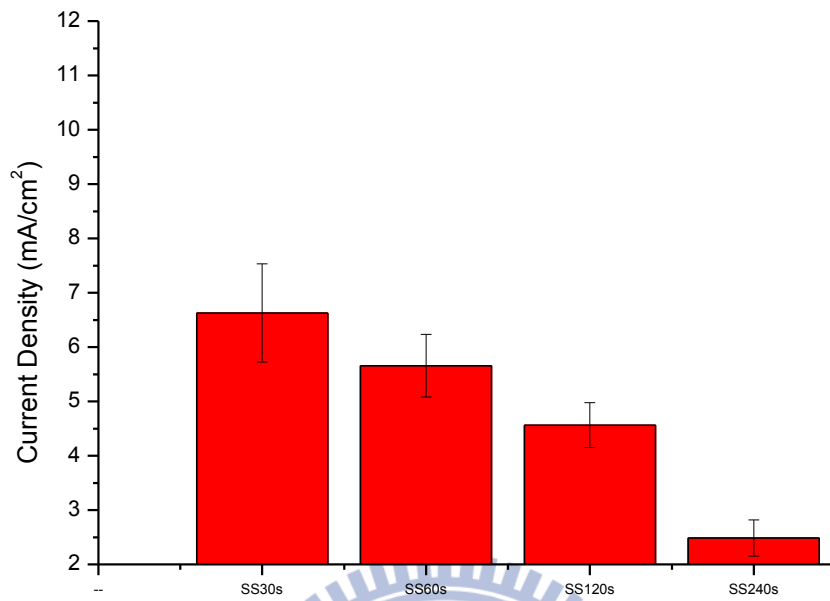


圖 3-3-4、1.03 nM AuNP 銀染趨勢圖。

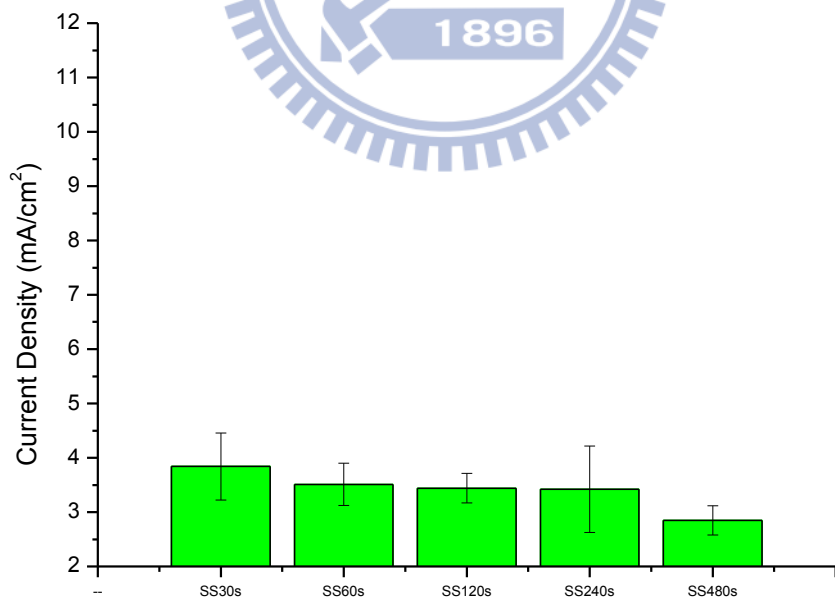
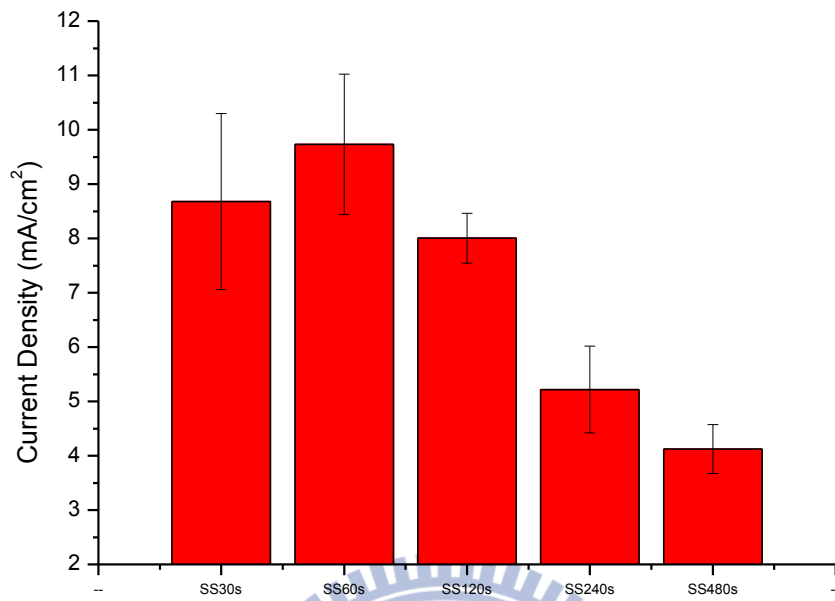


