

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

整合銀染技術與矽奈米線太陽能電池陣列
之生醫感測平台研究

A sensing platform utilizing silver enhancement and
P-i-N silicon nanowire photovoltaic device array

研究生：李婉琪 (Wan-Chi Lee)

指導教授：許鈺宗教授 (Prof. Jeng-Tzong Sheu)

中 華 民 國 102 年 7 月

整合銀染技術與矽奈米線太陽能電池陣列之生
醫感測平台研究

**A sensing platform utilizing silver enhancement and
P-i-N silicon nanowire photovoltaic device array**

研究生：李婉琪

Student: Wan-Chi 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,
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in

Institute of Nanotechnology

July, 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年 7 月

整合銀染技術與矽奈米線太陽能電池陣列之生醫感測 平台研究

研究生：李婉琪

指導教授：許鈺宗教授

國立交通大學

奈米科技碩士班/材料科學與工程學系

摘要

本論文之研究目標為建立一個以光感測為基礎的生醫感測平台，平台中利用銀染反應增強並放大生物分子專一反應之訊號，並以 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列之感光特性進行二次放大。本論文以 NHS-biotin 與不同濃度 streptavidin 蛋白間的專一性鍵結所產生的光電流變化進行量測並展現系統之偵測極限(Limit of Detection)。與世界領先團隊研究比較，本研究製作的矽奈米線元件，於未照光時，由電流-電壓曲線結果顯示符合一般二極體之基本特性，且於光源照射時展現出良好的光電特性：開路電壓(V_{OC})為 0.53 V、電流密度 (J_{SC})為 0.7 mA/cm²、填充因子(Fill factor)為 71%、而最大轉換效率則高達 0.83%。接著，利用特定蛋白上鍵結的金奈米粒子催化銀離子還原成銀金屬沉積於放大生物分子間的反應訊號，並透過 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列，偵測不同濃度之生物晶片經銀染反應後產生不同的透光度，並將輸入之光訊號轉換成電訊號輸出。最後，透過我們所設計的量測平台，對於 streptavidin 蛋白質的動態偵測範圍可橫跨 4 個級距的變化量(4 nM ~ 4 pM)，而最低偵測極限濃度則可達到 4 pM。從實驗結果確認本研究整合銀染技術與矽奈米線太陽能電池陣列之生醫感測平台於生醫感測應用上可提供快速、簡便與穩定之介面。

A sensing platform utilizing silver enhancement and P-i-N silicon nanowire photovoltaic array

Student: Wan-Chi Lee

Advisor: Prof. Jeng-Tzong Sheu

Institute of Nanotechnology/Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

A sensing platform integrated silver enhancement and P-i-N silicon nanowires (SiNWs) photovoltaic array was presented. Immunogold silver staining (IGSS) technique was adopted to enhance the biotin-streptavidin interaction on the glass slide. Then, the transparency of glass slide was characterized by the P-i-N silicon nanowires photovoltaic array under a light source with intensity of 31.8 mW/cm^2 . Compared with the results from world leading research team, the electrical characteristics of the P-i-N silicon nanowire photovoltaic array shows excellent diode behavior in dark, and exhibits an V_{OC} of 0.53 V, a J_{SC} of 0.7 mA/cm^2 , a fill factor (FF) of $> 71\%$, and a maximum efficiency of 0.83% under illumination. A dynamic range of 4 orders of magnitude in streptavidin detection was demonstrated and the limit of detection (LOD) about 4 pM was achieved. We suspect that the proposed sensing platform can act as a fast, convenient, and stable sensing tool.

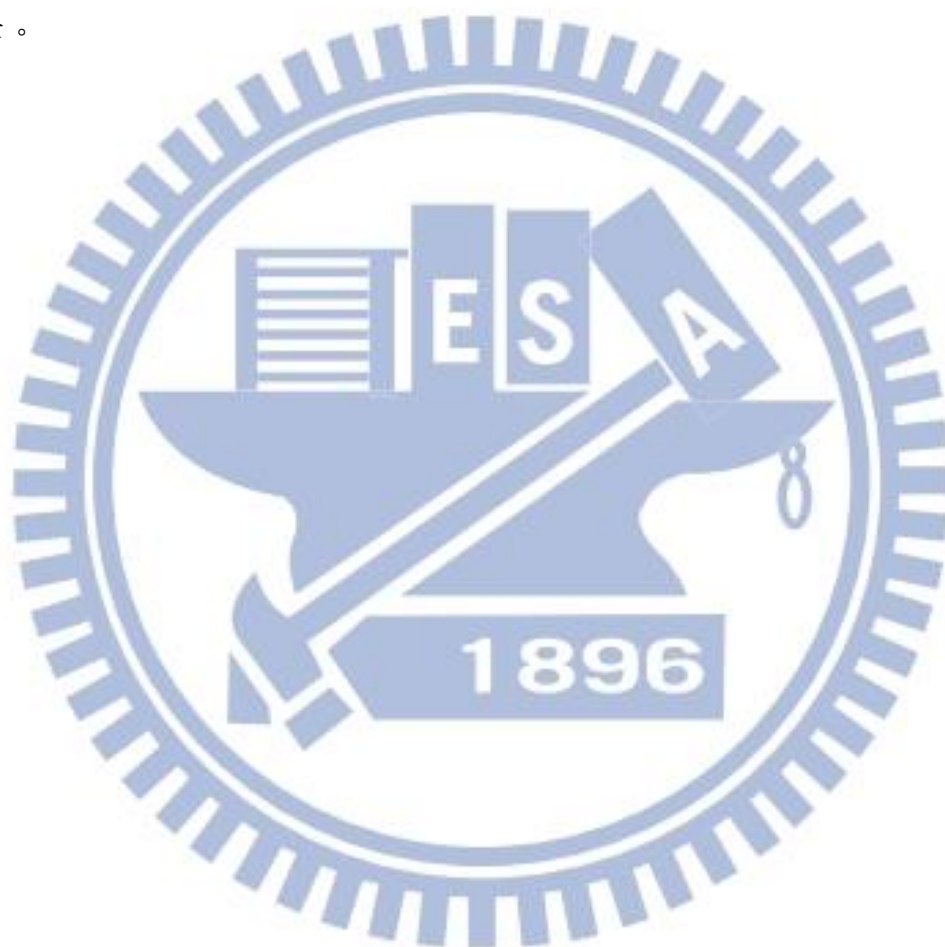
誌謝

在兩年的碩士班生活中，首先要感謝我的指導教授許鈺宗老師，在研究上提供完善的研究環境和豐富的學習資源，並給予我相當彈性的自我發揮的空間，另外除了研究學習外，老師也經常和我們分享人生價值觀和目標追尋的寶貴經驗，因此兩年的研究生活，不僅僅是知識水平和邏輯思辨能力的提升，更難能可貴的是能學習到書本外更重要的做人處事的道理和態度，謝謝老師。此外感謝張鼎張、陳振嘉、及潘扶民教授於研究及論文上的指導與建議，使我的研究能更趨完善。

能夠順利完成實驗，最要感謝的就是實驗室夥伴們，你們是一群不論在研究上及生活上都能互相幫助的好夥伴，在這兩年辛苦的研究生活中，有你們的陪伴和協助讓我能順利完成學業。首先要感謝皓恆學長，在我實驗遇到問題時，你總是會暫時放下手邊工作，不辭辛勞地花時間和我討論，並井然有序的管理實驗室的大小瑣事，讓大家能安心且放心作研究；感謝東育學長，帶著我在NDL完成元件製程的訓練和製作，使我能順利完成後續的量測實驗；感謝振翔學長和儒政學長，在實驗室定期的進度討論會議中，總是能針對我的實驗結果，找出其中的缺失並提出具體的改進方向及建議，使我的研究能一步一步往前邁進；感謝志偉學長，指導我許多太陽能電池的領域上的相關知識、並在電性量測及樣品載具的相關製作上給予我相當大的協助，讓我能順利完成元件量測；感謝崇陞學長，協助我拍攝SEM、並在實驗低潮時開導我；感謝宜澤、華恩、宗瀚學長們、以及珮玲學姐曾經在實驗上給予的協助；感謝我的同學們；筱淋，不論是在實驗或日常生活上遇到難題，總能陪著我一起想辦法解決；嘉哲，謝謝你一肩扛起我們這屆所要負責的各種繁雜瑣事，你總是義不容辭幫忙完成，很開心能在這辛苦的兩年和你們一起成長；感謝碩一的學弟妹們：仲廷、舒鈺、毓烜，總是盡己所能地協助並維持實驗室的順利運作。能在這艱辛

且充滿歡笑的碩士班期間，認識你們這一群善良且熱情的好朋友們，真是太幸運了。

感謝我的爸爸媽媽和男朋友煜仁，總是支持我的選擇，陪伴我、鼓勵我，讓我能夠無後顧之憂順利完成學業；感謝我的好姊妹們：Fay、王絢、Elfin，在我人生遇到不如意的事情時，妳們永遠是我最溫暖而堅強的後盾，讓我更有勇氣面對未來路途的所有挑戰。感謝大家，有你們的協助我才能順利完成碩士學業。



目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 矽奈米線之生物感測器.....	3
1.3 矽奈米線太陽能電池.....	5
1.4 感光性生物感測陣列.....	7
1.5 論文組織架構.....	9
1.5.1 研究動機及目標.....	9
1.5.2 論文架構.....	9
第二章 太陽能電池元件之物理及結構特性.....	11
2.1 簡介.....	11
2.2 太陽能電池的工作原理.....	11
2.3 太陽能電池的重要參數.....	15
2.4 太陽能電池的等效電路.....	17
第三章 半導體製程之矽太陽能電池元件.....	18
3.1 簡介.....	18
3.2 P-i-N 矽奈米線元件製程.....	18
3.3 奈米線結構及元件電子顯微鏡圖.....	26
3.4 矽奈米線之接觸電阻、及電阻率的量測.....	29
3.5 結論.....	31
第四章 實驗方法與量測裝置.....	32
4.1 簡介.....	32
4.2 P-I-N 矽奈米線之太陽能電池特性量測系統.....	32
4.3 生物分子表面修飾.....	34
4.3.1 表面修飾 APTES (Linker).....	34
4.3.2 表面修飾 NHS-Biotin 分子.....	35
4.3.3 表面修飾 Gold-labeled Streptavidin 蛋白.....	37
4.3.4 銀染(Silver enhancement)訊號放大技術.....	38
4.4 平台式掃描機偵測免疫反應技術.....	40
4.4.1 銀染放大反應偵測裝置.....	40
4.5 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列之生物感測平台.....	42
第五章 實驗結果與討論.....	44
5.1 簡介.....	44
5.2 P-i-N 矽奈米線元件之基本特性量測分析.....	44

5.2.1	單通道矽奈米線之 I-V 特性分析	44
5.2.2	多通道矽奈米線之 I-V 特性分析	46
5.2.3	P-I-N 矽奈米線元件之重要參數分析	48
5.2.4	光源強度對 P-i-N 矽奈米線元件特性之探討.....	50
5.2.5	溫度效應對 P-i-N 矽奈米線元件特性之探討.....	53
5.3	P-i-N 矽奈米線進行生物感測之量測結果分析.....	56
5.3.1	生物分子表面修飾.....	56
5.3.2	平台式掃描機快速偵測免疫反應分析.....	60
5.3.3	P-i-N 矽奈米線生物感測平台量測分析.....	61
第六章	總結及未來展望.....	65
參考文獻	67



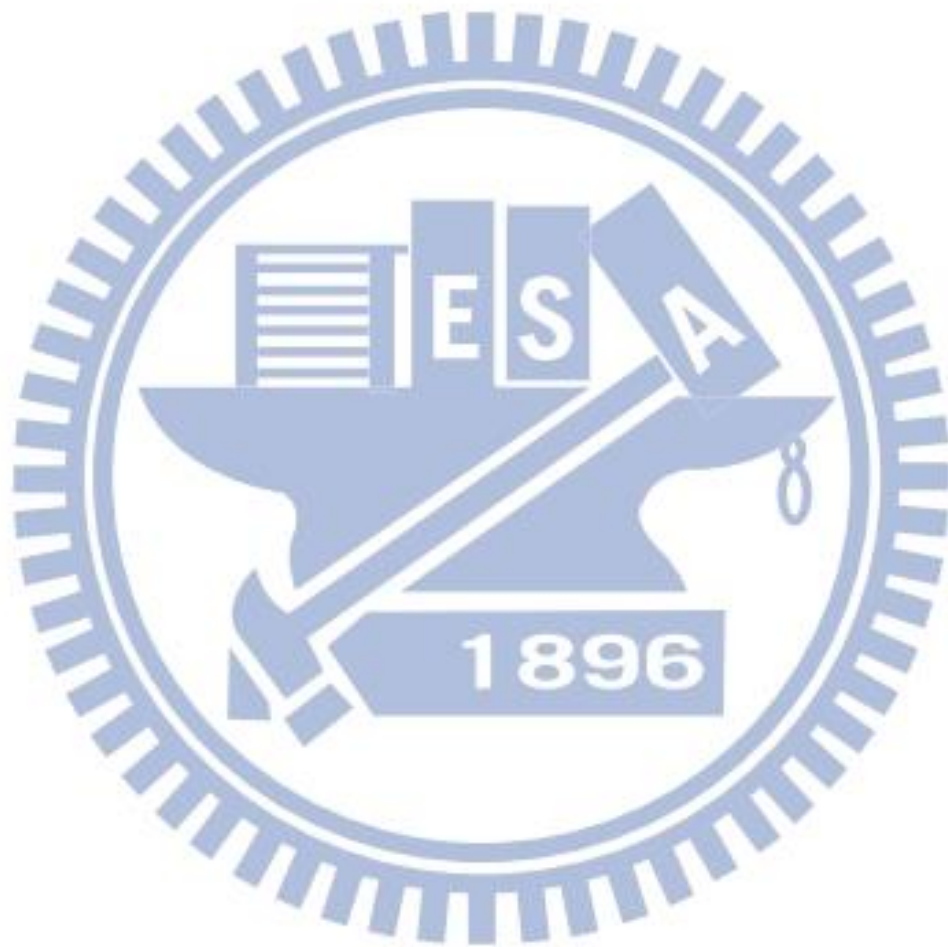
圖目錄

圖 1-1 (a)矽奈米線場效電晶體之裝置示意圖。(b)矽奈米線場效電晶體生物感測示意圖。.....	4
圖 1-2 矽奈米線太陽能電池之光暗電流特性圖。(A)未照光之電流-電壓曲線圖，(B)照光後的電流-電壓曲線圖。.....	6
圖 1-3 感光生物偵測器量測系統示意圖[9]。.....	7
圖 1-4 不同濃度之 PSA 抗原與光電流之分析圖。.....	8
圖 1-5 未施加偏壓下的 I_{sc} 對 PSA 抗原濃度關係圖。插入圖片為不同 PSA 抗原濃度經銀染後所拍攝的 SEM 圖。.....	8
圖 2-1 P-N junction 的基本運作原理.....	12
圖 2-2 (左圖)太陽能電池短路，電流為光電流 I_{ph} ，(右圖)太陽能電池推動一外部負載 R。.....	12
圖 2-3 施加偏壓下的 p-n junction 能帶圖.....	13
圖 2-4 一般二極體之電流-電壓圖。.....	14
圖 2-5 太陽能電池照光後之電流-電壓圖。.....	14
圖 2-6 太陽能電池的最大輸出功率， P_{max} ，也是整個 I-V 曲線中的最大矩形面積.....	15
圖 2-7 太陽能電池的等效電路模型。.....	17
圖 3-1 以電子束直寫系統寫出對準記號。.....	18
圖 3-2 定義矽奈米線與金屬電極。.....	20
圖 3-3 定義奈米線圖形及奈米線線寬之 In-line SEM 圖。(左圖)為單通道奈米線(右圖)為多通道奈米線。.....	21
圖 3-4 成長 10 奈米氧化矽(SiO_2)。.....	21
圖 3-5 離子佈值成 n-type 及 p-type 區域。.....	22
圖 3-6 沉積 10 奈米氮化矽(Si_3N_4)。.....	22
圖 3-7 定義出 Via window。.....	24
圖 3-8 沉積 300 奈米 Al/Si/Cu 金屬電極。.....	25
圖 3-9 沉積 200 奈米 TEOS 氧化層。.....	25
圖 3-10 裸露之奈米線感測區域及金屬電極區。.....	25
圖 3-11 P-i-N 多通道矽奈米線及電極 SEM 圖。.....	26
圖 3-12 白框內為未摻雜區(intrinsic region)長度為 $5 \mu m$ 之矽奈米線 SEM 圖。.....	26
圖 3-13 (左圖)多通道 P-I-N 矽奈米線 HRTEM 圖，(右圖)矽奈米線 HRTEM 圖，其中寬度為 136 奈米、高度為 45 奈米。.....	27
圖 3-14 (左圖)P-I-N 矽奈米線 HRTEM 圖，(右圖)矽奈米線晶格繞射圖。.....	28
圖 3-15 四點探針量測矽奈米線和金屬間的接觸電阻的光學顯微鏡圖。.....	29
圖 3-16 四點探針量測矽奈米線之電阻率(Resistivity)的光學顯微圖。.....	30
圖 4-1 太陽能電池 I-V 特性量測及低溫量測裝置圖。(左)探針與元件電極接	

觸，(中)光電流量測，(右)暗電流量測。	33
圖 4-2 蓋玻片表面修飾 APTES 分子。	35
圖 4-3 生物分子表面修飾之 PDMS 載具與蓋玻片示意圖。	36
圖 4-4 蓋玻片表面上有 APTES 和 NHS-Biotin 鍵結之示意圖。	37
圖 4-5 蓋玻片表面有 Biotin 和帶有 5 奈米金粒子結合的 streptavidin 鍵結之示意圖。	38
圖 4-6 Streptavidin 蛋白上所鍵結金奈米粒子催化銀染反應發生之示意圖。	39
圖 4-7 掃描技術將銀染後之生物試片轉換為灰階度之流程示意圖。	40
圖 4-8 軟體運算將銀染色度轉換成灰階度。(上圖)固定圈選面積。(下圖)選取 Adobe Photoshop® 軟體運算之平均灰階值。	41
圖 4-9 已完成銀染之生物試片掃描後轉換成灰階值輸出。	41
圖 4-10 遮光實驗之量測裝置示意圖。	43
圖 5-1 單通道矽奈米線，照光後之 I-V 光電流特性曲線。	45
圖 5-2 多通道矽奈米線，照光後之 I-V 光電流特性曲線。	47
圖 5-3 多通道矽奈米線，無照光下之 I-V 暗電流特性曲線。	47
圖 5-4 P-N 與 P-i-N 元件之 V_{oc} 對不同光強度之量測結果。	51
圖 5-5 P-N 與 P-i-N 元件之 I_{sc} 對不同光強度之量測結果。	51
圖 5-6 P-N 與 i 長度為 $4\ \mu m$ 的 P-i-N 元件之 $\ln(I_{sc})$ 對 V_{oc} 作圖。	52
圖 5-7 (a)-(f) 為在 300 K、250 K、200 K、100 K 不同溫度下對不同 i 長度元件的電流-電壓分析圖。	55
圖 5-8 不同濃度 Streptavidin 蛋白質經銀染反應後之 SEM 圖，左圖為放大倍率 5k、右圖為 20k。	59
圖 5-9 不同濃度 streptavidin 試片銀染後的灰階值分析。	60
圖 5-10 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化。	63
圖 5-11 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化圖。 ..	64

表目錄

表 3-1 P-i-N 矽奈米線元件之接觸電阻及電阻率。.....	30
表 5-1 P-i-N 矽奈米線之相關重要參數。.....	49
表 5-2 平台式掃描機規格比較表。.....	61
表 5-3 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化。.....	63



第一章 緒論

1.1 研究背景

隨著微電子技術與半導體產業的成熟發展，與各種學科間的跨領域研究結合及應用也愈來愈廣泛，其中利用生物技術與半導體製程的生物感測元件更是近年來不論學界及產業界主力發展的一個方向。因此，藉由生物感測器的進步可改善傳統生物檢測所需耗費的大量人力、檢體、及醫療資源，並透過生物感測器所搭載的奈米尺度感測結構及專一性生物分子檢測，因此提高了檢測的靈敏性、檢體採樣量大幅降低，且於早期黃金治療期協助醫療人員做出診斷，進一步提升個人醫療品質[1]。

由於生物感測元件的尺寸不斷微小化，其中一維奈米線在光學、電學、及化學方面具有卓越特性[2-4]，因此奈米線應用於生物感測器之領域已是發展的新趨勢；另外，由於奈米線的尺度小，且擁有極大的表面體積比之結構，再結合上其擁有的電學特性，因此以奈米線為基礎所設計的生物感測元件具有高靈敏度的檢測特性，發展具有高靈敏度的生物感測器對於許多領域的應用將有著相當大的貢獻，例如在醫療上不論是臨床或實驗室的診斷、公共衛生環境監測、甚至是食品安全的檢測。

此外，將奈米線應用於光伏元件，如 P-i-N 二極體式太陽能電池[5, 6]、雪崩式二極體(Avalanche diode)[7]等，亦是近來熱門的研究主題，由於奈米線結構具有高表面體積比，且其一維奈米結構尺寸亦小於光子的平均自由徑[8]，因此能大大的提升其光電轉換效率。