圖 3-3-5、128 pM AuNP 銀染趨勢圖。

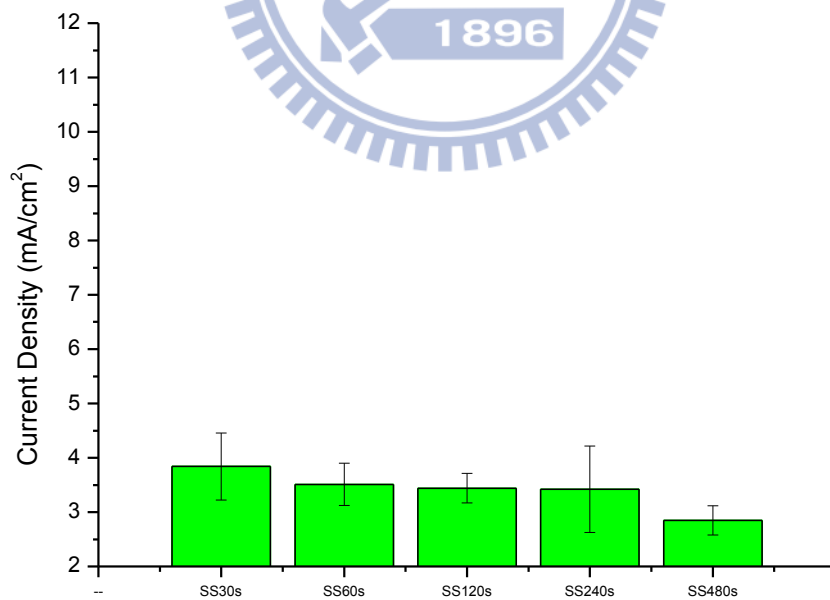
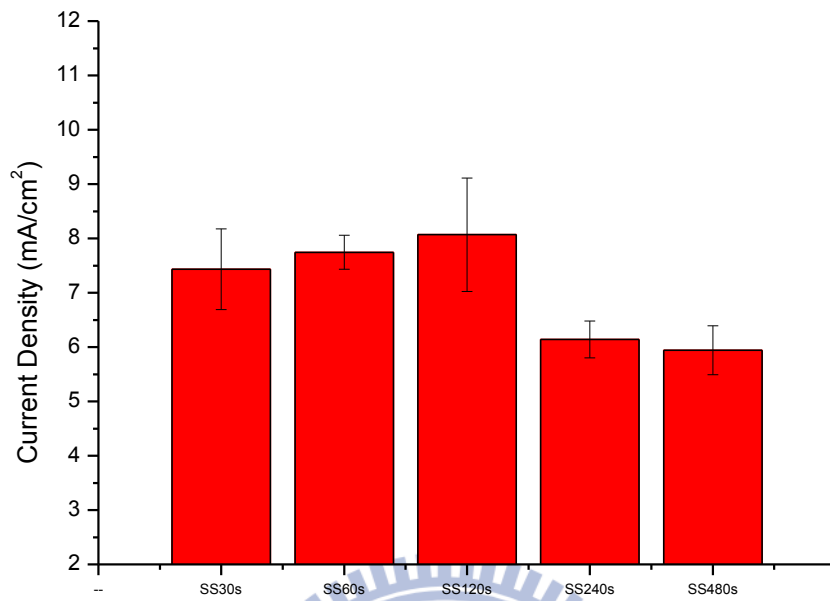