本研究中主要利用平面式 P-i-N 矽奈米線結構做為主要感測元件，所選用的生物分子系統為 NHS-biotin 分子與 Gold-labeled streptavidin 蛋白，

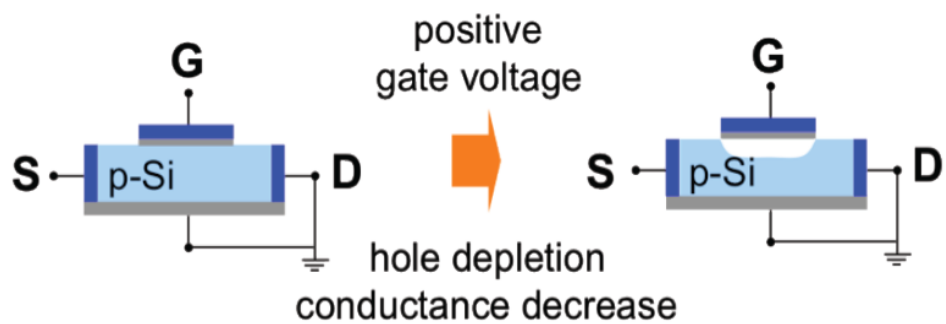
藉由感測生物分子對於矽奈米線所造成的光源遮蔽效果[9, 10]，進而量測其光電流輸出之研究[9]。相較於其他生物感測之結構，如場效電晶體(Field-effect transistor)感測器，我們所使用的元件優勢在於，以光學的訊號做為感測輸入，提供一個穩定且無外界環境干擾[11]，如 pH 值的變化、離子濃度變化等之感測環境，最後所擷取並分析的輸出訊號則為電訊號，也就是光電流會隨著待測檢體的濃度不同而變化，透過光電流的輸出值可確知檢體中特定生物分子的含量，且量測中可不施以任何偏壓，因此檢測時可達到節能之效果。



1.2 矽奈米線之生物感測器

由 Charles M. Lieber 團隊於 2001 年所發表[1]，將矽奈米線裝配製作成場效電晶體(FETs)，並於電晶體表面修飾特定生物分子，藉由矽奈米線場效電晶體做為生物感測器，由於電晶體表面因生物分子修飾造成電位及電場變化進而導致場效電晶體的導電度發生改變。矽奈米線場效電晶體的感測機制如圖 1-1，場效電晶體的三個電極端 Source、Drain、Gate 均為 p-type 矽，橫跨 Source 和 Drain 兩端的導電度會隨著 Gate 端所施加的電壓而有所變化；例如於閘極端施加正電壓使得電洞空乏，造成 p-type 矽的源極和汲極端的導電度下降，因此做為一個矽奈米線生物感測器，我們在其表面修飾特定接收器分子(receptor)捕捉特定目標分子(target)，由於不同生物分子根據其所處溶液環境之 pH 值、與等電位點帶有特定電荷量，因此當帶正電荷的標的分子與矽奈米線表面的接收器分子結合，此時，如同於矽奈米線的閘極施加一正電壓，造成 p-type 矽中載子空乏，使得矽奈米線場效電晶體的導電度下降，藉此達到生物感測之目的。

(a)



(b)

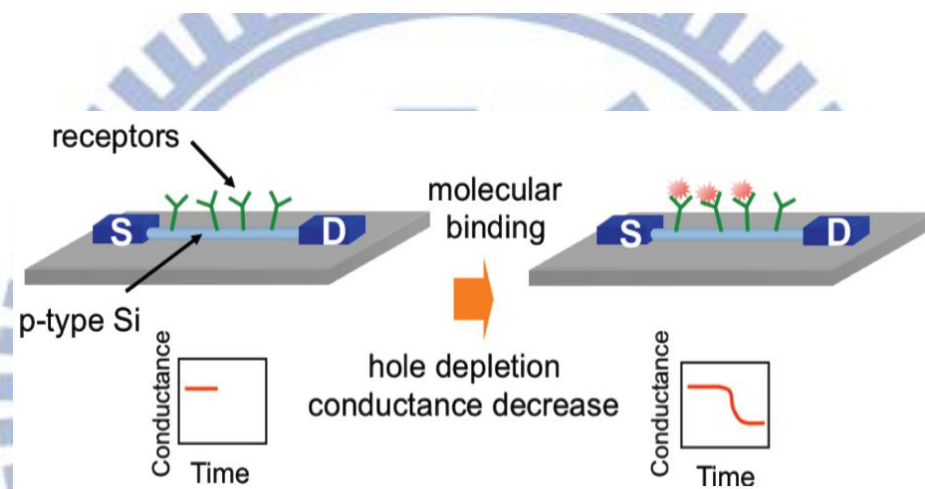


圖 1-1 (a)矽奈米線場效電晶體之裝置示意圖。(b)矽奈米線場效電晶體生物感測示意圖。

1.3 矽奈米線太陽能電池

太陽能電池被視為是一個乾淨且再生的能源轉換元件[12]，由於其所需的太陽光資源豐富、環保、乾淨且能將光源轉換成電能輸出，因此大量的研究及實驗致力於提高太陽能電池的光電轉換效率目標上。近年來，奈米結構的矽太陽能電池被大量討論應用做為新一代的太陽能電池，由於矽材料在太陽能電池工業中仍具有其重要的地位，除了成熟的矽製程技術之外，亦是地表上含量豐富且不具毒性的材料之一，因此廣泛被應用做為環保且再生的太陽能電池。接著以高品質的單晶矽做為太陽能電池的材料，由於單晶矽的缺陷少因此少數載子的生命期也較長。

另外，Charles M. Lieber 團隊於 2008 年於 Nano letter 期刊所發表的文獻中指出[6]，以 VLS(Vapor-Liquid-Solid)的方法製備矽奈米線，且於一般矽太陽能電池的 P-N junction 構造中引入本質層 (intrinsic region) 結構，成為 P-i-N 矽奈米線太陽能電池，可具備良好的電流-電壓特性[5, 6]，如圖 1-2 所示紅色曲線為 P-N junction 結構、而綠色及黑色曲線皆為 P-i-N 結構，i 長度分別為 2 μm 和 4 μm ，其中 i 長度為 4 μm 的元件其光電特性表現最佳: V_{oc} 為 0.29 V、最大 J_{sc} 為 3.5 mA/cm^2 、而最大光電轉換效率則為 0.5%，由結果顯示由於矽奈米線二極體結構中加入了本質層 (intrinsic region)，可明顯提升太陽能電池的品質和提高光電轉換效率，也減少元件所產生的漏電流。

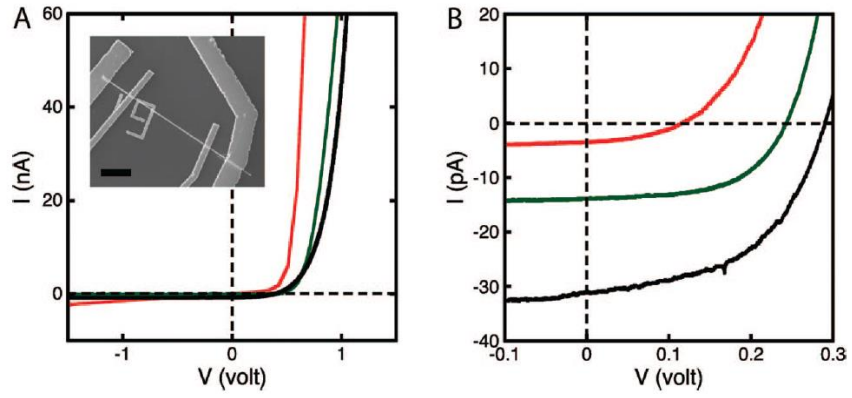


圖 1-2 矽奈米線太陽能電池之光暗電流特性圖。(A)未照光之電流-電壓曲線圖，(B)照光後的電流-電壓曲線圖。



1.4 感光性生物感測陣列

於 2010 年，韓國研究團隊利用 P-i-N 結構的光偵測器偵測光電流值 [9]，如圖 1-3，偵測器上方架設玻璃基板與 LED 光源設備，並於玻璃基板表面修飾特定抗體蛋白並偵測特定抗原，接著將帶有金奈米粒子的二次抗體與抗原進行專一性鍵結，並利用銀染反應放大金奈米粒子，增強對下方光偵測器所產生的遮光效應，當檢體中的 prostate-specific antigen (PSA) 濃度提高，則固定於玻璃表面的奈米粒子數量也會相對增加，因此所偵測到的光電流值會顯著的下降，如圖 1-4 及圖 1-5，因此於研究中，對於 PSA 特定抗原的偵測極限值達 1 ng/mL。

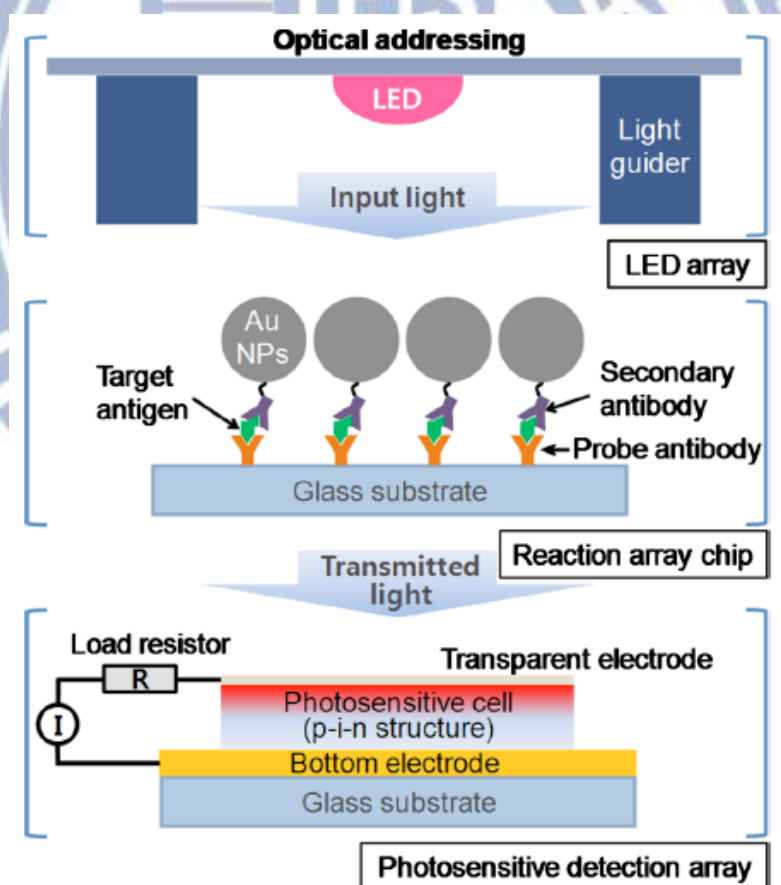


圖 1-3 感光生物偵測器量測系統示意圖[9]。

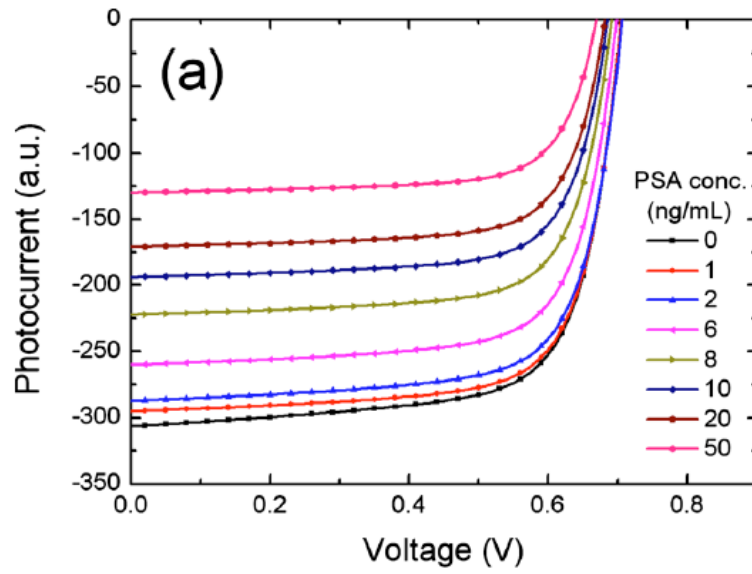


圖 1-4 不同濃度之 PSA 抗原與光電流之分析圖。

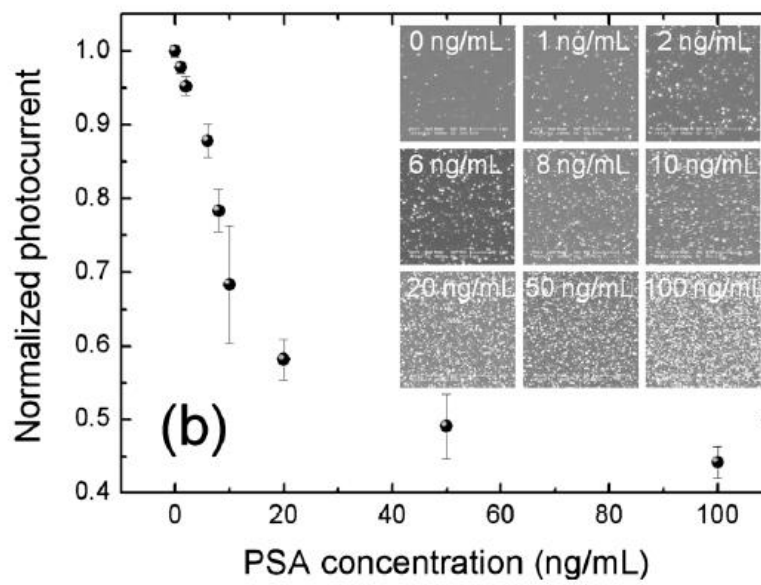


圖 1-5 未施加偏壓下的 I_{sc} 對 PSA 抗原濃度關係圖。插入圖片為不同 PSA 抗原濃度經銀染後所拍攝的 SEM 圖。

1.5 論文組織架構

1.5.1 研究動機及目標

由於矽奈米線結構已被成功證實為深具發展潛力的奈米尺度建構基材，且可廣泛應用於各種領域，此外，由於單晶矽相較於其他，如多晶矽、非晶矽，擁有較佳的電特性，因為材料結構中的缺陷少，使得少數載子的生命期較長。因此於本研究中，我們希望以單晶矽奈米線為基礎作為主要的感測元件結構，並利用光感測的模式及概念，以穩定的光學訊號做為感測器的輸入訊號，經由感測器量測與分析後，以光電流變化的電訊號作為輸出，朝特定生物分子感測器的方向進行應用。

1.5.2 論文架構

1. 第一章針對本研究的研究背景：生物感測器、矽奈米線、太陽能電池進行簡單介紹。並且在研究過程中，於執行實驗前的實驗概念的設計，和實驗時碰到的實驗困境，以及實驗結束後的數據分析極討論，在整個研究的過程中給予啟發及理論驗證的相關參考文獻進行介紹。
2. 第二章則是就研究中所需使用到的半導體元件「太陽能電池」的基本工作原理、內部載子運輸情況、太陽能電池的電路模型，和太陽能電池領域中所需探討比較的相關重要參數進行介紹。
3. 第三章將介紹於本研究中所設計的 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列元件的製程，，接著利用四點探針技術針對元件的接觸電

阻及電阻率進行分析，並以 TEM、SEM 電子顯微鏡拍攝矽奈米線元件的形貌及實際線寬和結構。

4. 第四章主要介紹本研究所進行的所有實驗方法及材料，包括矽奈米線元件太陽能電池陣列的基本特性量測、低溫實驗的量測，以及接下來應用於生物感測平台的部分，包括：生物分子的修飾技術、銀染反應放大訊號的技術、針對銀染反應色度變化快速篩檢的掃描機辨別技術，以及最後生物感測平台的架設。
5. 第五章將把整體研究的所有實驗結果進行分析與討論，包括矽奈米線太陽能電池的基本特性、溫度及光強度對元件本身的影響，接著針對太陽能電池領域中的重要參數進行整理與分析，並與其他頂尖研究團隊進行比較；接著於生物感測平台量測的部分則討論不同元件之間對於感測分子的光電流變化差異，並從實驗結果中歸納出我們所建立的量測平台所擁有的優勢及長處。

第二章 太陽能電池元件之物理及結構特性

2.1 簡介

本章節將介紹太陽能電池的基本工作原理，接著展開一系列關於光伏元件工作時的理論及太陽能電池的重要參數探討，並介紹各個參數間運算過程及公式。另外，我們將以矽奈米線的結構做為太陽能電池的元件形式之介紹與比較。

2.2 太陽能電池的工作原理

2.2.1 太陽能電池的電路模型

當太陽能電池沒有照光時，特性就如同一個 p-n 接面二極體，其二極體的電流-電壓的特性為：

$$I_d = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nK_B T} \right) - 1 \right] \quad (2-1)$$

I_0 是逆向飽和電流(saturation current)， q 是單位電量， T 是溫度， K_B 是波茲曼(Boltzmann)常數， n 則是理想因子(Ideality factor)，由半導體材料和製造特性所決定。

當太陽能電池照光時，入射光子被吸收並產生電子-電洞對，在空乏區(Depletion region)內產生的電子-電洞對，立刻被內建電場 E 分離，電子受內建電場的影響往 n-type 區漂移，而電洞則往 p-type 區漂移，示意圖如圖 2-1。

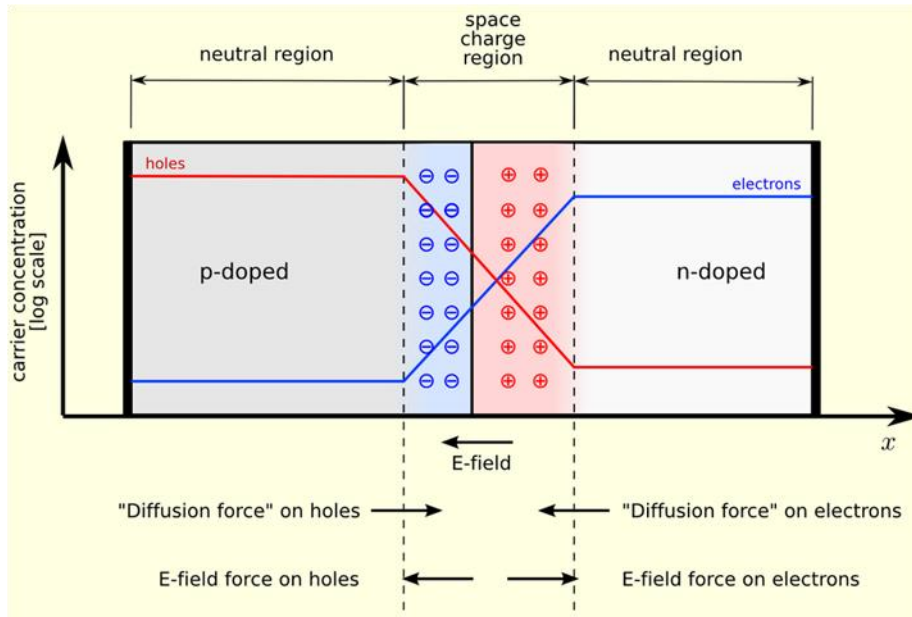


圖 2-1 P-N junction 的基本運作原理

此時若將照光的 p-n 二極體連接到一外部負載 R，當負載短路，則迴路的短路電流(short circuit current, I_{SC})即為光電流 I_{ph} ，電路示意圖如圖 2-2(左圖)；而當開路時，也就是外部負載電阻相當大時，跨在太陽能電池兩端的電位差則稱為開路電壓(open circuit voltage, V_{OC})，此時淨電流為零，亦即光電流 I_{ph} 僅足夠 V_{OC} 產生一個二極體電流 I_d ，示意圖如圖 2-2(右圖)。太陽能電池中，p-n 接面的內建電場的主要功能即是使吸收入射光而產生的電子-電洞對，能夠在複合(recombination)前分開，產生光電流。

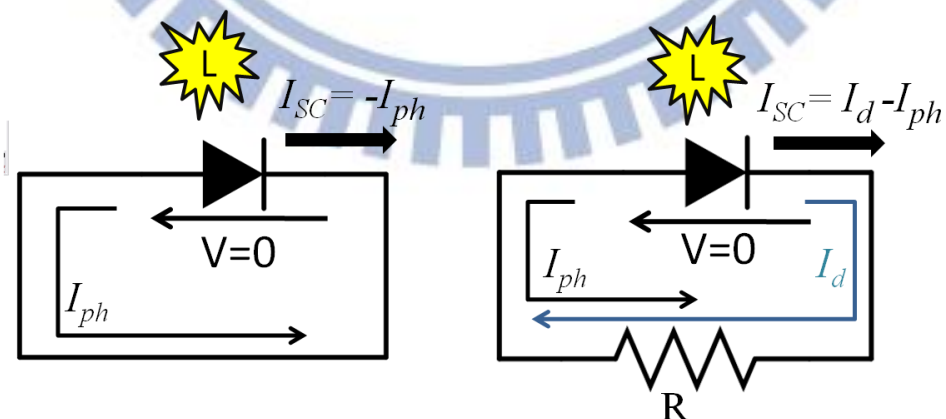


圖 2-2 (左圖)太陽能電池短路，電流為光電流 I_{ph} ，(右圖)太陽能電池推動一外部負載 R。

另外，當施以不同偏壓於二極體時，其 p-n junction 內部會產生不同能帶的變化，如圖 2-3，因此當施以順向偏壓時，二極體才能導通產生電流，主要電流來自多數載子的擴散電流，其電流方向為由 p-type 到 n-type，因此具有整流的功能；然而太陽能電池一般則操作於逆向偏壓，由於逆偏時，空乏區增大，照光時空乏區內產生內建電場，空乏區內的電子電洞對被電場加速分別往 n、p-type 區漂移，產生的電流即為光電流，而電流方向恰與二極體電流相反。

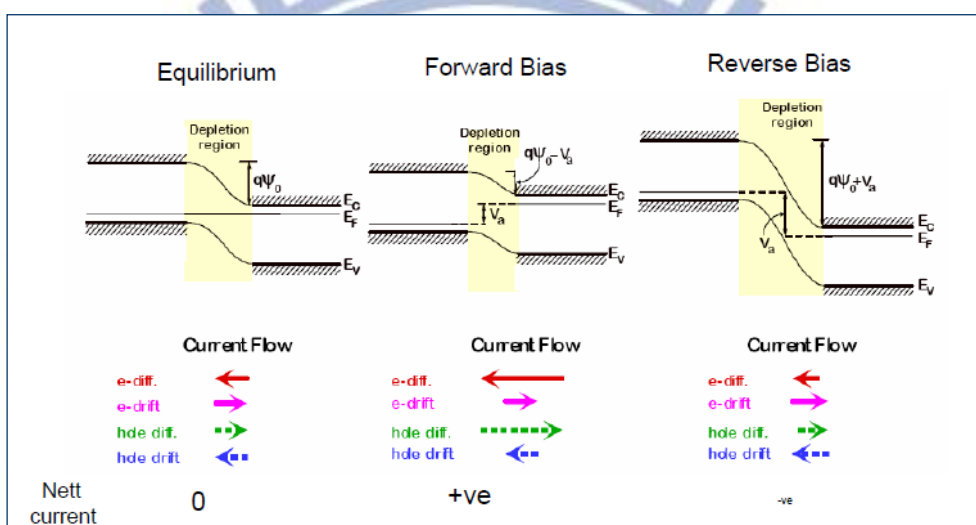


圖 2-3 施加偏壓下的 p-n junction 能帶圖

因此照光時，經過太陽能電池的總電流為：

$$I = -I_{ph} + I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nK_B T}\right) - 1 \right] \quad (2-2)$$

2.2.2 太陽能電池的電流-電壓曲線

當太陽能電池不照光時，於 p、n 兩端施予順向偏壓，則其 I-V 電性曲線呈現一般二極體的特性曲線，圖 2-4，此時所量測到電流值我們稱之為暗電流(Dark current)。圖 2-5 中，施加順向偏壓的區域中，電流隨著電壓增加也急遽地增加，此時能讓順向電流貫通二極體空乏區的電壓稱為起始電壓。

然而將光源照射於太陽電池時，根據圖 2-5，其特性曲線會下移至第四象限，這說明有電流源流經外部負載。

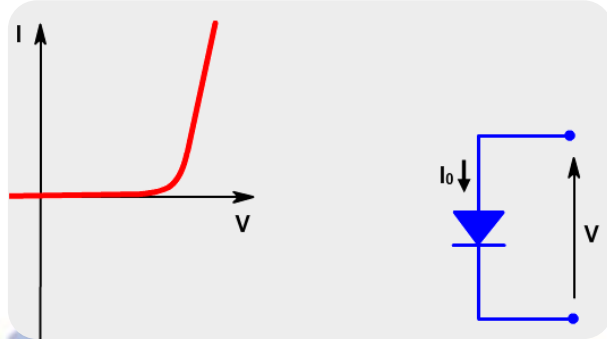


圖 2-4 一般二極體之電流-電壓圖。

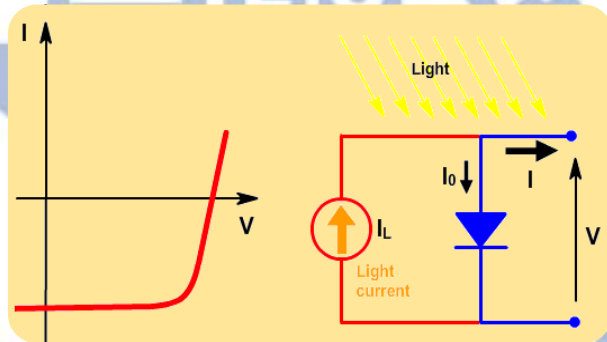


圖 2-5 太陽能電池照光後之電流-電壓圖。

2.3 太陽能電池的重要參數

在太陽能電池中，開路電壓(V_{oc})和短路電流(I_{sc})是描述其特性的兩個重要參數，其中短路電流(short circuit current, I_{sc})，為太陽能電池兩端壓降為零時的電池電流，也是太陽能電池在任何光源強度照射下的最大電流值。同樣地，開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})，為當外部負載電阻非常大時，跨於太陽能電池兩端的電位差，圖 2-6。

而太陽能電池的輸出功率(Maximum of power, P_{max})，在兩個極值端點上皆為零，如圖 2-6 的 I-V 曲線所示，太陽能電池的輸出功率並非定值，它會在某個電流-電壓的工作點達到最大值，而灰色區塊的面積為太陽能電池的最大輸出功率。

太陽能電池最大輸出功率為：

$$P_{max} = I_{P_{max}} \times V_{P_{max}} \quad (2-3)$$

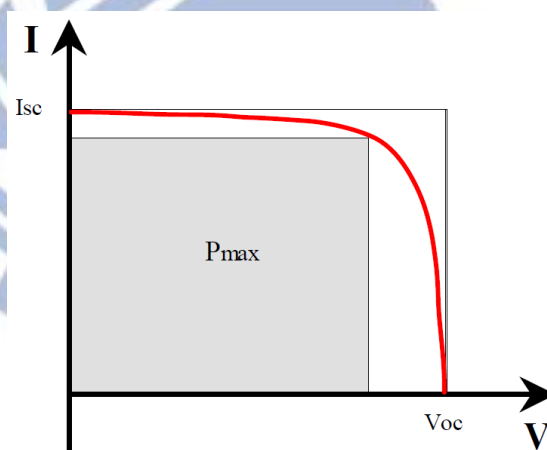


圖 2-6 太陽能電池的最大輸出功率， P_{max} ，也是整個 I-V 曲線中的最大矩形面積

另外，填充因子(fill factor, FF)亦是太陽能電池的重要指標，定義為：

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2-4)$$

由於傳送到負載的功率為 $P=IV$ ，而 I 最大可能之電流為 I_{sc} 、最大可能之電壓為 V_{oc} ，因此 $I_{sc}V_{oc}$ 為太陽能電池可以輸出之最大功率，因此量測 $I-V$ 曲線與 I_{sc} 和 V_{oc} 所圍成的矩形面積之接近程度是很重要的。

接著，太陽能電池轉換效率(Efficiency)，則是表示將入射光源之功率(P_{in})轉換成最大輸出功率之比值，當太陽能電池為最大功率(P_{max})輸出時，此時光電轉換效率亦為最大值。

因此，最大效率則為：

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(V_{oc})(I_{sc})(FF)}{P_{in}} \quad (2-5)$$

其中 I_{sc} 和入射光功率 P_{in} 成正比關係，然而 V_{oc} 也會隨著入射功率強度增加而呈指數增加，因此由效率公式(2-5)中可得知，太陽能電池效率是隨著入射光功率成指數增加的。

2.4 太陽能電池的等效電路

一個實際的太陽能電池元件，其電流-電壓特性並非百分之百完全符合上述理論，與理想的 p-n junction 太陽能電池有些許的偏差，這是因為光伏元件本身存在串聯電阻(series resistance, R_s)，和分流電阻(shunt resistance, R_{sh})，電路示意圖如圖 2-7 太陽能電池的等效電路模型。；串聯電阻主要來自半導體材料與金屬電極接面所產生的接觸電阻，使得光產生的載子不流過外部負載，因此串聯電阻的增加會顯著劣化太陽能電池的性能及效率。另外，在太陽能電池正負電極間，存在非理想 P-N 二極體的其他電流通道，則會產生所謂的漏電流(leakage current)，因此我們可使用 R_{sh} 來定義太陽能電池的漏電流大小，

$$R_{sh} \equiv \frac{V}{I_{leakage}} \quad (2-6)$$

，分流電阻愈大，漏電流愈小。因此太陽能電池的電流-電壓關係則可表示成：

$$I = -I_{ph} + I_0 \left[e^{\frac{q(V-IR_s)}{nK_B T}} - 1 \right] \quad (2-7)$$

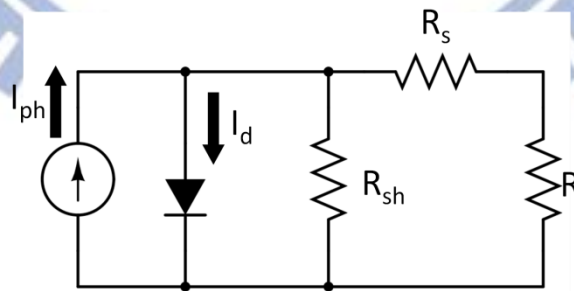


圖 2-7 太陽能電池的等效電路模型。

第三章 半導體製程之矽太陽能電池元件

3.1 簡介

本研究之元件為使用 SOI(silicon on insulator)之六吋晶圓，最上層之單晶矽厚度為 70 奈米、中間嵌埋之氧化矽 (Buried oxide)為 200 奈米。最上層的矽，經微影蝕刻後成主動層，線寬約 130 奈米之多根奈米線；於半導體製程中，此元件利用七道光罩並以電子束微影系統進行圖形定義，使其成為一奈米尺度之感光二極體。

3.2 P-i-N 矽奈米線元件製程

3.4.1 第零層製作 (Zero-MASK)

進行第零層的製程目的在於，電子束直寫系統 stepper 可進行精確的對準動作，使往後每道光罩的圖形位置，都能無偏差地在晶片上準確曝光，因此此道製程在整體元件製作流程中，甚為重要。



圖 3-1 以電子束直寫系統寫出對準記號。

1. 把全新 SOI 晶片，如圖 3-1，於化學清洗蝕刻工作站，進行 Standard clean(STD-Clean)的清洗，步驟如下：
 - (1) 以去離子水反覆清潔七次。
 - (2) 將晶片浸泡於 SC-1($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.25 : 1 : 5$)溶液中，主要目的為去除晶圓上的微塵、有機物、金屬離子。
 - (3) 以去離子水反覆清潔七次。
 - (4) 將晶片浸泡於 SC-2($\text{HCL} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 : 1 : 6$)溶液中，主要為去除晶圓表面之金屬離子。
 - (5) 將晶圓以去離子水反覆清潔七次後，放入晶圓旋乾機(Spin dryer)內旋乾。
2. 在 SOI 晶圓表面以水平爐管 LPCVD 成長 TEOS oxide，厚度為 2000Å。
3. 塗佈光阻、電子束微影系統定義圖形、及顯影之步驟
 - (1) 將晶圓送至自動化光阻塗佈及顯影系統 (TRACK)，並旋塗上正型阻劑。
 - (2) 利用 Leica Wepprint 200 e-beam stepper 進行第零層 Zero Mask Alignment 的曝光，接下來元件製程中的所有曝光程序，皆是以此電子束微影系統所完成的。
 - (3) 曝光完成後將晶圓送至自動化光阻塗佈及顯影系統 (TRACK) 進行顯影，為確保光罩圖形轉移至光阻上，我們將利用 In-line SEM 檢查顯影後圖形是否正確。
4. 確認光阻覆蓋之圖形正確無誤後，隨即進行蝕刻
 - (1) 以 TEL5000 針對 TEOS oxide、silicon 及 buried oxide 分別進行乾蝕刻，蝕刻深度為 2000 Å、700 Å 及 2000 Å。

- (2) 以 TCP9400 蝕刻 substrate silicon $15,000 \text{ \AA}$ 。
- (3) 完成蝕刻步驟後，利用 Ashing ozone 進行去光阻，由於此步驟尚無法將光阻完全去除乾淨，因此須將晶圓浸泡於硫酸槽中進行濕式反應去除光阻，以確保圖形上無光阻殘留。
- (4) 去除完光阻後，以 in-line SEM 再次檢查圖形是否正確。

3.4.2 定義主動層之奈米線及電極 (MASK_01)

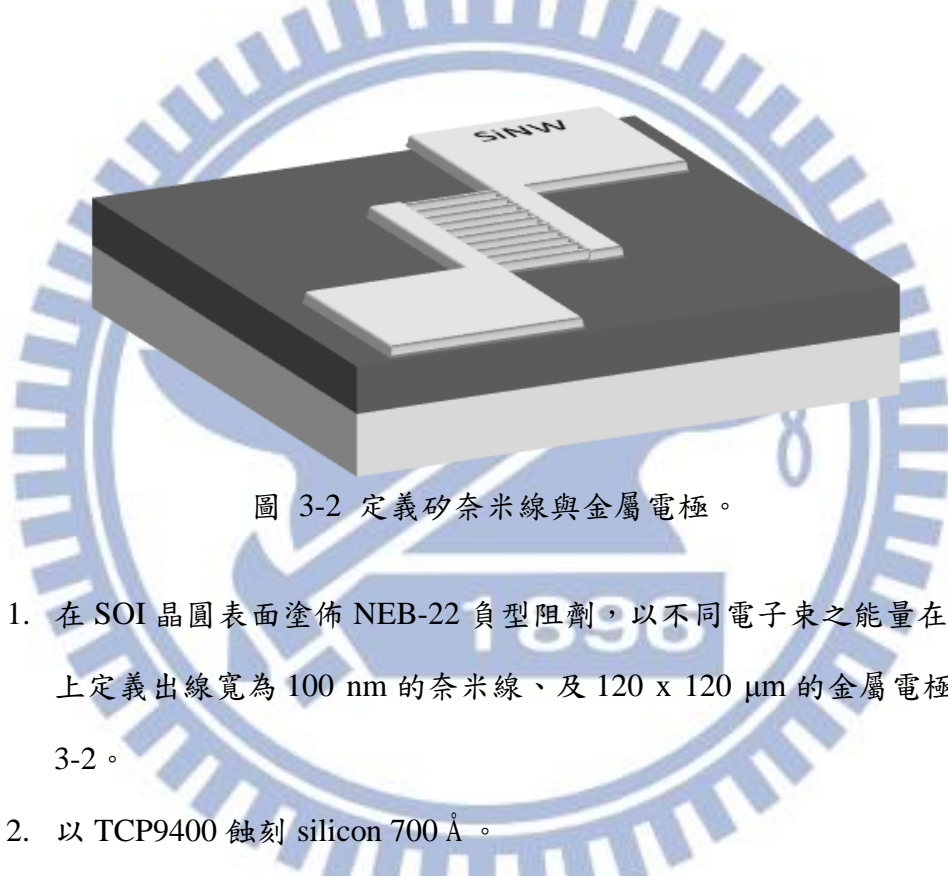


圖 3-2 定義矽奈米線與金屬電極。

1. 在 SOI 晶圓表面塗佈 NEB-22 負型阻劑，以不同電子束之能量在 silicon 上定義出線寬為 100 nm 的奈米線、及 $120 \times 120 \text{ \mu m}$ 的金屬電極，如圖 3-2。
2. 以 TCP9400 蝕刻 silicon 700 \AA 。
3. 由於奈米線為元件之主動層，因此奈米線結構為整體元件製程中最为關鍵之步驟。利用線上電子顯微鏡(In-line SEM)進行奈米線線寬之確認，由圖 3-3 定義奈米線圖形及奈米線線寬之 In-line SEM 圖。可得知單通道矽奈米線線寬為 98 \mu m 、而多通道矽奈米線之線寬則為 142 \mu m 。由於我們所設計的矽奈米線長度為 20 \mu m 、而寬度僅為 100 nm ，因此在製作此高長寬比之奈米線時，若電子束之曝光劑量與接續之蝕刻參數未搭配得宜，易使奈米線於製程中斷裂。

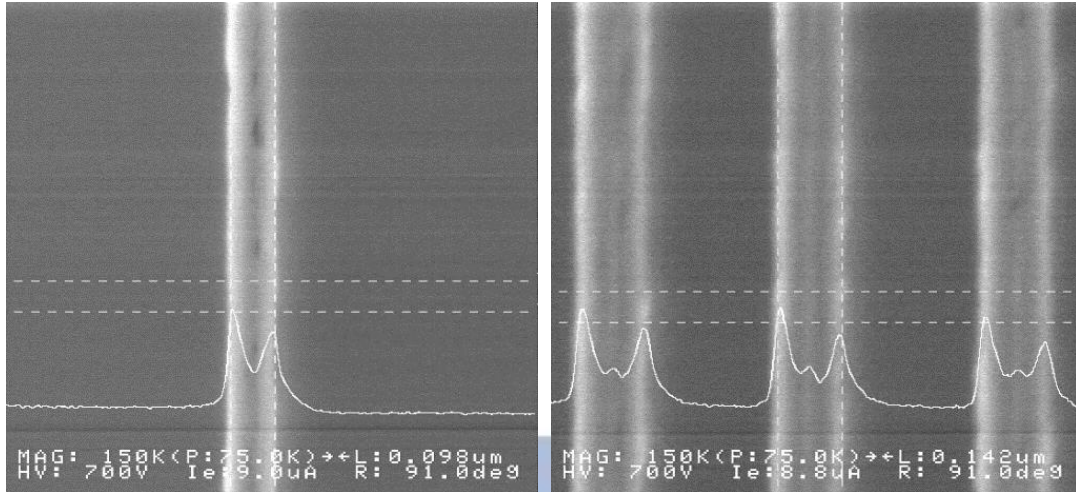


圖 3-3 定義奈米線圖形及奈米線線寬之 In-line SEM 圖。(左圖)為單通道奈米線
(右圖)為多通道奈米線。

3.4.3 形成 P-i-N 元件(MASK_02、03)

1. 將晶片以 RCA clean 之步驟清潔後，送進高溫常壓水平爐管(APCVD)於主動層上進行乾氧化，成長 10 奈米的氧化矽(SiO_2)，目的為保護奈米線避免其直接裸露及做為接下來元件於離子佈值時的阻擋層，亦可減少元件之漏電產生，如圖 3-4。

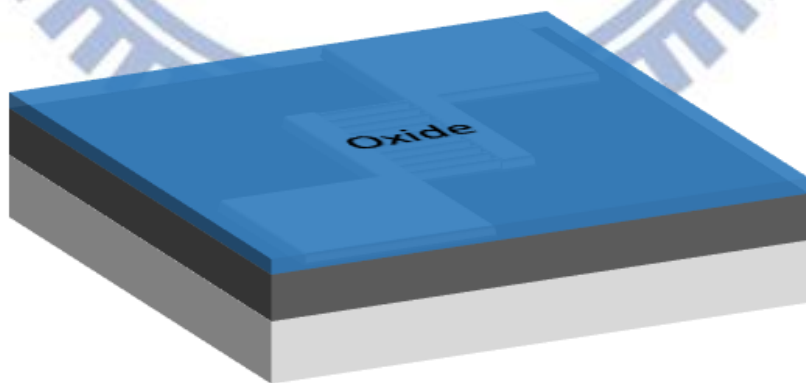


圖 3-4 成長 10 奈米氧化矽(SiO_2)。

2. 利用電子束定義出奈米線上欲進行 p- 及 n-region 離子佈值的區域，p-type 區域：以 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 之劑量，摻雜硼(Boron)離子；n-type 區域：以

$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 劑量，摻雜磷(Phosphorous)離子，如圖 3-5。

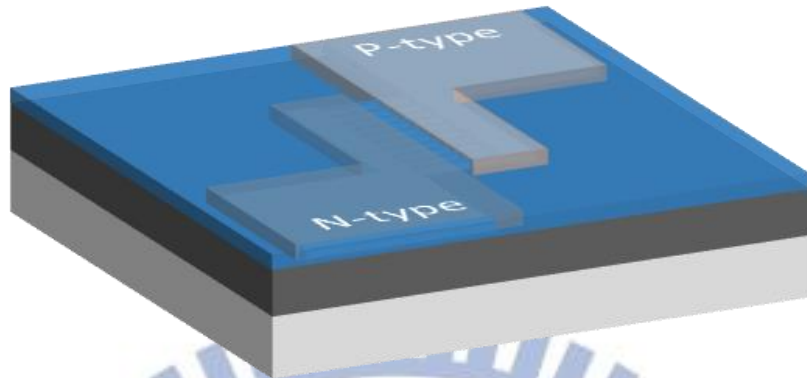


圖 3-5 離子佈值成 n-type 及 p-type 區域。

3. 為做為蝕刻最後一層 TEOS 薄膜之阻擋層，因此我們利用 LPCVD，溫度約 780°C ，沉積 10 奈米的氮化矽(silicon nitride, Si_3N_4)，此層薄膜亦有阻擋水汽之功效，如圖 3-6 所示。