圖 3-3-6、29.6 pM AuNP 銀染趨勢圖。

為了更進一步討論光電流與濃度和銀染時間的關係我們把之前幾張圖的數值以濃度取對數為橫軸合在同一張圖內討論，如圖 3-3-7，其中由於銀染 30 秒的所量出的電流值十分不穩定，推測是時間太短，所以可能有實驗上的誤差，因此本圖內未放入銀染 30 秒的條件。

由圖 3-3-7，我們可以看出，在大於 0.1 nM 的濃度下，光電流隨著濃度上升以及銀染時間的增加而上升。另外以同樣的銀染時間來說，增加銀染的時間有助提高靈敏度。

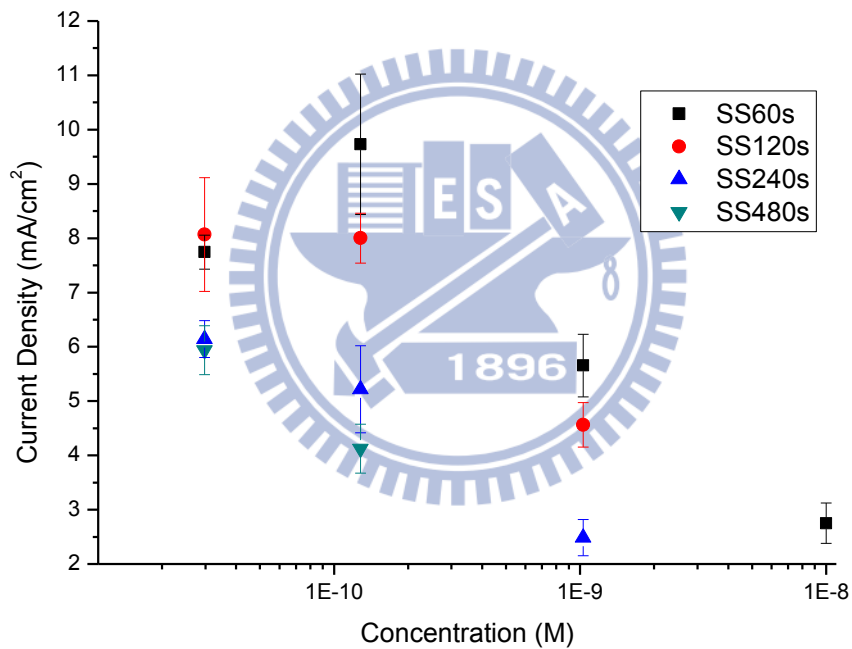


圖 3-3-7、金奈米粒子在不同濃度下銀染之趨勢圖。

3-4 biotin- streptavidin 生物分子感測

在進行生物分子電訊號量測時，為了要確定量測得到電訊號變化確實為待測生物分子而非測量溶液中其他分子所造成，所以會將表面修飾上具有專一性分子後，通過量測溶液時，溶液中會與表面修飾分子產生專一性生物分子會吸附或鍵結在表面修飾分子上，如此以來就可以確定量測到電訊號變化為待測生物分子所造成，增加實驗可信度。

本實驗將在元件表面修飾具有專一性之生物分子，並且量測其亮暗電流的變化。本實驗所選用的專一性分子為 biotin- streptavidin 系統。在修飾 biotin-streptavidin 前須先修飾 APTES，因為 biotin 並不會直接與元件表面的氮化矽鍵結，需要依靠 APTES 當連接層，因為 APTES 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)，APTES 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。經過 Ozone 處理之後的氧化氮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 APTES 分子上面之矽原子，形成矽氧矽(Si-O-Si)之鍵結結構。APTES 末端 NH_2 會攻擊 NHS-biotin 中 NHS 與 Biotin 相接之 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{N}$ 鍵，形成 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ ，使 NHS 脫離，讓 biotin 接在 APTES 上。之後再加入 streptavidin，會與 biotin 產生專一性鍵結。

實驗一開始我們將矽奈米線 P-I-N 二極體，依照 2-4-1 節方式修飾 APTES，接下來依照 2-4-4 節方式沉積 NHS-biotin 與 streptavidin，在沉積 NHS-biotin 時只有 APTES 末端 NH_2 會與 NHS-biotin 發生一級氫反應，形成共價鍵，最後沉積帶濃度為 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Streptavidin，會與 biotin 產生專一性鍵結。

我們在修飾 biotin-streptavidin 生物分子的每一步驟都使用 Agilent 4156 及 probe station 進行量電流與暗電流的量測。結果如圖 3-4-1 至圖 3-4-4。由圖 3-4-1 及圖 3-4-2 將電流取絕對值和對數後的圖形，可以看出在我們設定的工作點，零偏壓處的暗電流值在表面修飾的各個階段，電流值都小於 10^{-13} 安培，可見在 $V_D=0$

處，我們可忽略修飾的生物分子所帶的電性，而專心討論光電流的改變。

由圖 2-4-3 及圖 2-4-4 中，我們可以看出矽奈米線元件的光電流在表面修飾 biotin-streptavidin 生物分子的各個階段的導電度變化量均大於矽微米線元件。造成此種結果的原因，我們認為是由於矽奈米線具有很大的表面體積比，且相對於矽微米線只有元件上層平面可以鍵結生物分子，矽奈米線的側邊還有高約 45 奈米的空位可以提供生物分子鍵結。因此 biotin-streptavidin 生物分子鍵結後，矽奈米線元件光電流下降的程度也會大過矽微米線元件。我們將元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的導電度變化量的結果整理於表 3-4-1。