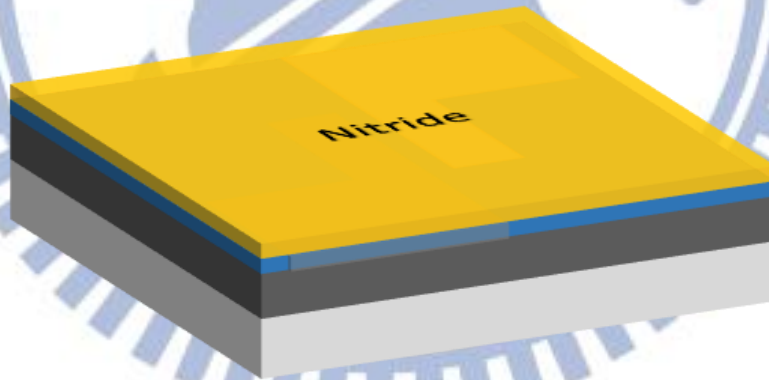


圖 3-6 沉積 10 奈米氮化矽(Si_3N_4)。

4. 利用快速熱退火(Rapid thermal anneal)，溫度為 1000°C ，退火 10 秒鐘。對矽進行快速升溫和短暫的退火時間，能夠修補於離子佈值時對晶格所產生的缺陷、對佈值離子產生活化作用，並且利用快速高溫熱退火，能盡可能降低佈值時離子的擴散。活化後濃度為 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

3.4.4 定義接觸窗及沉積金屬電極(MASK_04、05)

1. 利用 TRACK 塗佈正光阻後，以電子束直寫系統定義出 via 窗口，如圖 3-7 所示。

(1) 以 TEL5000 蝕刻 10 奈米氮化矽，再利用 BOE 濕蝕刻 10 奈米氧化矽。

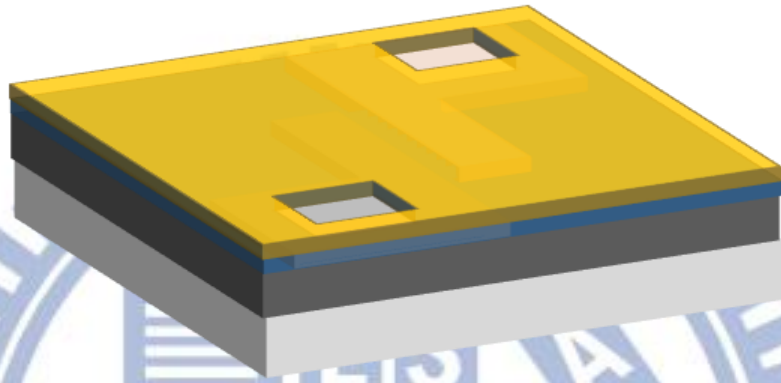


圖 3-7 定義出 Via window。

(2) 接著在沉積金屬前，為避免原生氧化層 (native oxide)，使用 DHF (diluted HF) 去除氧化層後馬上利用多層金屬濺鍍系統 (FSE Cluster PVD) 鍍上 300 奈米的 Al/Si/Cu 金屬層。

2. 以 TRACK 塗佈負光阻，再以電子束定義出金屬電極的位置，把非電極位置之金屬，以鋁蝕刻液進行蝕刻，示意圖如圖 3-8。

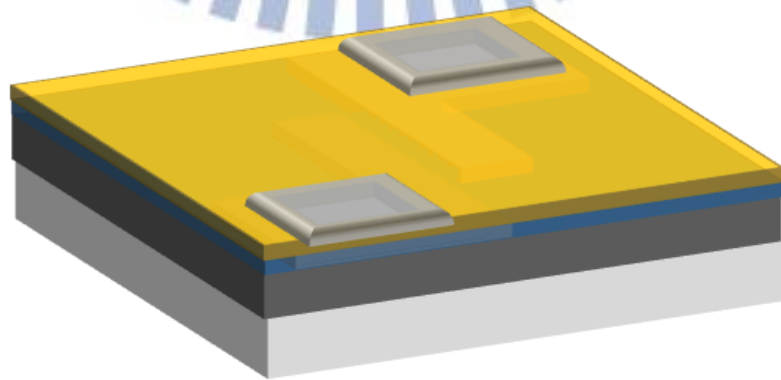


圖 3-8 沉積 300 奈米 Al/Si/Cu 金屬電極。

3.4.5 蝕刻電極及感測區域 (MASK_06、07)

1. 為避免元件受到之後待測液體之水汽影響，因此以電漿輔助化學氣相沈積系統(Oxford PECVD)沉積 200nm 的 TEOS (Tetraethyl orthosilicate) 氧化層，如圖 3-9。

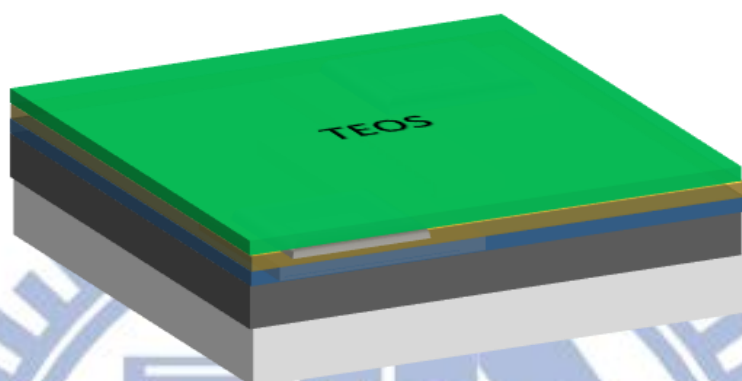


圖 3-9 沉積 200 奈米 TEOS 氧化層。

2. 分別以兩道光罩，並配合 RIE 蝕刻製程，將金屬電極上的 TEOS、及奈米線上的 TEOS 全部蝕刻乾淨，裸露出工作電極及感測區之奈米線，如圖 3-10。

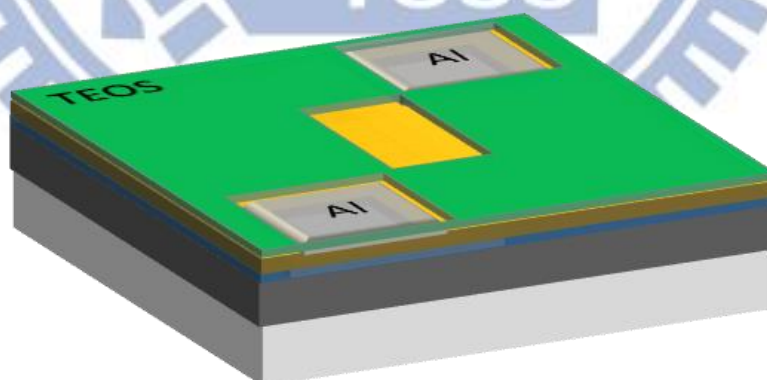


圖 3-10 裸露之奈米線感測區域及金屬電極區。

3.3 奈米線結構及元件電子顯微鏡圖

1. 元件製作完成後，我們以場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 針對 P-i-N 矽奈米線元件進行觀察。由圖 3-11 得知，此元件為 100 根均勻排列、固定間隔為 200 奈米之矽奈米線，奈米線的長度為 $20\ \mu\text{m}$ ，其右半部是以 $2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$ 之劑量進行硼摻雜之 p-type 區；左半部則以 $2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$ 之劑量進行磷摻雜，形成 n-type 區。此外，於奈米線之右端及左端分別設計可收集載子之鋁金屬電極，右上方及左下方之電極厚度為 300 奈米，其和重摻雜之奈米線間皆呈歐姆接觸。在本研究裡，針對未進行摻雜之本質層區域 (intrinsic region)，設計成長度由 0 到 $5\ \mu\text{m}$ ，共有六組不同 intrinsic region 長度之元件，如圖 3-12。

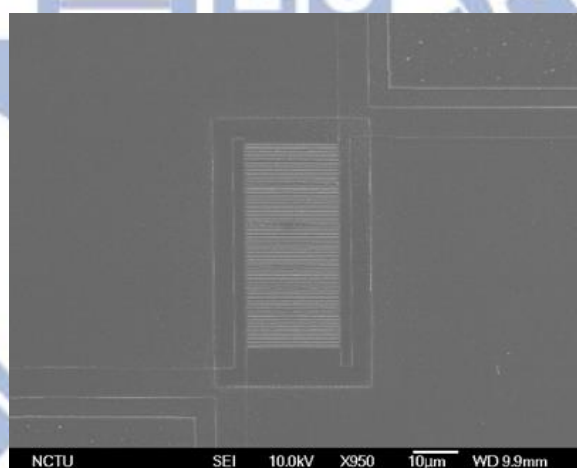


圖 3-11 P-i-N 多通道矽奈米線及電極 SEM 圖。

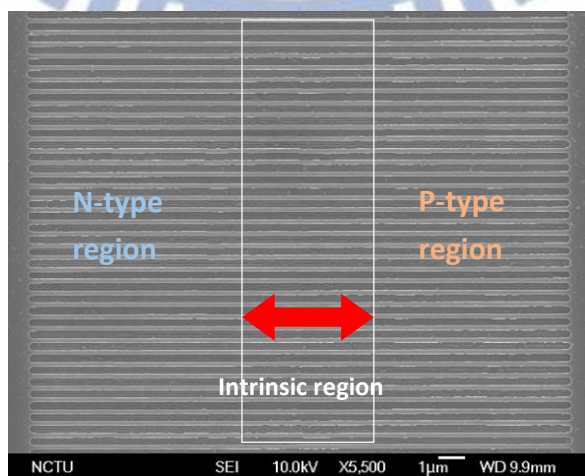


圖 3-12 白框內為未摻雜區 (intrinsic region) 長度為 $5\ \mu\text{m}$ 之矽奈米線 SEM 圖。

2. 接著，為了確認矽奈米線的實際線寬，利用聚焦式離子束系統(Focused ion beam, FIB)從多根奈米線元件中，挑出單根並將欲進行結構分析的奈米線區域進行剖面切割加工，接著以高解析穿透式電子顯微鏡(High resolution transmittance electron microscopy, HR-TEM)分別以一萬倍及八萬倍之放大倍率對矽奈米線進行拍攝，由圖 3-13 得知，我們所製作的多通道矽奈米線底部為深埋氧化層(Buried oxide, BOX)，奈米線線寬約 130 奈米，高度約 45 奈米。製程時，由於成長氧化矽(SiO_2)及氮化矽(Si_3N_4)前，會對晶片表面進行潔淨動作，其中 SC-1 溶液會消耗掉矽層，另外，氧化矽的成長為乾式氧化，矽層會再度被消耗 5 奈米，因此矽奈米線的高度會由原先的 70 奈米消耗為約 45 奈米。另外，從圖 3-14 放大三十萬倍的矽奈米線 TEM 圖，可發現由 SOI 晶圓製程的奈米線為單晶結構。

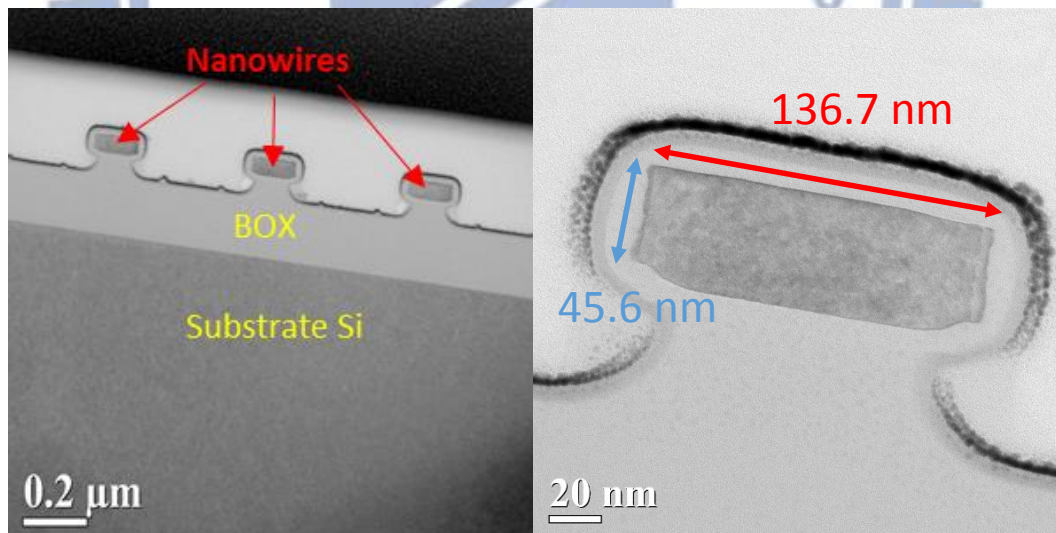


圖 3-13 (左圖)多通道 P-I-N 矽奈米線 HRTEM 圖，(右圖)矽奈米線 HRTEM 圖，其中寬度為 136 奈米、高度為 45 奈米。

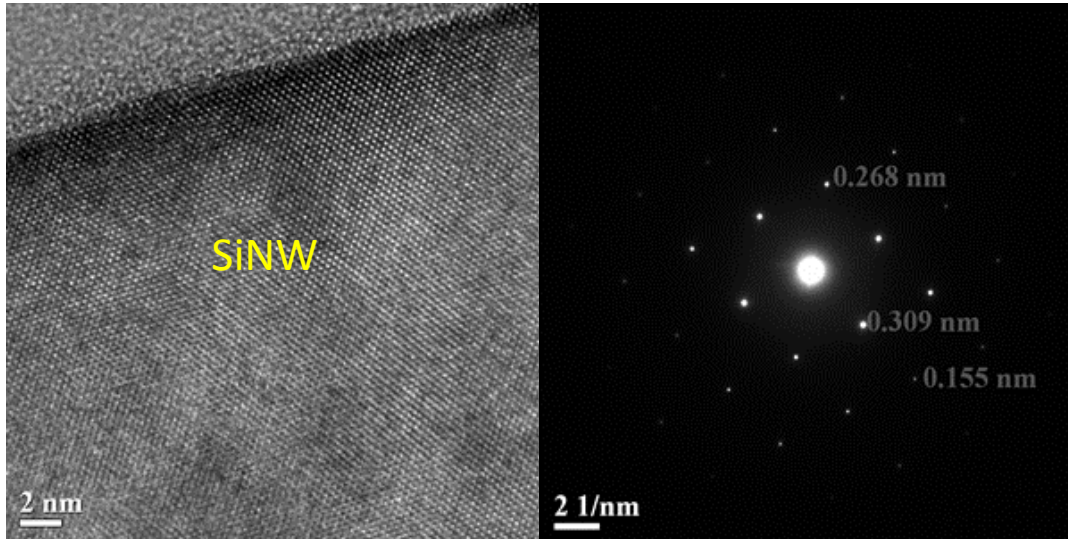


圖 3-14 (左圖) P-I-N 矽奈米線 HRTEM 圖，(右圖)矽奈米線晶格繞射圖。



3.4 矽奈米線之接觸電阻、及電阻率的量測

在元件製程中，我們設計了可量測接觸電阻及電阻率的特定測試區域，以四點探針的量測方式，針對元件進行阻值大小的分析。

3.4.1 接觸電阻(Contact resistance)量測

接觸電阻是指半導體元件中，金屬和重摻雜矽的接觸面所產生的電阻，由於元件在沉積完全金屬後，金屬和矽的接觸面處會產生許多斷鍵，使得接觸電阻增加，因此在元件製程中，藉由 H₂-sinter，反應溫度 400 °C、30 分鐘的處理後，氫原子可以擴散至接觸面，進行斷鍵的修補，進而降低接觸電阻。由於我們的元件為矽奈米線，照光後產生的光電流值大約落在 pA 至 nA 之間，因此製程時金屬與矽奈米線元件之間的接觸電阻大小，對於後續量測的電流輸出影響甚大。

測試結構的光學顯微鏡圖圖 3-15，我們利用四點探針(Four-point probe)的量測方式，分別在矽和金屬的測試端點上通入一個已知電流，接著量測兩測試端點間的電壓差，由於元件中有 P-type 矽和 N-type 矽，因此針對兩者分別量測，結果如表 3-1。經由 H₂-sinter 處理後的 p-type Si，其接觸電阻為 4.5 歐姆，而 n-type Si 的接觸電阻則為 3.8 歐姆。

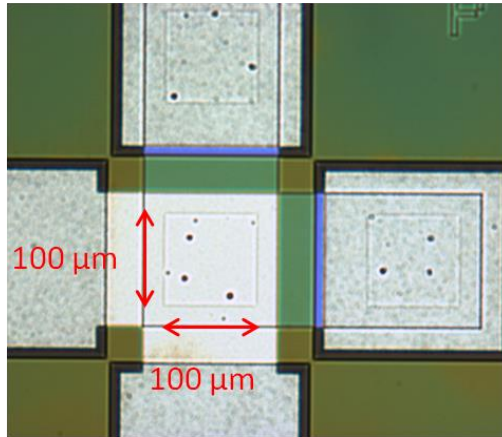


圖 3-15 四點探針量測矽奈米線和金屬間的接觸電阻的光學顯微鏡圖。

3.4.2 電阻率(Resistivity)量測

電阻率(Resistivity)是一個反應材料導電性能的物理量，量測時，在奈米線最外側兩端的電極上，給定一個已知電流 I ，接著量測奈米線內部之間的壓降 V 。藉由四點探針的量測手法，可避免接觸電阻對元件的電阻量測造成影響。實際測試區的光學顯微鏡圖如圖 3-16。接著，依據公式(3-1)及(3-2)，將矽奈米線實際參數 $L=2.5 \mu\text{m}$ 、 $W=100 \text{ nm}$ 、 $t=45 \text{ nm}$ 及所量測到的電阻分別帶入公式(3-1)和公式(3-2)中計算，結果整理如表 3-1。可得知元件之電阻率分別為：p-type 矽為 $2.54 \times 10^{-3}(\Omega\text{-cm})$ 、n-type 矽為 $1.24 \times 10^{-2}(\Omega\text{-cm})$ 。

$$R = \rho \frac{L}{tW}, \quad \rho = R \frac{tW}{L} \quad (3-1)$$

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu_e} = \frac{1}{ne\mu_h} \quad (3-2)$$

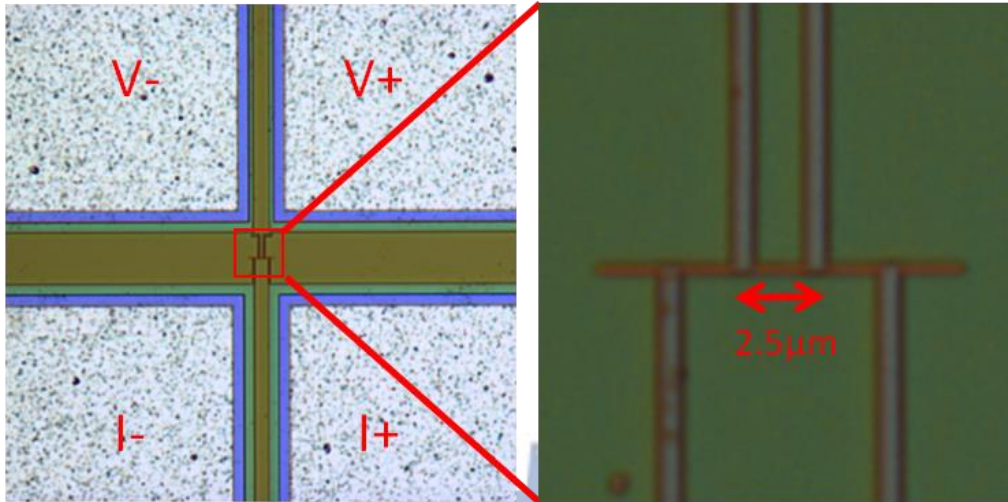


圖 3-16 四點探針量測矽奈米線之電阻率(Resistivity)的光學顯微圖。

表 3-1 P-I-N 矽奈米線元件之接觸電阻及電阻率。

	Contact Resistance	Resistivity($\Omega\text{-cm}$)
P/Metal	4.76 Ω	2.53E-03
N/Metal	3.18 Ω	8.44E-05

從表 3-1 中，我們可發現所量測到電阻及計算出的電阻率，P-type 區域的數值皆高於 N-type 區，這是由於電子遷移率大於電洞的遷移率，使得 P-type 區的電阻率會略高於 N-type 區，因此藉由四點探針量測元件的電阻分析中，可證實我們所製作的半導體元件，具備良好的電特性並符合半導體元件理論。

3.5 結論

經由半導體製程所製作的元件，接下來將做為光感測器的矽奈米線，從電子顯微鏡的結果中，可證實其確實為單晶(single crystalline)的結構，由於單晶結構缺陷(defect)少、光電轉換效率高，此外，完整的結晶結構，更可使元件照光使用後壽命長、不易衰退。另外，為了提高元件的靈敏度，我們將矽奈米線的線寬設計為 100 奈米；而矽奈米線的總長則為 20 μm ，則是期望能吸收數量更多、能量大於能障的光子，提高元件的工作效率。另外，為了找尋最佳工作長度的空乏區之元件，我們在製程中，設計了從 0 μm 到 5 μm 不同長度的 intrinsic region，期望透過後續的元件特性量測、及生物訊號放大量測，找出最佳化條件之感測元件。由電性量測和電子顯微鏡所拍攝的結果中，我們所製作的元件，其初步特性及結構皆符合預期，成功的製作出特性良好之矽奈米線。