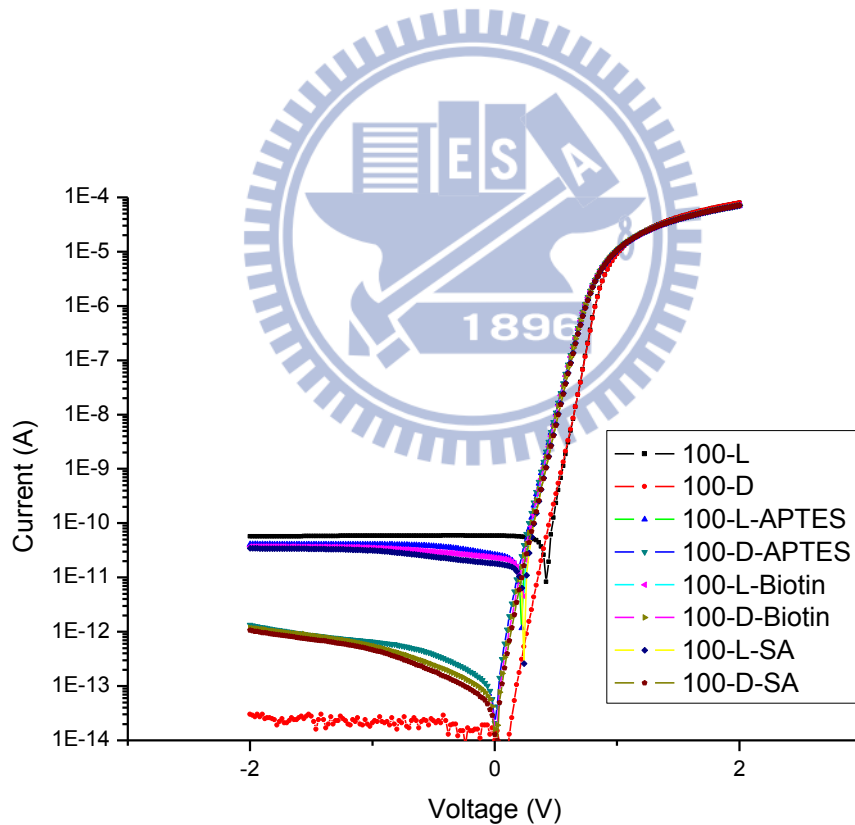


圖 3-4-1、矽奈米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的電流電壓特性圖。

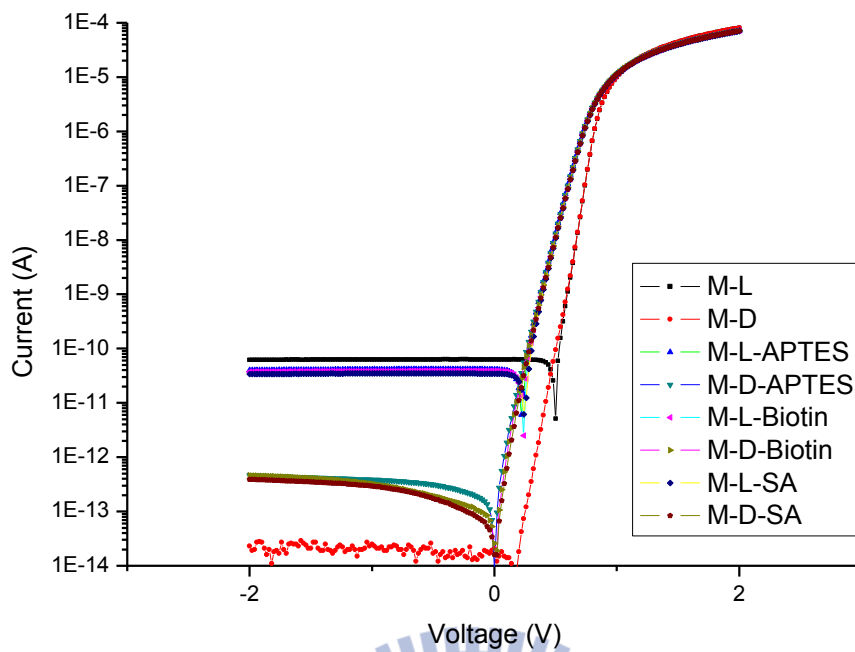


圖 3-4-2、矽微米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的電流電壓特性圖。

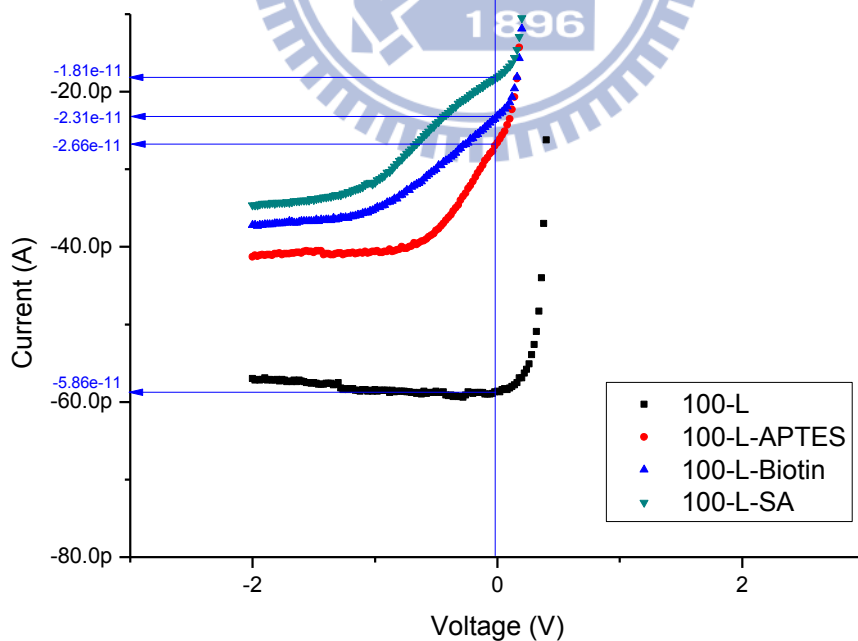


圖 3-4-3、矽奈米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的光電流電壓特性圖。

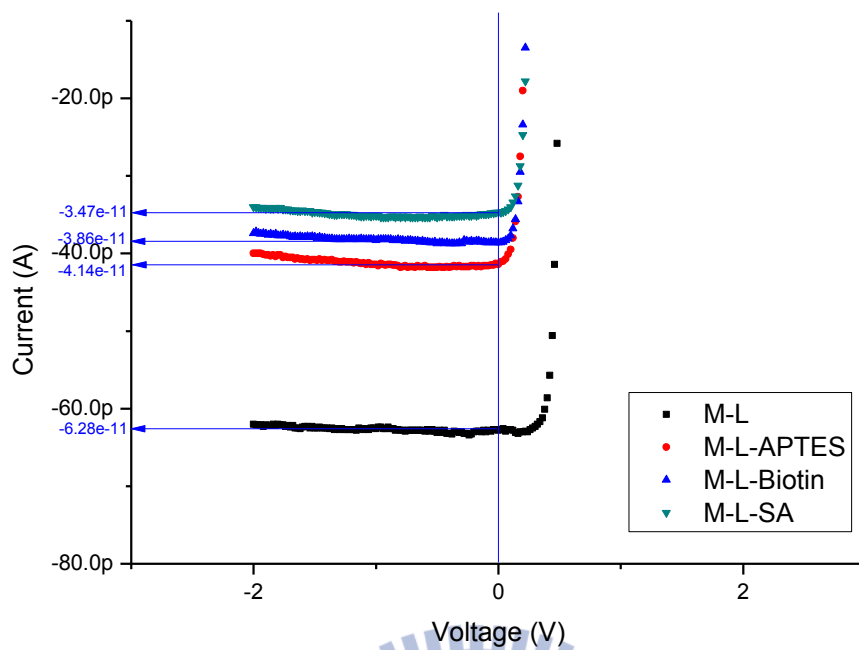


圖 3-4-4、矽微米線 P-I-N 二極體元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的光電流電壓特性圖。

表 3-4-1、元件表面修飾 biotin-streptavidin 各階段的導電度變化量表