第四章 實驗方法與量測裝置

4.1 簡介

在本研究中，我們將建立一個生醫感測平台，於系統中整合了銀染技術與 P-i-N 矽奈米線太陽能電池，針對特定蛋白質與分子的反應，進行一系列的電性量測與分析。在本章節中，將分成兩大部分進行介紹，第一部分是針對 P-i-N 矽奈米線元件，做為太陽能電池的基本元件特性的量測系統介紹；接下來，將進一步把矽奈米線元件應用於可偵測低濃度生物分子的感測器上，因此，第二部分將針對 P-i-N 矽奈米線元件，做為生物感測器偵測平台之架設與量測系統介紹，其中包含了：生物分子表面修飾技術、銀染放大技術、平台式掃描機量測免疫反應技術、以及遮蔽光源實驗之量測裝置介紹。

4.2 P-I-N 矽奈米線之太陽能電池特性量測系統

4.2.1 太陽能電池 I-V 特性量測

於量測太陽能電池元件特性的量測研究中，主要利用 Agilent 4156c 半導體分析儀進行太陽能電池電流-電壓特性的量測，並利用 GPIB 介面連接半導體分析儀及 ICS 軟體系統。分析儀利用(source measurement units, SMU)提供一個已知電壓並量測電流輸出，反之亦可，SMU 已廣泛被使用於量測太陽能電池的電流-電壓特性。另外，量測系統所使用的光源為鎢絲汞燈，經光度計測量後，光源強度為 31.8 mW/cm^2 。量測

時，將元件放置於 probe station 中心底座上，並蓋上蓋子使量測環境避免外界干擾，利用探針與元件的 p-type 和 n-type 金屬電極接觸進行量測，如圖 4-1 左圖。於光電流量測時，透過上蓋中的玻璃圓孔，將光源垂直入射於晶片上，如圖 4-1 中圖；於暗電流量測時，則利用錫箔紙將透光玻璃圓孔遮蔽，如圖 4-1 右圖

4.2.2 太陽能電池低溫量測

由於溫度對一般太陽能電池的輸出電壓及轉換效率有著重要的影響，因此，想探討我們所製作的 P-i-N 矽奈米線太陽能電池，在溫度變化下的元件特性及表現。低溫下的元件特性量測與 4.2.1 節中的 probe station 系統是相同的，將量測系統外接 Lakeshore 340 Temperature Controller 進行控溫作業，並將金屬腔體抽真空、及通入液態氮為低溫量測進行前置準備。在本研究中，針對溫度對矽奈米線元件的特性量測，我們總共進行了四個溫度點的量測，分別為 100 K、200 K、250 K 及 300 K。

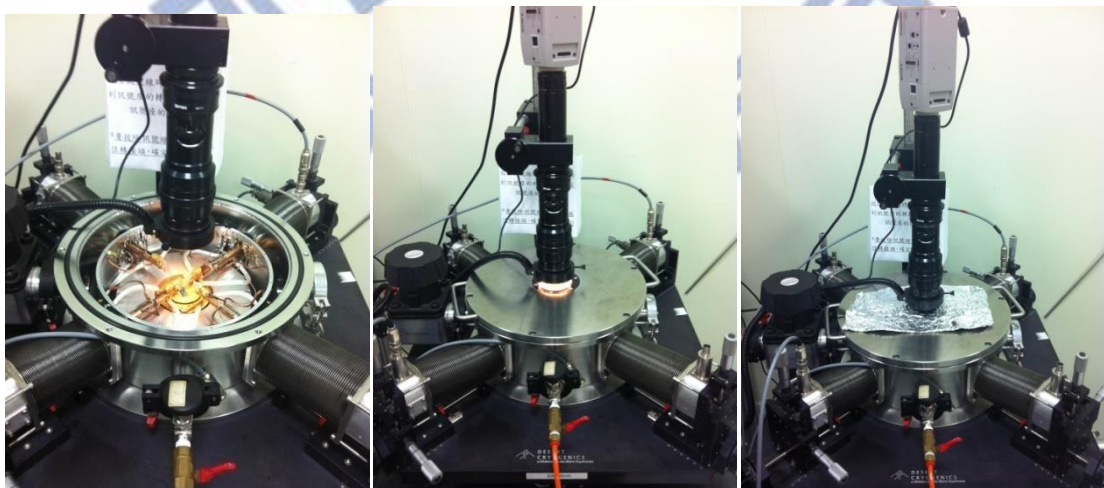


圖 4-1 太陽能電池 I-V 特性量測及低溫量測裝置圖。(左)探針與元件電極接觸，(中)光電流量測，(右)暗電流量測。

4.3 生物分子表面修飾

由於整體研究架構是利用元件做為生物感測器，而感測的對象為檢體中微量存在之特定蛋白質或抗體的濃度及含量。因此，針對生物分子的選擇，我們將採用 NHS-Biotin 分子與 Streptavidin 蛋白質做結合，兩者間存在著極強的親和力，且具有高度特異性。因此藉由此修飾系統，期望找出我們所製作之高靈敏度元件，所能偵測之最低濃度極限值。

4.3.1 表面修飾 APTES (Linker)

1. 玻璃試片清洗

將玻璃蓋玻片浸泡在丙酮(Acetone)中，以超音波震盪機清洗表面 10 分鐘，接著再將蓋玻片置於酒精(Ethanol)中，同樣以超音波震盪機清洗表面 10 分鐘，最後，把蓋玻片放入異丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)中，以超音波震盪機清洗 10 分鐘。利用三種不同有機溶劑清潔完後，以去離子水將表面洗淨，並以氮氣槍將蓋玻片表面吹乾。

2. 於蓋玻片表面修飾 APTES

- (1) 配置濃度為 2% 的 APTES(3-aminopropyl triethoxysilane)溶液，其分散溶劑為乙醇，分子式為 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。
- (2) 將蓋玻片分別置於 24 孔盤中，並於每個 well 中加入 1 mL 的 APTES；接著以超音波震盪機反應 1 分鐘，靜置 9 分鐘。
- (3) 反應 10 分鐘後，把 well 中的 APTES 溶液抽掉，並加入乙醇清洗、震盪 3 分鐘，如此重覆三次。將沒有成功修飾到蓋玻片上的 APTES 分子洗掉。

(4) 最後以氮氣槍將蓋玻片吹乾，接著放到 hotplate 上以 100°C 烘烤 10 分鐘。加熱目的是為了使修飾於玻片表面上的 APTES 分子垂直立於表面，這樣的構型將有利於之後與蛋白質的結合。蓋玻片上生物分子修飾示意圖如圖 4-2。

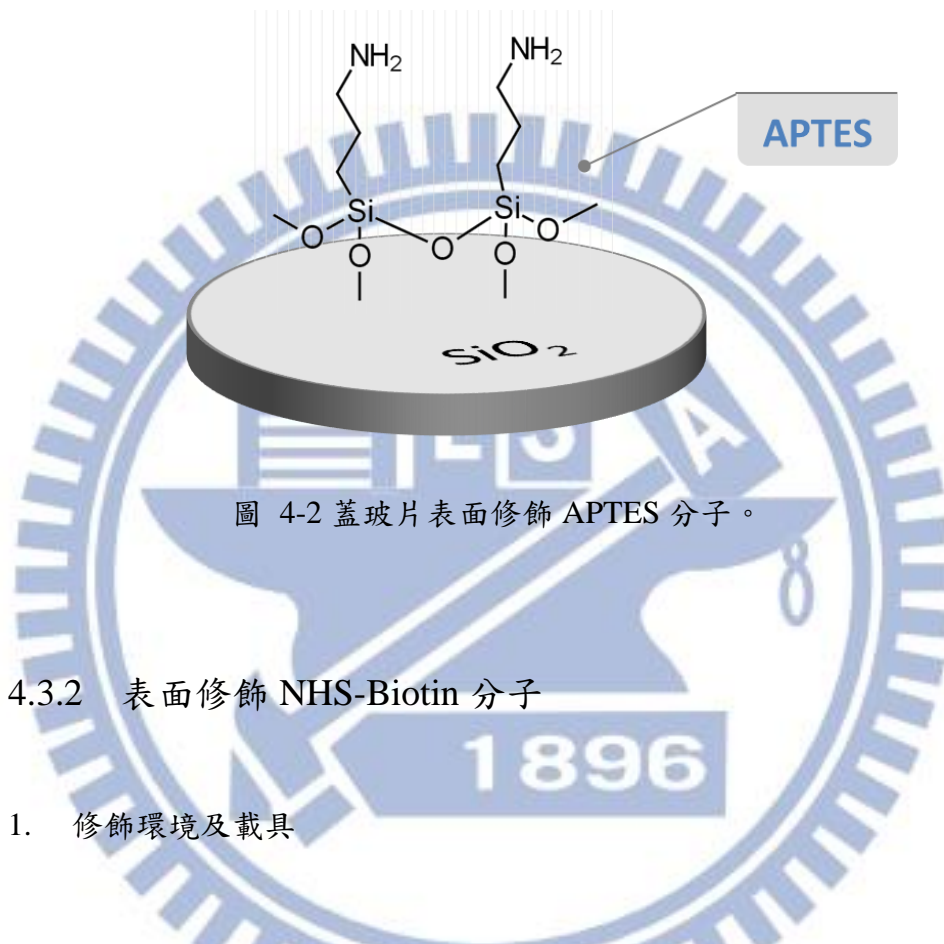


圖 4-2 蓋玻片表面修飾 APTES 分子。

4.3.2 表面修飾 NHS-Biotin 分子

1. 修飾環境及載具

首先，如圖 4-3，在 PDMS 上以鑽孔器鑽出直徑為 6 mm 的孔洞，接著再將表面已修飾 APTES 分子的蓋玻片黏附在 PDMS 孔洞的底部，因此蓋玻片與 PDMS 兩者間即形成一個直徑為 6 mm，下方以蓋玻片形成封閉凹槽環境。於此裝置中進行反應是為了固定生物分子於蓋玻片上的修飾面積、另外，由於修飾液體的液面高度增加，因此也能增加與反應物間的碰撞機會。

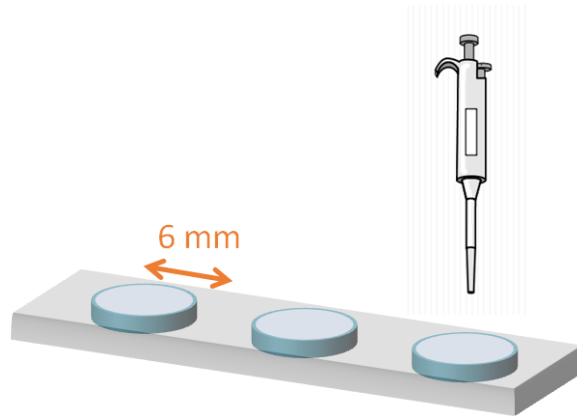


圖 4-3 生物分子表面修飾之 PDMS 載具與蓋玻片示意圖。

2. 修飾 NHS-Biotin 分子

將 NHS-Biotin 粉末，分散於 Dimethyl sulfoxide (DMSO) 和 1 倍 Phosphate buffered saline (PBS) 溶劑中，配置成濃度為 1 mg/mL 的 NHS-Biotin 溶液。

- (1) 於蓋玻片上修飾 APTES，步驟同 4.2 節。
- (2) 接著，在 PDMS 和蓋玻片所形成的 well 中，加入 40 μ L 的 NHS-Biotin 溶液，接著用 pipetting 的方式將液體混合均勻，以增加 Biotin 分子與 APTES 的碰撞機會並幫助兩者鍵結。靜置反應 overnight。最後蓋玻片上生物分子修飾如圖 4-4。

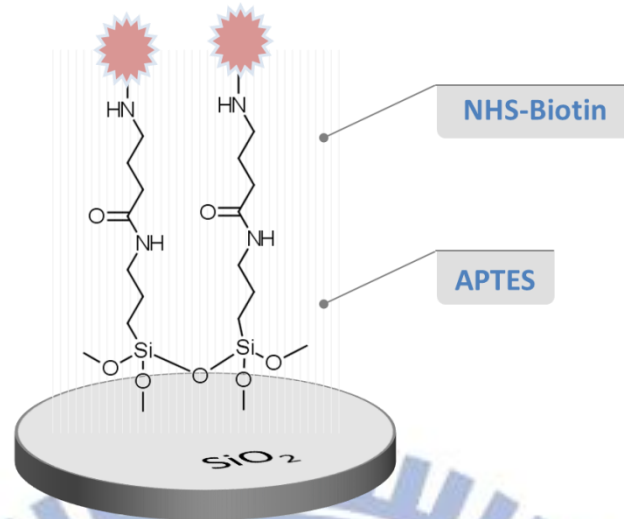


圖 4-4 蓋玻片表面上有 APTES 和 NHS-Biotin 鍵結之示意圖。

4.3.3 表面修飾 Gold-labeled Streptavidin 蛋白

將鍵結 5 nm 金奈米粒子的 Streptavidin 蛋白質(濃度為 0.1 mg/mL、分子量為 240 kDa)，以 1 倍 PBS 緩衝液進行 10 倍稀釋，濃度分別稀釋為 40 nM、4 nM、400 pM、40 pM、4 pM 五個濃度。

- (1) 於蓋玻片上修飾 APTES，如 4.2 之步驟。
- (2) 接著修飾 NHS-Biotin 分子，如 4.3 之步驟。
- (3) 在 PDMS 和蓋玻片所形成的 well 中，為了把沒有與 APTES 鍵結的 NHS-Biotin 去掉，減少非專一性鍵結對於實驗的干擾，我們以 PBS 溶液將試片清洗三次、每次三分鐘，最後再以去離子水清洗一次。
- (4) 接著在 PDMS 和蓋玻片所形成的 well 中，加入不同濃度的 Streptavidin 蛋白質，靜置反應 180 分鐘。分子修飾示意圖如圖 4-5。

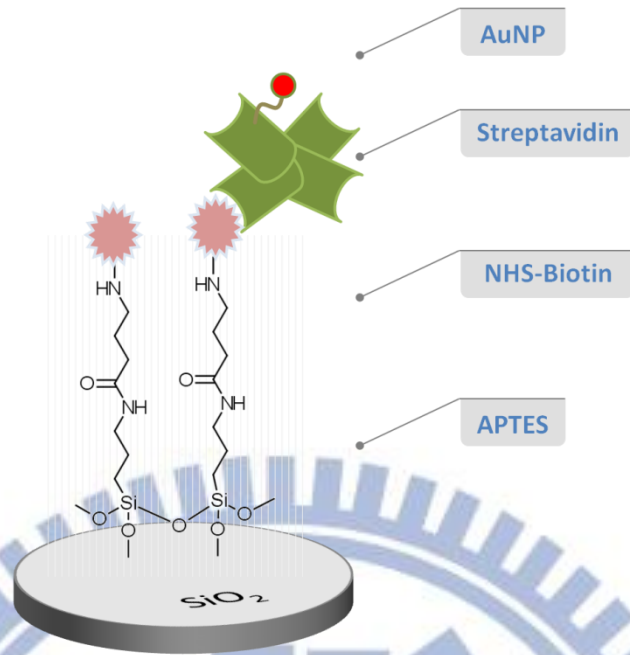


圖 4-5 蓋玻片表面有 Biotin 和帶有 5 奈米金粒子結合的 streptavidin 鍵結之示意圖。

4.3.4 銀染(Silver enhancement)訊號放大技術

利用金奈米粒子的催化作用，銀染試劑中的銀離子可還原成金屬銀，並沉積於金奈米粒子的表面上；藉由金屬銀包覆在金奈米粒子上，可將原本微量、奈米尺度的生物免疫反應轉化成可判讀的訊號輸出。

- (1) 於蓋玻片上修飾 APTES，步驟如 4.2。
- (2) 接著修飾 NHS-Biotin 分子，步驟如 4.3。
- (3) 將有修飾金奈米粒子的 streptavidin 蛋白與 NHS-Biotin 分子進行反應，步驟如 4.4。
- (4) 在 PDMS 和蓋玻片所形成的 well 中，為了把沒有與 NHS-Biotin 鍵結的 Gold-labeled Streptavidin 去掉，減少非專一性鍵結對於實驗的干擾，我們以 PBS 溶液將試片清洗三次、每次三分鐘，最後

再以去離子水清洗一次。

- (5) 將溶液 A 和溶液 B，以等體積配製成銀染試劑，接著於每個 well 中加入 40 μL 的銀染試劑，反應 8 分鐘。
- (6) 加入去離子水中止銀染反應，並以去離子水清洗試片。分子修飾示意圖如圖 4-6。

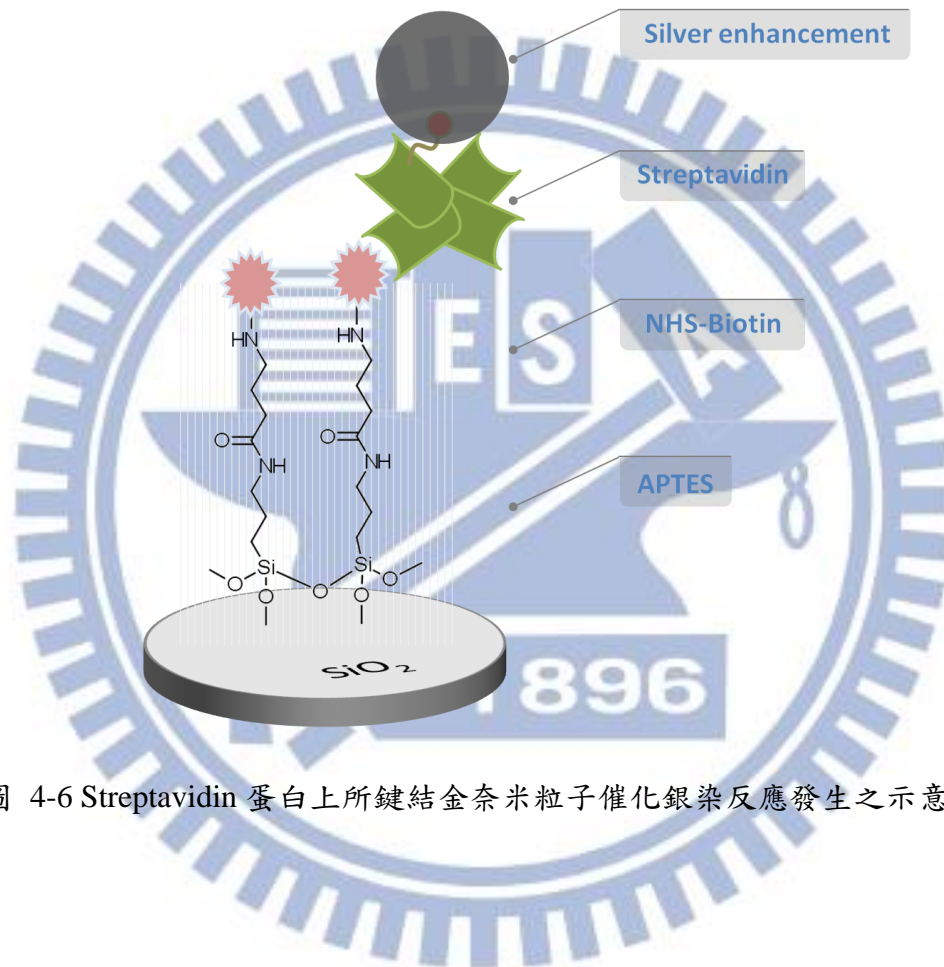


圖 4-6 Streptavidin 蛋白上所鍵結金奈米粒子催化銀染反應發生之示意圖。

4.4 平台式掃描機偵測免疫反應技術

為了找出銀染放大反應的最佳化反應時間，在生物修飾試片完成後，我們引入一個快速且簡單的篩檢技術，取代原本耗時且繁複的實驗方法，實驗流程示意圖如圖 4-7。原先操作方式為以掃描式電子顯微鏡，觀察不同銀染時間下，銀分子在不同濃度 streptavidin 蛋白下的成長構型及分散均勻度，經由繁冗的實驗手法找出最適當的銀染反應時間。因此，為了測試大量參數及快速萃取出結果，我們引入一個簡易的光學掃描技術，偵測銀染反應的色度變化與不同蛋白濃度間的檢量關係，找出適合五個蛋白質濃度點的最佳化銀染反應時間。