$\Delta G = (I - I_0) / I_0$	Nanowire	Microwire
APTES	-54%	-34%
NHS-Biotin	-60%	-39%
Streptavidin	-69%	-45%

第四章

結論與未來展望

4-1 結論

本論文利用電子束微影，製作出寬約 110 奈米、厚約 45 奈米之矽奈米線 P-I-N 二極體，並應用於生物感測。此元件具有良好的光電性質；填充因子~73%、 V_{oc} ~0.46V、 J_s ~4.25 mA/cm²，當使用顯微鏡光源照射時，在零偏壓處即可偵測出光電流，其開關比大約在 10^3 ~ 10^4 。矽奈米線 P-I-N 二極體做為生物分子感測元件可以歸納出以下的結論：

1. 我們成功製造出一矽奈米線 P-I-N 二極體生物感測器，並進行表面修飾及元件電性量測分析。利用 P-I-N 二極體對光敏感的特性，不需要外加偏壓即可進行生物感測。
2. 若感測的生物分子上有鍵結金奈米粒子，在金奈米粒子上使用銀染放大可以明顯降低光電流強度。
3. 相對於矽微米線，矽奈米線元件可以明顯改善光電流強度以及偵測敏感度。
4. 在低濃度情形下，增加銀染的時間可以改善偵測敏感度

4-2 未來展望

由以上所得到之結果，矽奈米線 P-I-N 二極體生物感測器有潛力成為未來應用於生物分子感測之主要元件。在此，我們對於未來之工作有幾項建議：

1. 研究更好之製程參數：

實驗中所製作出的矽奈米線 P-I-N 二極體生物感測器，由於本質層只到達一微米，不一定能產生最大的光電流，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。可以利用數值分析程式來模擬矽奈米線 P-I-N 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. 將矽奈米線 P-I-N 二極體感測器使用單一光源來偵測特定光學吸收峰值的生物分子，如 DNA 的吸收峰值為 260 奈米，同時我們必須考慮此單一波長光源是否能被元件所吸收。



參考文獻

- [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] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempal, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, Vol. 449, pp. 885-889, 2007.
- [8] L. Tsakalacos, J. Balch, J. Fronheiser, and B. A. Korevaar, "Silicon nanowire solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, 233117, 2007.
- [9] C. Yang, C. J. Barrelet, F. Capasso, and C. M. Lieber, "Single p-type/intrinsic/n-type silicon nanowires as nanoscale avalanche photodetectors," *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 2929-2934, 2006.

- [10] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, and C. M. Lieber, "Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 3456-3460, 2008.
- [11] A. L. Vallett, S. Minassian, P. Kaszuba, S. Datta, J. M. Redwing, and T. S. Mayer, "Fabrication and Characterization of Axially Doped Silicon Nanowire Tunnel Field-Effect Transistors," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4813-4818, 2010.
- [12] A. Afzalian, and D. Flandre, "Physical Modeling and Design of Thin-Film SOI Lateral PIN Photodiodes," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 52, pp. 1116-1122, 2005.
- [13] K. L. Foo, Rusli, M. B. Yu, N. Singh, K. D. Buddharaju, Y. S. Sun, L. Chan, and C. M. Ng, "P-i-n junction in silicon nanowires," *Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International*, pp. 1137 – 1139, 2008.
- [14] S. H. Kim, S. H. Lee, and J. Jang, "Fabrication and Characterization of Low-Temperature Poly-Silicon Lateral p-i-n Diode," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, pp. 443-445, 2010.
- [15] X. Wang, Y. Wang, D. Å berg, P. Erhart, N. Misra, A. Noy, A. V. Hamza, and J. Yang, "Batteryless Chemical Detection with Semiconductor Nanowires," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 117-121, 2011.
- [16] 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.
- [17] R. A. Yotter, and D. M. Wilson, "A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems," *IEEE Sens. J.*, vol. 3, pp. 288-303, 2003.
- [18] T. J. Baek, P. Y. Park, K. N. Han, H. T. Kwon, and G. H. Seong, "Development of a photodiode array biochip using a bipolar semiconductor and its application

- to detection of human papilloma virus," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol.390, pp. 1373–1378, 2008.
- [19] J. M. Song, M. Yang, and H. T. Kwan, "Development of a novel DNA chip based on a bipolar semiconductor microchip system," *Biosens. Bioelectron.*, vol.22, 1447–1453, 2007.
- [20] C. Ahn, C. S. Ah, T. Kim, C. W. Park, J. Yang, A. Kim, and G. Y. Sung, "Photosensitive biosensor array system using optical addressing without an addressing circuit on array biochips," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, pp. 103703-103703-3, 2010.
- [21] G. Danscher, "Autometallography," *Histochem. Cell Biol.*, vol. 81, pp. 331-335, 1984.
- [22] D. A. Neamen, "Semiconductor physics & devices," *Mc-Graw-Hill*, 3rd Edition, pp. 617-642, 2003.
- [23] X. P. A. Gao, G. Zheng, and C. M. Lieber, "Subthreshold Regime has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors." *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 547-552, 2010.
- [24] D. Tham, and J. R. Heath, "Ultradense, Deep Subwavelength Nanowire Array Photovoltaics As Engineered Optical Thin Films" *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4429-4434, 2010.
- [25] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 710–714, 2008.
- [26] E. C. Garnett, and P. Yang, "Silicon Nanowire Radial p–n Junction Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.130, pp 9224–9225, 2008.rs." *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 547-552, 2010.