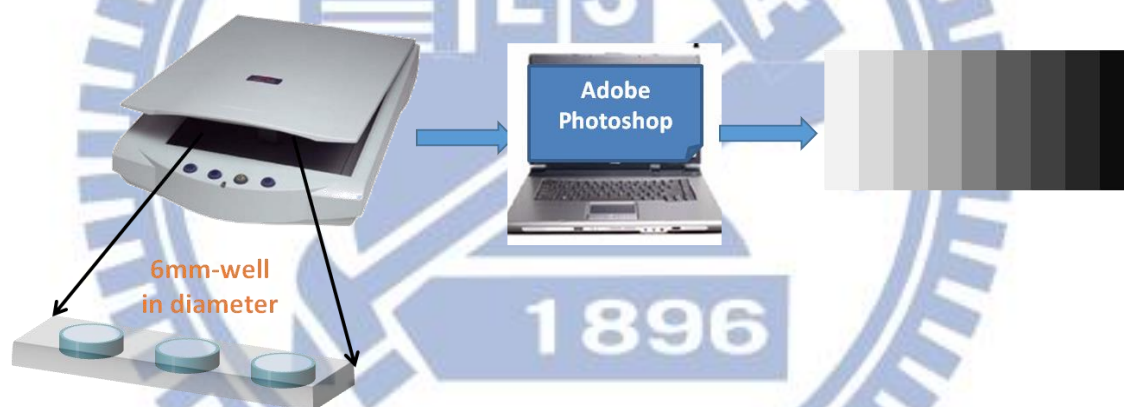


圖 4-7 掃描技術將銀染後之生物試片轉換為灰階度之流程示意圖。

4.4.1 銀染放大反應偵測裝置

利用實驗室既有的平台式掃描機(UMAX Astra 3400)，針對已完成銀染放大反應之蓋玻片進行色度掃描，掃描時的灰階度設定為 8-位元，因此依顏色差異共分成 256 個灰階度變化。接著將掃描結果利用 Adobe Photoshop® 軟體，以固定圈選面積 138 x 138 pixels，實際軟體操作頁面如圖 4-8，針對蓋玻片上有色度反應區域進行灰階

值的轉換及輸出。藉由軟體運算，每一組實驗條件皆為灰階度平均值±標準差(n=3)；如圖 4-9 最後將不同濃度生物分子經銀染厚的色度變化轉換成灰階值輸出。

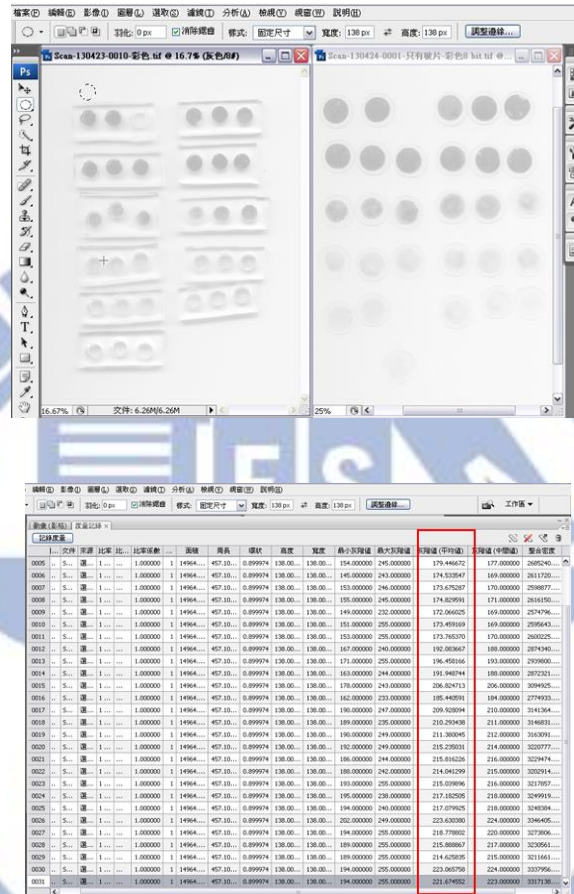


圖 4-8 軟體運算將銀染色度轉換成灰階度。(上圖)固定圈選面積。(下圖)選取 Adobe Photoshop® 軟體運算之平均灰階值。

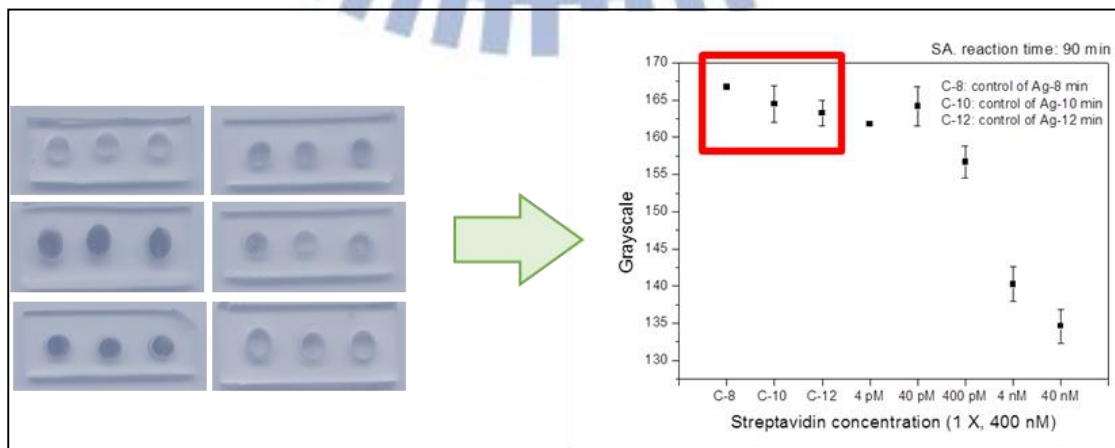


圖 4-9 已完成銀染之生物試片掃描後轉換成灰階值輸出。

4.5 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列之生物感測平台

在本研究中，我們設計了一個太陽能電池陣列的生物感測平台，由於生物檢體中，我們所欲檢測的特定蛋白分子會受到不同檢體環境，如 pH 值、離子濃度的影響而產生差異，因此為了排除上述干擾，我們將生物檢體與感測元件系統分離，並利用不同濃度之生物試片經銀染反應後，對感測元件產生不同程度遮光之光學變化，最後，藉由半導體分析儀，可偵測不同濃度蛋白質其不同光電流之電訊號輸出。

4.5.1 生物分子遮蔽光源實驗之量測裝置

在遮蔽光源的量測裝置中，擁有光學訊號輸入及電訊號的輸出及判讀，其中包含了三個部分，如裝置示意圖 4-10：第一部分為光學訊號輸入來源，我們使用普通鎢絲汞燈做為量測之光源系統。接著，第二部分則為特定待測生物分子試片，我們使用拋棄式玻璃蓋玻片，於其表面修飾不同濃度之特定生物分子，修飾方法如 4.3 節所介紹，之後利用生物分子上所鍵結之奈米金粒子做為標記，搭配銀染技術放大生物分子免疫反應訊號；另外，我們利用兩片不透光的壓克力，設計了可裝載拋棄式生物試片之載台，其中蓋玻片載台高度以高 2 公分之銅柱固定，壓克力厚度均為 2 mm，上方壓克力孔洞直徑為 8 mm、下方孔洞直徑為 6 mm，而蓋玻片直徑為 8 mm，因此恰可將蓋玻片置於孔洞凹槽內進行量測。第三部分為 P-i-N 矽奈米線太陽能電池感測陣列，首先，我們將進行感測工作的 P-i-N 元件固定於 PCB 板上，再將感測區利用打線的方式連接至 PCB 板電極上，接著於電極上銲接排針，透過鋁盒上的 VNC 轉接頭連接 Agilent 4156 半導體分析儀，再利用 GPIB 做為分析儀與 ICS 操控軟體的介面，量測光電流之電訊號

輸出，於量測時，生物修飾試片與感測晶片均放置於鋁盒內並蓋上蓋子，避免外界環境對感測系統的干擾及影響。

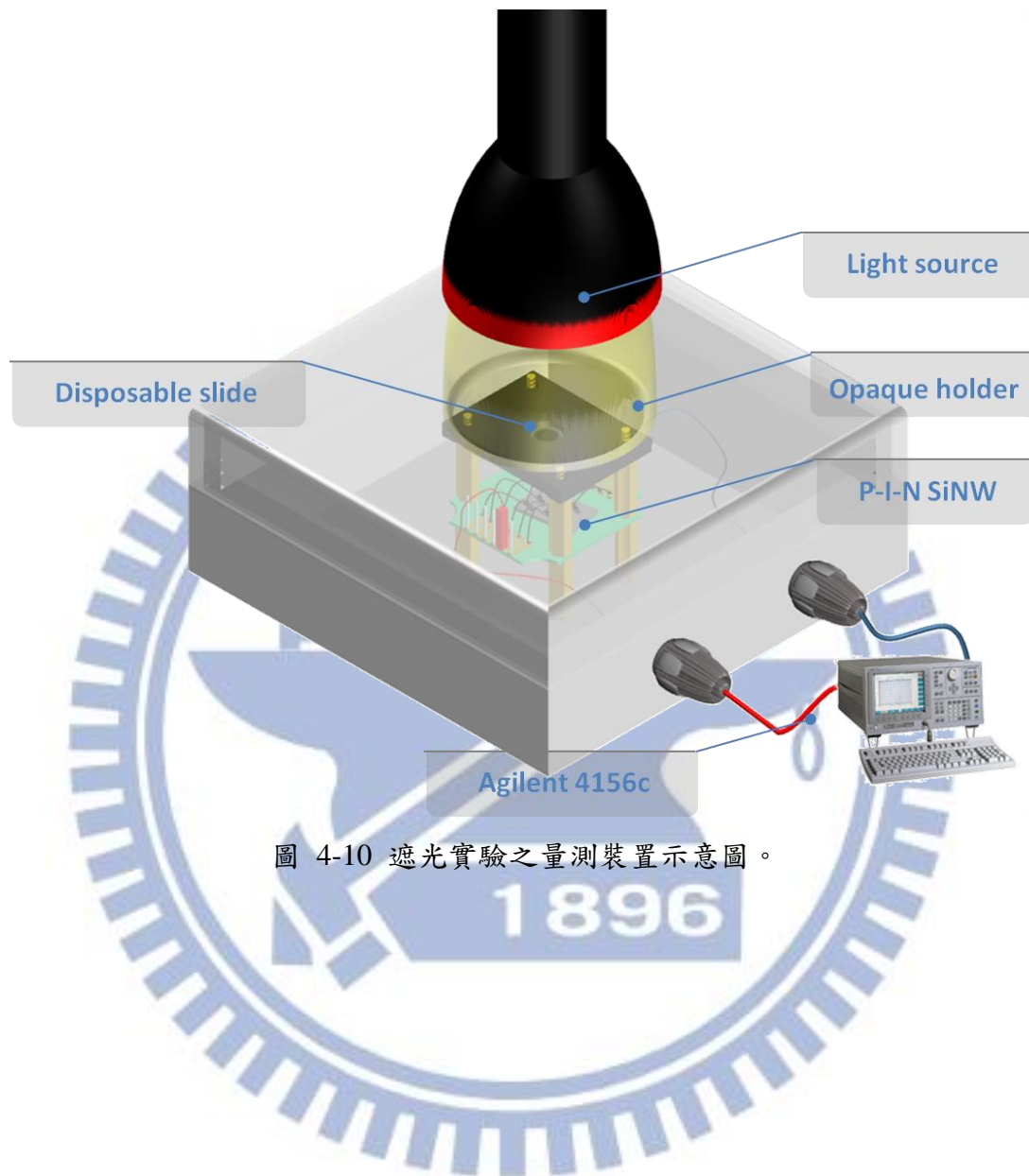


圖 4-10 遮光實驗之量測裝置示意圖。

第五章 實驗結果與討論

5.1 簡介

我們所製作的矽奈米線，將應用為對光敏感之生物感測器，因此在本章節中將針對奈米線元件應用在太陽能電池之特性上加以討論，包含太陽能電池的基本特性，如 I-V 電性量測、以及探討不同 intrinsic region 長度之元件，其照光前後的閉路電流(I_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子(Fill Factor, FF)、光電轉換效率(Conversion efficiency, η)。另外，我們探討影響太陽能電池輸出特性的其中兩個重要因子：光強度、和溫度，並藉由各個參數的分析，期望找出表現特性好的元件，可做為後續感測元件的應用。接下來，於生物感測平台的實驗上，將由生物分子表面修飾作為開端，並利用掃描機判別生物試片的色度變化，最後將針對 P-i-N 矽奈米線太陽能電池陣列，感測不同濃度生物分子進行分析與討論。

5.2 P-i-N 矽奈米線元件之基本特性量測分析

我們所設計的太陽能電池元件中，除了針對 intrinsic region 的長度做變化之外，另外還設計了兩種通道數量的矽奈米線，分別為單通道矽奈米線(單根矽奈米線)、及多通道矽奈米線(一百根奈米線)兩種元件。首先，針對這兩種不同通道數量的矽奈米線進行元件的基本特性量測及分析。

5.2.1 單通道矽奈米線之 I-V 特性分析

圖 5-1 是單通道矽奈米線照光後，實際量測電流-電壓特性的結果，這六個曲線為 P-N 及 P-i-N 矽奈米線結構於照光後的 I-V 關係

圖，奈米線線寬為 80 奈米，其中 intrinsic region 長度分別為 0、1、2、3、4、5 μm ，從圖 5-1 中可看到結構中有 intrinsic 層介入時，其光電流數值會明顯增加，隨著 intrinsic region 長度增加，則光電流值亦會隨之增加，由 intrinsic 長度 1 μm 到 5 μm ，其光電流數值分別為 200 fA、432 fA、560 fA、687 fA、775 fA。從之結果可發現，單通道矽奈米線元件照光後產生的光電流數值均偏低，皆落在 fA 的級距中，另外，若元件為 P-N 結構而無 i 層結構介入，則其照光後幾乎無光電流產出，且元件特性幾乎與無照光時所量測的結果相似，我們推測單根 P-N 矽奈米線由於受限於奈米結構尺度過小，因此可吸收光的面積太小，且於製程時的任何 defect 皆會影響元件表現，所以照光後產出的光電流值極微小，另外，其光電流也已達量測機台之最低量測極限值，因此最後呈現的 IV 特性曲線會與未照光時相似。

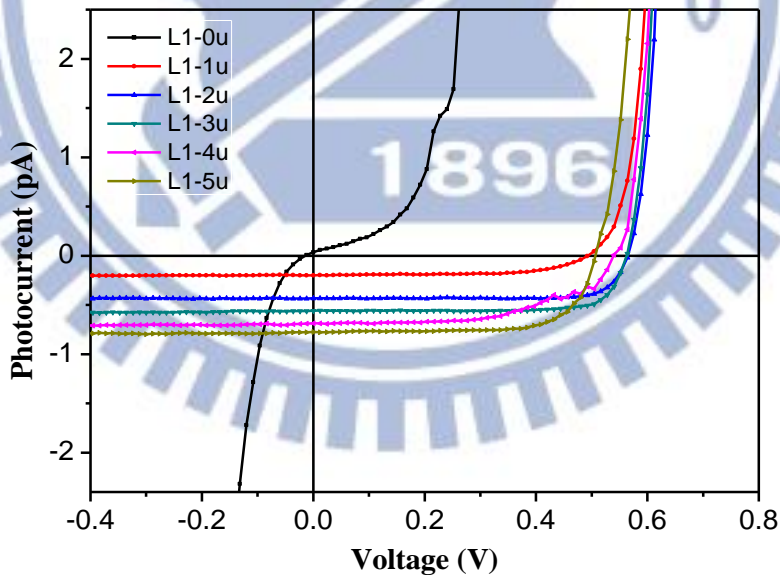


圖 5-1 單通道矽奈米線，照光後之 I-V 光電流特性曲線。

5.2.2 多通道矽奈米線之 I-V 特性分析

圖 5-2 為多通道矽奈米線照光後的電流-電壓曲線，這六個曲線為 P-N 及 P-i-N 矽奈米線結構於照光後的 I-V 關係圖，其中 intrinsic region 長度分別為 0、1、2、3、4、5 μm ，奈米線線寬為 130 奈米，從圖 5-2 中顯著地發現當結構為有 intrinsic 層介入的 P-i-N 結構時，相較於無 intrinsic 層介入的 P-N 結構，元件於偏壓為零時的光電流數值會明顯增加，另外，對於 P-i-N 結構，隨著 intrinsic region 長度增加，則光電流值亦會隨之增加，不過增加的幅度漸趨近飽和；intrinsic region 長度由 1 μm 到 5 μm ，其光電流數值分別為 95.87 pA、154.51 pA、196.17 pA、220.85 pA、245.04 pA，光電流值相較於單通道矽奈米線大幅提升至 pA 的級距內，甚至增加超過一百倍。另外，圖 5-3 為元件於未照光下所量測的暗電流 I-V 特性曲線，於偏壓為零時，暗電流不隨 intrinsic 區域的長度變化而有所改變，數值皆接近零，符合一般二極體之電流-電壓特性表現。由於一百根矽奈米線相較於單根奈米線，於太陽能電池之亮暗電流特性上表現地更加穩定，且能穩定輸出較大之光電流，因此我們將選用多通道(一百根)矽奈米線做為之後的生物感測量測元件，並於接下來的生物感測實驗中，嘗試找出最佳化 intrinsic region 長度之感測元件。

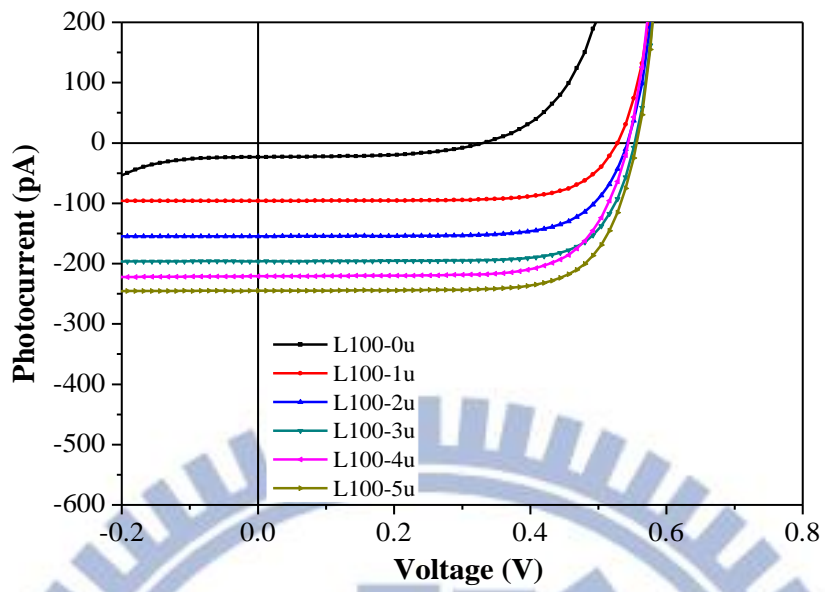


圖 5-2 多通道矽奈米線，照光後之 I-V 光電流特性曲線。

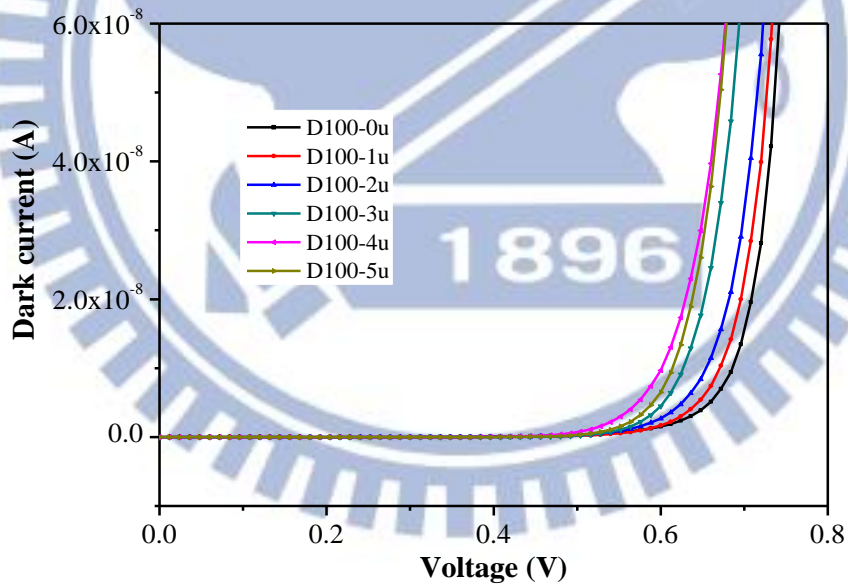


圖 5-3 多通道矽奈米線，無照光下之 I-V 暗電流特性曲線。

5.2.3 P-I-N 矽奈米線元件之重要參數分析

由 5.2.2 節之基本元件 I-V 特性量測結果，我們可進一步將單通道矽奈米線、及多通道矽奈米線整理並計算太陽能電池的相關重要參數，如開路電壓(V_{oc})、短路電流(I_{sc})、電流密度(J_{sc})、填充因子(FF)、轉換效率(η)等等，結果整理於表 5-1。其中 V_{oc} 及 I_{sc} 這兩個參數可直接由元件照光後的電流-電壓量測圖中直接萃取出來，而 J_{sc} 電流密度則由不同 i 長度條件之元件，其接受光源照射之投影面積為單位面積下的電流輸出，投影面積計算方式如：

$$\text{投影面積 } A = (\text{Intrinsic region length} \times \text{dimension of nanowire}) \\ + (\text{重摻雜 p 和 n 區內的空乏區寬度})$$

投影面積為 intrinsic region 的長度再加上重摻雜 p-type 及 n-type 區內的空乏區長度，由於重摻雜區域內的空乏區寬度遠小於 intrinsic region 的長度，因此投影面積我們直接以 i 長度乘上矽奈米線的實際線寬。

表 5-1 P-i-N 矽奈米線之相關重要參數。

參數 奈米線		Voc (V)	Isc (A)	Jsc (mA/cm) ²	FF	η (%)
	i 長度 (μm)					
單通道	0			NA		
	1	0.49	2.00E-13	0.24	0.65	0.24%
	2	0.56	4.32E-13	0.26	0.81	0.38%
	3	0.56	5.60E-13	0.23	0.79	0.32%
	4	0.54	6.87E-13	0.21	0.56	0.20%
	5	0.51	7.75E-13	0.19	0.72	0.22%
多通道	0	0.33	2.33E-11	0.60	0.53	0.32%
	1	0.53	9.59E-11	0.70	0.71	0.83%
	2	0.54	1.55E-10	0.57	0.72	0.69%
	3	0.54	1.96E-10	0.48	0.76	0.62%
	4	0.54	2.21E-10	0.40	0.71	0.49%
	5	0.56	2.45E-10	0.36	0.73	0.46%
Axial P-i-N	4	0.29	3.11E-11	3.5	0.51	0.5%

由於單通道矽奈米線的光電流輸出整體偏小，因此於接下來的實驗我們將採用多通道矽奈米線做為感測元件使用。另外，我們也將所製作的 P-i-N 矽奈米線太陽能電池元件，與國外頂尖團隊 Lieber 實驗室所製作的類似結構之單軸式 P-i-N 矽奈米線進行元件特性的比較與討論。其中，我們所製作的多通道矽奈米線，結構中加入了 intrinsic region，且不論長度，於填充因子(Fill factor)及轉換效率上的表現皆優於 Lieber 團隊。因此，可證實本研究藉由半導體製程所製作出的 P-i-N 矽奈米線擁有相當優良的太陽能電池元件特性，對於接下來元件的生醫感測應用相當有信心。

5.2.4 光源強度對 P-i-N 矽奈米線元件特性之探討

為了探討更多有關 P-i-N 矽奈米線太陽能電池的特性，我們特別引入了與太陽能電池輸出有關的參數，其一即為光源強度。在實驗中，光源強度由 0 增強到最大為 40 mW，並於每個光源強度下量測不同 intrinsic 長度之元件的電流電壓表現。圖 5-5 顯示了 I_{SC} 與光源強度呈線性關係、而圖 5-4 中 V_{OC} 與光源強度則為對數關係，這些結果均與我們所預期的二極體結構之行為相同。而一個照光之理想二極體方程式，取對數後可表示成：

$$\ln(I_{SC}) = \left(\frac{q}{nkT}\right) V_{OC} + \ln I_0 \quad (5-1)$$

其中 n 為理想因子， q 為基本電荷， k 是波茲曼常數， I_0 為飽和電流。由於 I_{SC} 的產出與光源強度成正比關係，因此當光源增強時 I_{SC} 亦會隨之呈線性增加，而 V_{OC} 與 I_{SC} 則為對數關係，亦即表示當光源強度增加時， V_{OC} 則是以對數關係成長。

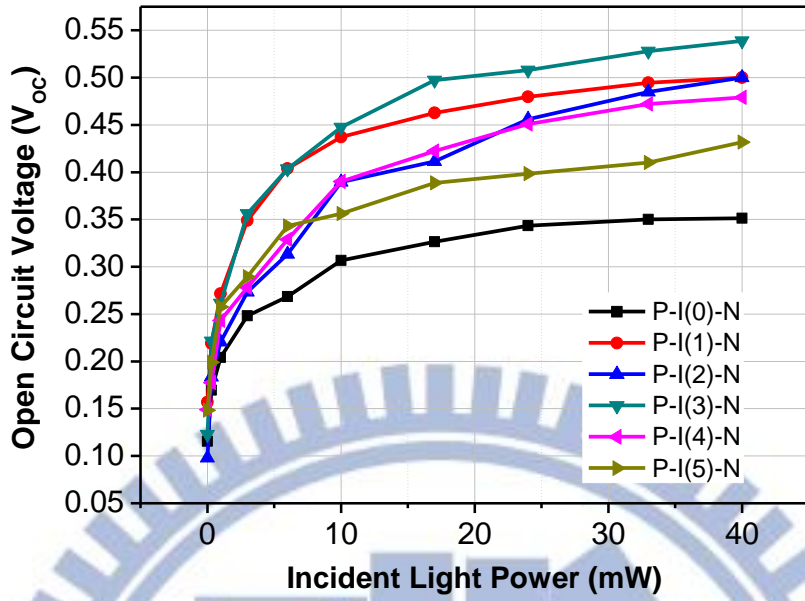


圖 5-4 P-N 與 P-i-N 元件之 V_{oc} 對不同光強度之量測結果。

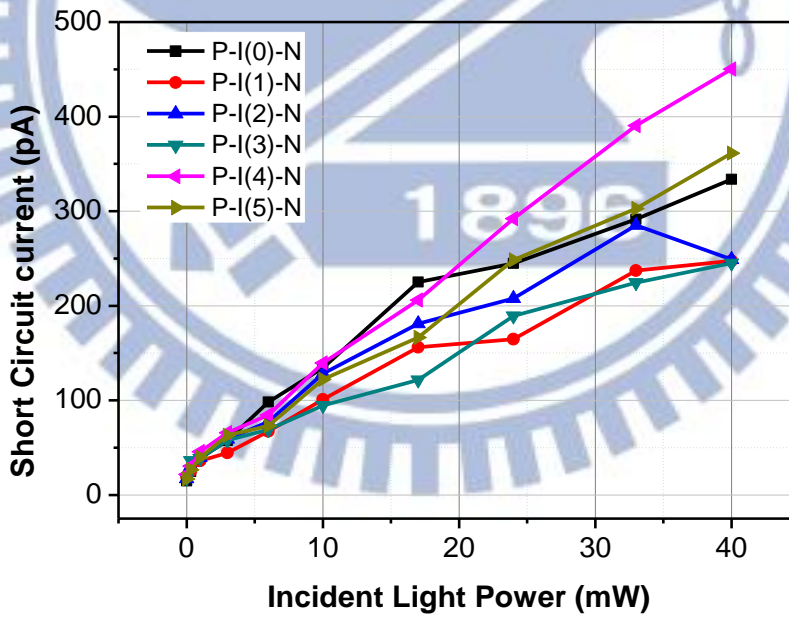


圖 5-5 P-N 與 P-i-N 元件之 I_{sc} 對不同光強度之量測結果。

此外，我們從調整光源強度的量測結果中，取 intrinsic region 長度為 $4\ \mu\text{m}$ 的這組元件，其在不同光源強度下的一組 (V_{oc}, I_{sc}) 為一點，並將 I_{sc} 取自然對數後做圖，圖形為一線性直線，如圖 5-6。根據公式 (5-1) 可發現，圖形中的斜率與二極體的 n 值有關、而截距可推得飽和電流值 I_0 。進一步分析這些結果，對於 intrinsic region 長度為 $4\ \mu\text{m}$ 的這組元件，其 P-N 及 P-i-N 矽奈米線結構的 n 值分別為 2.79 和 3.41，從 n 值的結果可推測結構由於 intrinsic region 的加入而提升了整體元件的品質；另外，P-N 及 P-i-N 矽奈米線結構的飽和電流 I_0 為 5.65 和 2.8 pA，雖然我們原先預測 P-i-N 元件具有較低之飽和電流，亦即元件之漏電流較小，但最後量測結果卻是 P-N 較 P-i-N 結構擁有更低的飽和電流值。

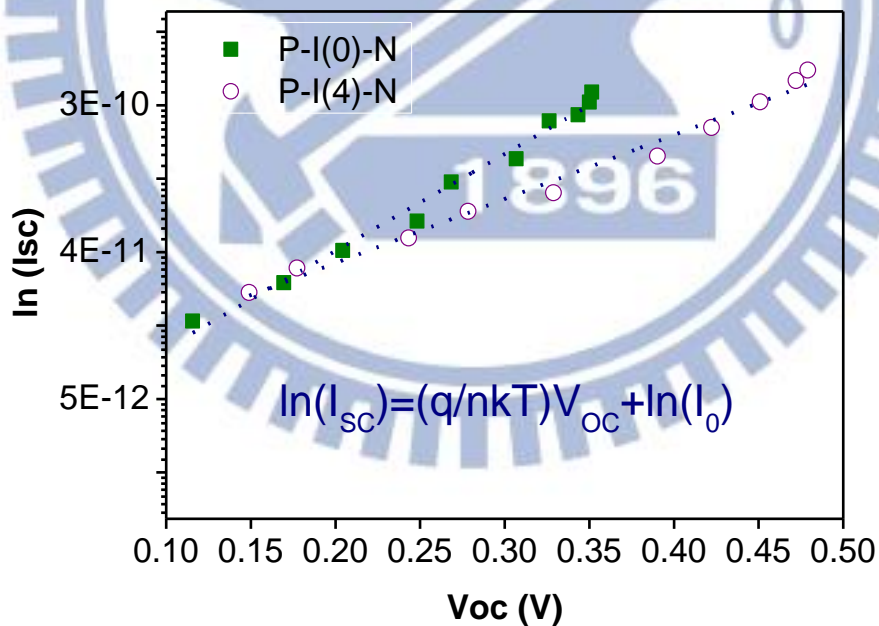
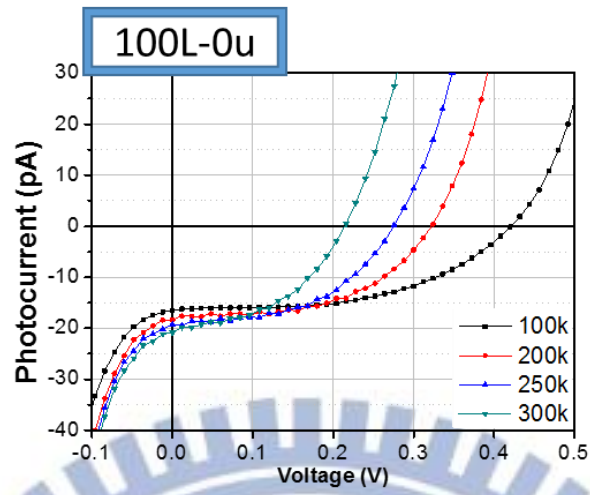


圖 5-6 P-N 與 i 長度為 $4\ \mu\text{m}$ 的 P-i-N 元件之 $\ln(I_{sc})$ 對 V_{oc} 作圖。

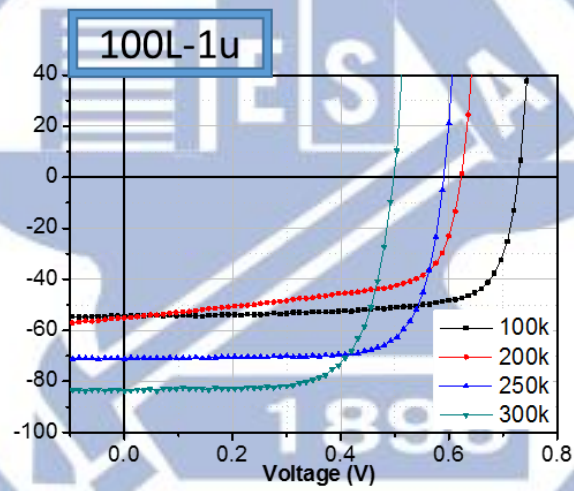
5.2.5 溫度效應對 P-i-N 矽奈米線元件特性之探討

如同其他的半導體元件，太陽能電池對於溫度變化是甚為敏感的，我們對於 P-N 矽奈米線及不同 intrinsic region 長度的 P-i-N 元件進行四個溫度點的電流-電壓特性量測，由圖 5-7 的(a)-(f)中可得知，由於溫度提高時半導體元件的 band gap 會下降，當 i 長度為 0、1、2 μm 這三個條件之元件，其 I_{sc} 隨著溫度增加而微幅增加，然而 i 長度為 3、4、5 μm 條件之元件，雖然在 200 K、250 K 及 300 K 的三個溫度點依舊符合先前闡述的理論，但於 100 K 溫度點時的量測結果，並未符合我們上述所闡述的理論，而是出現混亂的趨勢，我們推測由於進行 100 K 極低溫的量測時，量測腔體上蓋中央的透光玻璃圓孔，由於內外環境溫差過大，因此玻璃產生凝結現象，導致光源照射時其入射光源環境改變，

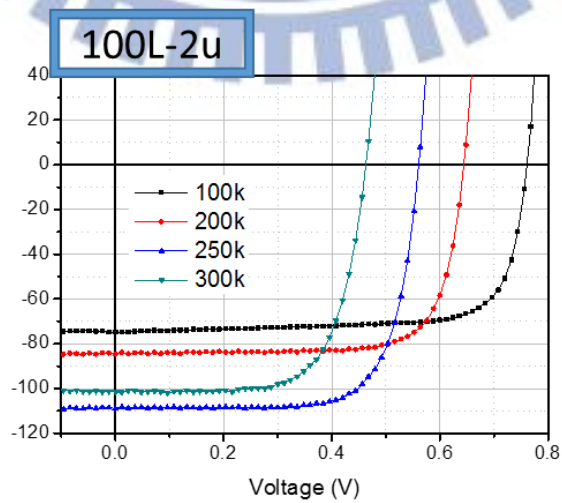
(a) P-N 結構($i=0\mu\text{m}$)



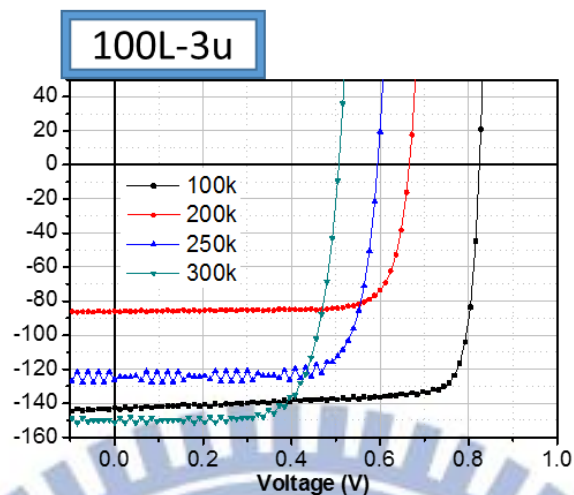
(b) P-i-N 結構 ($i=1\mu\text{m}$)



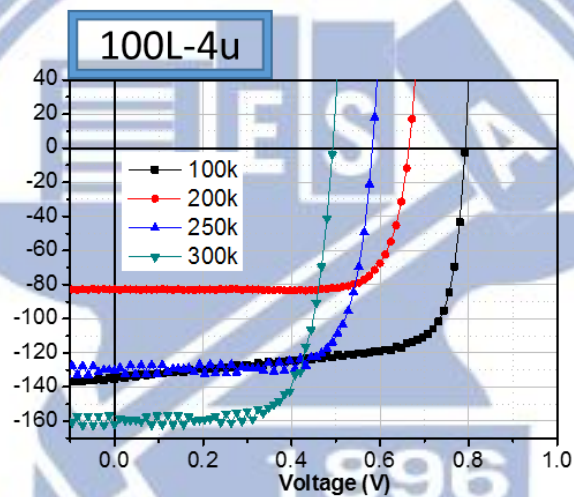
(c) P-i-N 結構 ($i=2\mu\text{m}$)



(d) P-i-N 結構 ($i=3 \mu\text{m}$)



(e) P-i-N 結構 ($i=4 \mu\text{m}$)



(f) P-i-N 結構 ($i=5 \mu\text{m}$)

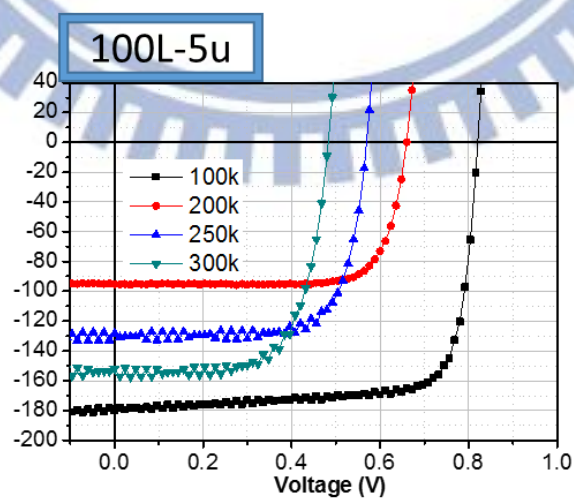


圖 5-7 (a)-(f)為在 300 K、250 K、200 K、100 K 不同溫度下對不同 i 長度元件的電流-電壓分析圖。

5.3 P-i-N 矽奈米線進行生物感測之量測結果分析

在生物感測平台的量測結果主要分為三個部分，第一部分為生物試片的表面修飾形貌，位觀察不同濃度 streptavidin 蛋白質修飾的實際樣貌，我們將修飾完成的 streptavidin 蛋白質催化銀染反應的發生，接著透過觀察 SEM 圖來驗證整個生物分子修飾系統的完整性與精準度。第二部分則是引進掃描技術，將經過銀染反應後生物試片的色度變化透過軟體轉換為灰階值輸出，藉由不同蛋白質濃度間的灰階值變化，找出適合五個濃度區間的最佳化銀染反應時間。第三部分則是於我們所設計的量測平台上，結合上述所完成的生物修飾試片及 P-i-N 矽奈米線太陽能電池晶片，進行生醫感測的量測實驗，整體目標為找出我們所架設的量測平台，針對此特定蛋白質所能偵測的最低濃度，以及可辨識的動態濃度區間。

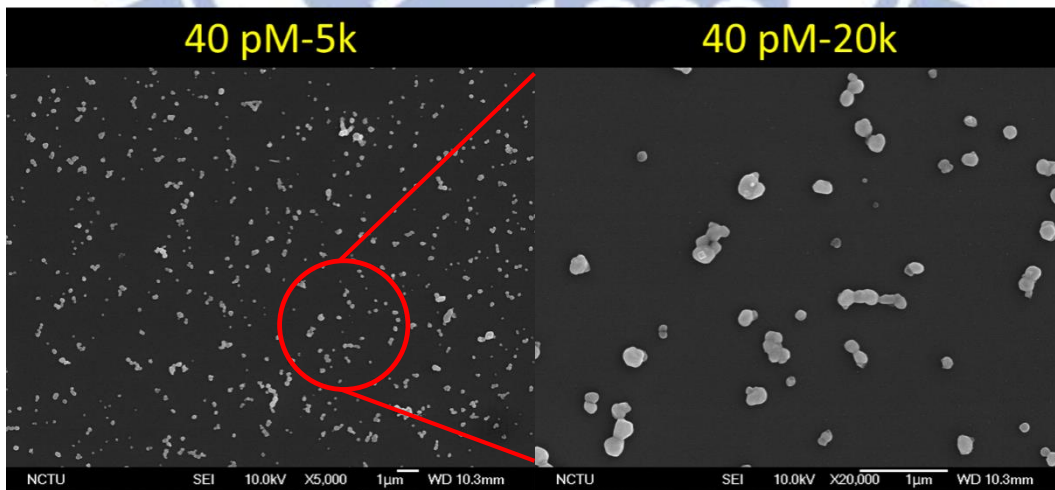
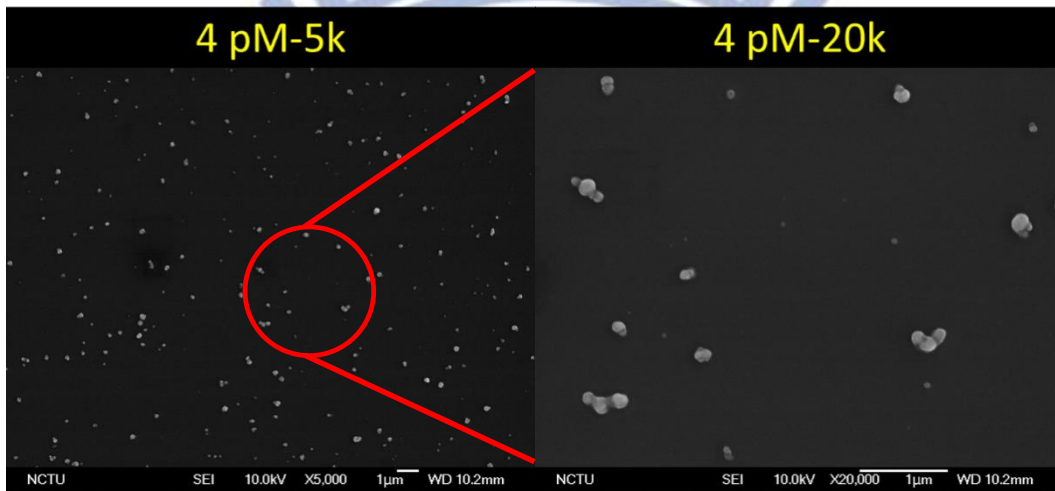
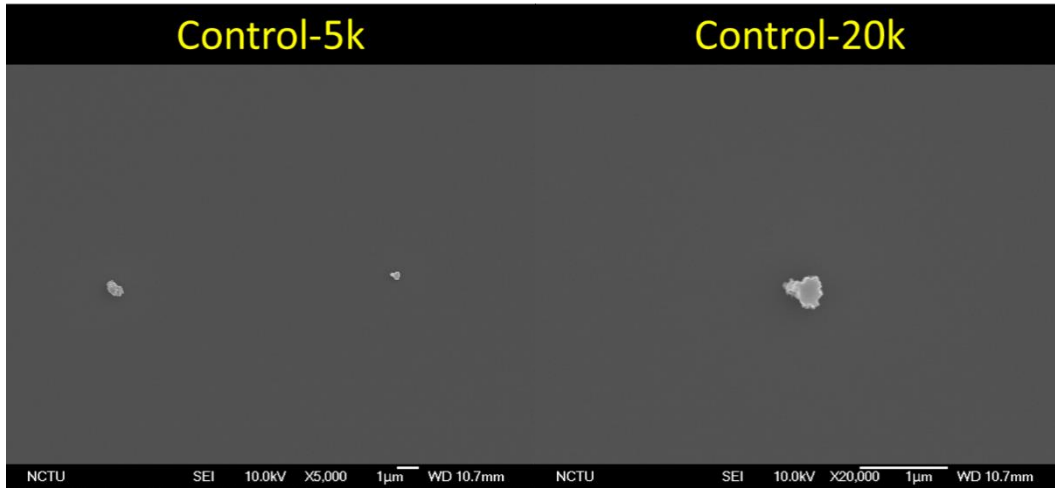
5.3.1 生物分子表面修飾

蓋玻片上修飾了 APTES 的 linker 分子，並與 NHS-Biotin 進行鍵結，接著再修飾上與之有著極強作用力的 Streptavidin 蛋白質，蛋白質上帶有 5 奈米大小的金粒子，並藉由金奈米粒子的催化作用使銀染反應順利完成；圖 5-8 為不同濃度的 streptavidin 蛋白質完成 8 分鐘的銀染反應後，由 SEM 所拍攝的表面實際形貌。其中控制組為蓋玻片上修飾 APTES 與 NHS-Biotin 分子後，直接進行與其他組別相同時間的銀染反應，由結果能證實，我們所進行的銀染反應，的確需要利用金奈米粒子作為引子(AuNP-probe)，才能產生銀粒子的沉積反應，也就是說，表面需要擁有金奈米粒子鍵結的 streptavidin 存在才能發生銀染反應。因此，我們利用金奈米粒子的催化作用將

銀離子還原成銀金屬，使免疫反應進行放大並一句不同蛋白質濃度產生不同程度的色差。

另外，由圖 5-8 可發現，當修飾之蛋白質濃度改變時，銀粒子的成長形貌亦發生變化，於低濃度時，由於蓋玻片表面上所分散的奈米金粒子彼此間相距較遠，因此銀粒子的成長粒徑較為一致；然而，高濃度修飾時，我們則可明顯的發現，由於單位面積下所散佈的奈米金粒子數量級提昇，彼此間距離更靠近，因此由 SEM 圖形可顯著的看到銀粒子的成長甚至產生聚集現象，綜觀所有濃度下的銀染反應 SEM 圖形，可證實我們的修飾手法是均勻且具一致性的。





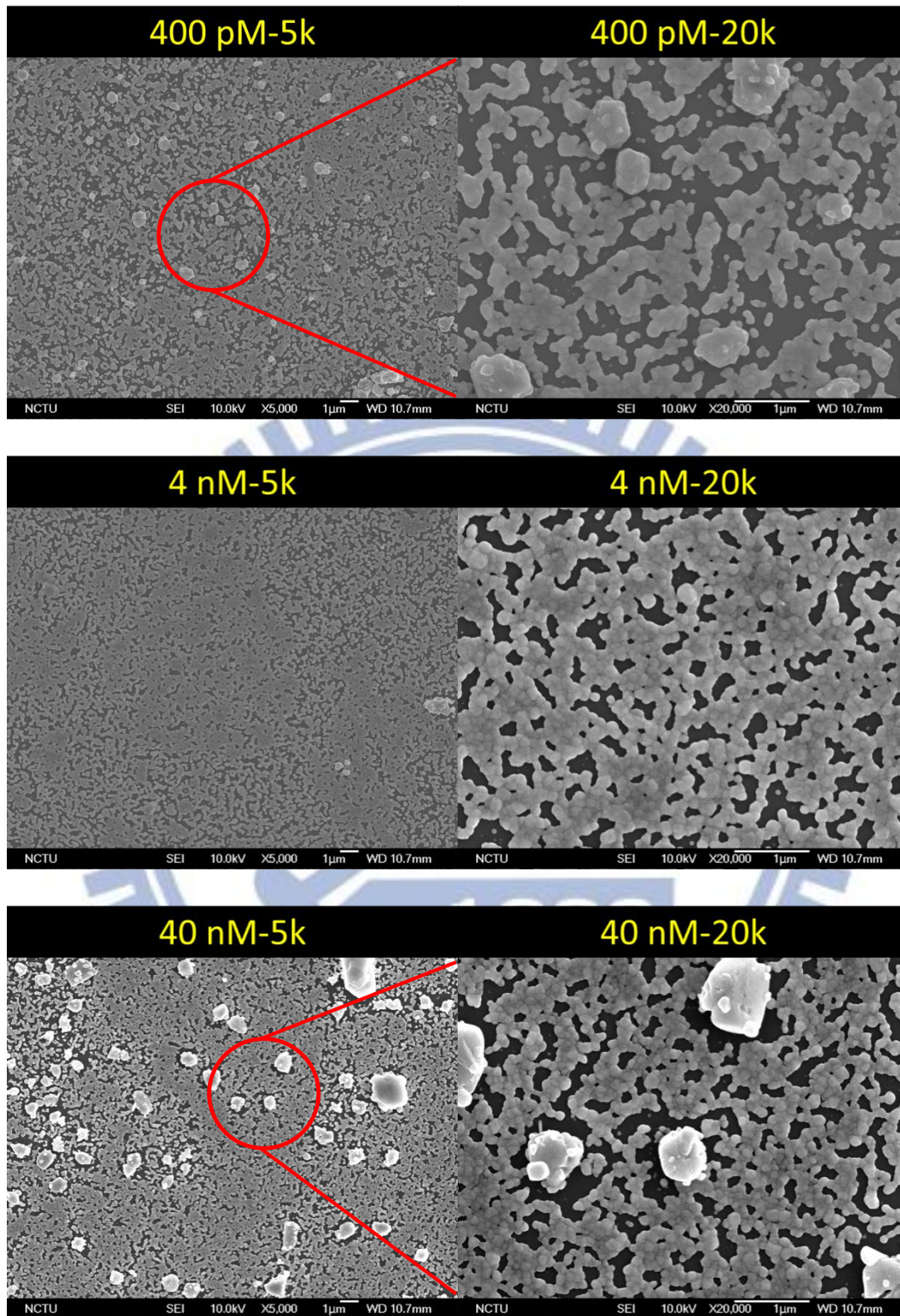


圖 5-8 不同濃度 Streptavidin 蛋白質經銀染反應後之 SEM 圖，左圖為放大倍率 5k、右圖為 20k。

5.3.2 平台式掃描機快速偵測免疫反應分析

我們將生物分子進行三小時的修飾後，其修飾試片再經過八分鐘銀染反應產生色度差異，並利用平台式掃描機及分析軟體，將色度變化轉換成不同灰階值輸出，從圖 5-9 的結果中，綠色曲線為將生物試片與其 PDMS 的修飾載具一起進行掃描，而紫色曲線則是單獨僅生物試片進行掃描後的結果，曲線下方為不同濃度的 streptavidin 蛋白修飾並經八分鐘銀染後的實際試片色度變化。我們可發現，兩者間灰階度的數值雖略有差異，但不同蛋白質濃度間的灰階度變化的趨勢大致相同。此外，灰階值的偵測極限值大約為 40 pM，而與文獻[10]所提出的最低極限值亦大約相同，接著為避免因掃描機規格差異而造成偵測極限的誤差，因此我們將所採用及文獻上的掃描機規格進行簡易的比較，整理如表 5-2，可發現兩者的規格相仿。

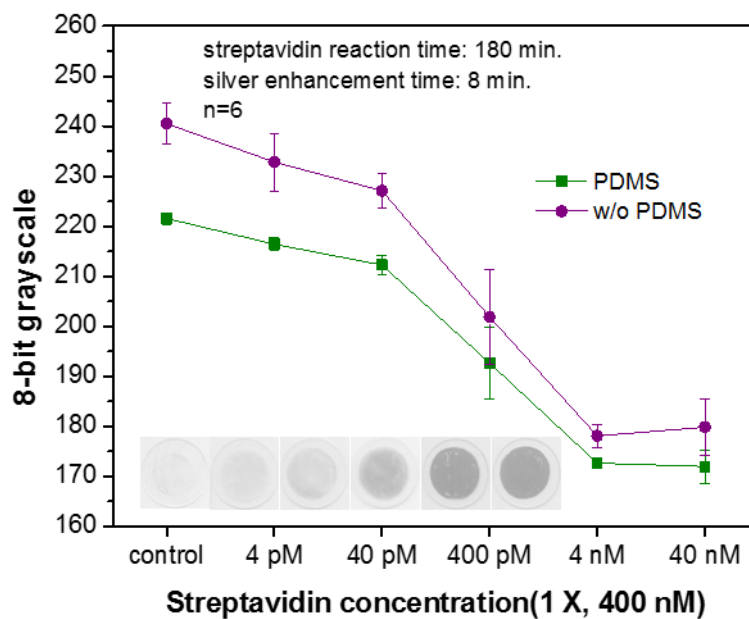


圖 5-9 不同濃度 streptavidin 試片銀染後的灰階值分析。

表 5-2 平台式掃描機規格比較表。

	HP ScanJet 3400C	UMAX Astra 3400
Method	CCD	CCD
Resolution	600 x 1200 dpi	600 x 1200 dpi
Color Depth	36-bit	42-bit
Max. Scan Size	8.5" x 11.7"	8.5" x 11.7"

5.3.3 P-i-N 矽奈米線生物感測平台量測分析

將不同濃度 streptavidin 蛋白質之生物試片置於我們所設計的生物感測平台內，照光後測量其光電流的變化。由於修飾不同濃度 streptavidin，試片上的金奈米粒子數量也會隨著蛋白質濃度變化而不同，當 streptavidin 濃度高時，其結構上所攜帶的金奈米粒子數量也較多，蓋玻片表面上經催化作用將銀離子還原成銀金屬的數量也愈多，因此高濃度蛋白修飾之生物試片，對於 P-i-N 生物感測晶片所具有的遮光效果愈大，因此最後由感測晶片輸出的光電流值則會明顯下降，數值約落在小於 10 pA 附近。由圖 5-10 結果可發現，我們所製作的 P-i-N 矽奈米線感測元件，當欲感測的生物分子濃度達到 40 nM 時，它的修飾分子及銀染分子皆已達到飽和，也就是生物試片的遮光率已達飽和，僅有及少量的光線可穿過並入射到晶片上，使得最後晶片上所能產生的光電流值亦很小，幾乎不具鑑別力，因此，我們認為由感測的實驗結果，其可鑑別的最大濃度上限值為 4 nM；此外，當生物分子濃度愈來愈低時，銀染反應後表面所沉積的銀粒子數量也愈少，因此遮光率下降而光可通過的量相對提高，因此，感測晶片所測得之光電流值則明顯增加，由圖 5-10 結果可發現，i 長度為 0、1、2、4、5 μ m 的這五組元件其光電流值相較

於 control 皆具有鑑別度，而這五個 i 長度支元件所能偵測的最低濃度極限值皆可達到 4 pM。

不過，其中桃紅色曲線，也就是 i 長度為 3 μm 的這組元件，不論其感測對象為高濃度或低濃度的生物分子，其光電流輸出幾乎都小於 10 pA，輸出值甚小，導致的原因我們推測可能為二：一是 i 長度為 3 μm 的元件其本身的感測特性消失，二則是元件的感測區可能被微塵遮擋、或光線被感測裝置中的不透光壓克力載具所遮蔽，因而導致光電流的產出銳減。由圖 5-11 中的 bare chip 實驗組別可發現，當移除生物感測量測時的遮光壓克力載具時，進行各個 i 長度元件的光電流量測，其值皆與先前所量測的元件基本特性及趨勢完全符合，因此由此結驗結果可證實，元件本身的特性依舊存在，而造成 i 長度為 3 μm 元件感測時光電流偏小的原因即為量測裝置所造成。

我們將各個元件針對不同濃度 streptavidin 蛋白的感測結果整理於表 5-3，可發現元件中 i 長度為 4 和 5 μm 於不同濃度 streptavidin 蛋白感測的光電流值差距較大，且可判別的動態偵測區間高達四個極距(從 4 nM 到 4 pM)，由於 intrinsic region 長度較長，因此在整體光電流輸出上相較於其他 i 長度短的元件大上許多，也使得感測時對於不同極距濃度的光電流變化較為明顯，因此，在本研究的生物感測平台的量測結果顯示， i 長度為 4 和 5 μm 的兩個元件作為生物感測上的效果為最佳。

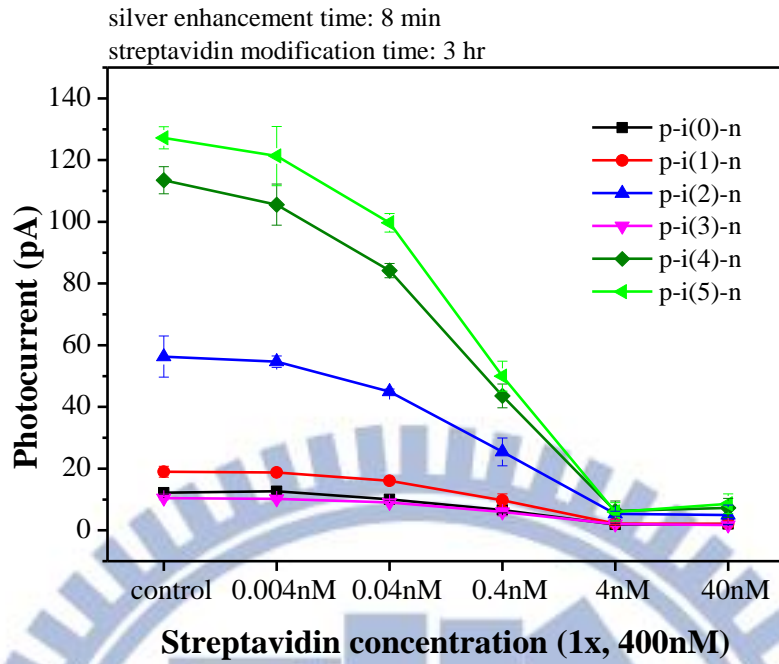


圖 5-10 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化。

表 5-3 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化。

SA 濃度 i 長度	C	4 pM	40 pM	400 pM	4 nM	40 nM
i = 0	12.20	12.64	10.01	6.57	1.91	2.03
i = 1	18.96	18.74	16.02	9.76	2.19	2.13
i = 2	56.32	54.65	44.95	25.43	5.36	4.98
i = 3	10.44	10.17	9.04	5.98	2.03	1.70
i = 4	113.45	105.56	84.19	43.60	6.26	7.24
i = 5	127.21	121.31	99.68	49.94	5.99	8.60

(單位：pA)

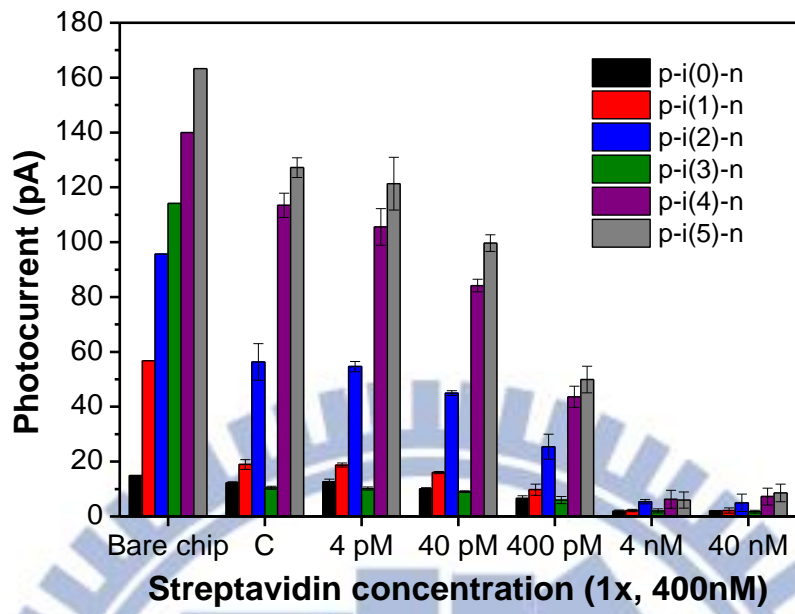


圖 5-11 不同 i 長度元件感測不同濃度 streptavidin 蛋白質之光電流變化圖。

第六章 總結及未來展望

6.1 總結

雖然之前的許多文獻研究已證實矽奈米線為具有優良特性的奈米結構且應用廣泛，如奈米電子元件、氣體感測器、生物感測器、光伏元件等，但在本研究中，我們成功將矽奈米線元件應用於生物感測器的應用上，利用半導體製程製作出多通道且不同 intrinsic region 長度的 P-i-N 矽奈米線元件，作為感光性的生物分子感測器，並利用銀染技術增強專一性生物分子對感測元件的遮光效果。

1. 首先，我們製作出線寬為 130 奈米，intrinsic region 長度分別為 0、1、2、3、4、5 μm 之六種不同元件，每種元件皆為一百根 P-i-N 矽奈米線太陽能電池所組成之陣列，經由電性量測每組元件皆符合二極體的基本特性，且具有良好的太陽能電池之光電特性，其中 i 長度為 1 μm 的元件於效率上表現最佳，光電轉換效率達 0.83%。
2. 將生物分子修飾於蓋玻片上，再經由銀染技術放大專一性生物反應，使不同濃度生物修飾分子對感測元件產生遮光度的差異，最後由感測元件量測不同濃度分子所產生光電流數值變化。此生物感測平台，有兩個優勢：一是避免將生物分子直接修飾於感測晶片上造成元件大量消耗、造成量測成本提高；二則是，由於感測平台皆由相同固定晶片進行偵測，因此可避免因不同量測晶片之基本特性差異，造成感測時的量測誤差。
3. 此 P-i-N 矽奈米線生物感測平台對於 NHS-biotin 及 streptavidin 生物分子系統，其動態偵測範圍橫跨 4 個級距，從 4 nM 到 4 pM，另外，偵

測之最低濃度可達 4 pM。

6.2 未來展望

1. 由於太陽能電池的工作環境經常高於室溫 300 K，因此未來我們將著手討論 P-i-N 矽奈米線太陽能電池於高溫時的特性分析，並找出元件的最佳溫度工作點及可承受之最大溫度量測參數。
2. 針對不同光源強度下，不同生物分子濃度的光電流變化，由於此元件操作時可不施以任何外加偏壓，因此在未施加偏壓下，我們將可依據不同光源強度下，不同濃度生物分子的光電流檢量曲線，得知待測檢體中特定生物分子的含量及濃度。
3. 由於此量測平台所採用的生物分子修飾系統為 NHS-biotin、streptavidin，兩者間的專一性鍵結作用極強，因此我們嘗試將此平台應用於癌症或疾病之特定抗原抗體的反應檢測上，期望藉由此系統能偵測微量、低濃度的特定生物分子，並協助醫療人員進行初步預防性篩檢，使病程能於黃金治療時期即獲得穩定控制，進一步提升個人醫療品質。

參考文獻

- [1] 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.
- [2] W. K. Leutwyler, S. L. Bürgi, and H. Burgl, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots," *Science*, vol. 271, p. 933, 1996.
- [3] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks," *science*, vol. 291, pp. 851-853, 2001.
- [4] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High performance silicon nanowire field effect transistors," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 149-152, 2003.
- [5] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, *et al.*, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, vol. 449, pp. 885-889, 2007.
- [6] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, and C. M. Lieber, "Single and tandem axial pin nanowire photovoltaic devices," *Nano letters*, vol. 8, pp. 3456-3460, 2008.
- [7] C. Yang, C. J. Barrelet, F. Capasso, and C. M. Lieber, "Single p-type/intrinsic/n-type silicon nanowires as nanoscale avalanche photodetectors," *Nano letters*, vol. 6, pp. 2929-2934, 2006.
- [8] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, "Thermal conductivity of individual silicon nanowires," *Applied Physics*

- Letters*, vol. 83, pp. 2934-2936, 2003.
- [9] C.-G. Ahn, C. S. Ah, T.-Y. Kim, C. W. Park, J.-H. Yang, A. Kim, *et al.*, "Photosensitive biosensor array system using optical addressing without an addressing circuit on array biochips," *Applied Physics Letters*, vol. 97, pp. 103703-103703-3, 2010.
- [10] C.-H. Yeh, C.-Y. Hung, T. C. Chang, H.-P. Lin, and Y.-C. Lin, "An immunoassay using antibody-gold nanoparticle conjugate, silver enhancement and flatbed scanner," *Microfluidics and nanofluidics*, vol. 6, pp. 85-91, 2009.
- [11] C. W. Park, J.-H. Yang, C. S. Ah, C.-G. Ahn, Y. H. Choi, K. H. Chung, *et al.*, "Toxin detection by Si photosensitive biosensors with a new measurement scheme," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 29, pp. 219-223, 2011.
- [12] M. A. Green, "General temperature dependence of solar cell performance and implications for device modelling," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 11, pp. 333-340, 2003.