

第二章 理論

2.1 壓電材料

自然界中的晶體，依據其對稱形式，可概略的區分出32種不同的對稱形式，稱為點群（Point group）。32個點群之中，除了10種因中心對稱而不具極性（Polarity）外，其餘尚有21種擁有非中心對稱的性質，具有至少一個以上的特定晶體方向（Crystallographical direction）。這21個點群，在經過對稱運作之後（Symmetry operation）排列無法完全一致，除了點群432因可與其他對稱元素結合運作外，其餘20種皆可因晶體的不對稱而具有特定方向的壓電效應。[25]

2.1.1 壓電現象之由來

1880年，Jacques 與 Pierre Curie 發現當施加一機械應力（mechanical stress）於若干晶體，例如石英（quartz）、羅雪鹽（酒石酸鈉鉀，rochelle salt）、電氣石（tourmaline）時，會使得晶體相對的產生一電位差，此一電位差正

比於所施加之應力[Curie et al.,1880]，而此一現象即為壓電效應（piezoelectric effect）；此電荷的產生是由於晶體中之原子位移而產生瞬間偶極距所致。而後，Curies 又提出了反壓電效應（converse piezoelectric effect），即提供一電壓使其通過晶體，進而使得晶體產生一機械形變（mechanical strain）。

在單位晶胞內，如果正電荷之幾何中心點與負電荷之幾何中心點不在同一點上時（即晶體結構中不存在著對稱中心），就會產生電偶極(electric dipole)。將電荷量乘以正負電荷之間的距離，即可得到電偶極矩(electric dipole moment)，其方向為由負電荷指向正電荷，且單位是庫倫·米(C·m)。而單位體積內之總電偶極矩則稱之為極化(polarization)，其單位為庫倫／米²(C/m²)。

不具有對稱中心的晶體，在未受力前，正負電荷的中心不在同一點上；但當受到應力作用時，便會使正負電荷產生相對位移，因而產生電偶極矩或電壓，如圖2.1，故壓電效應係由於晶體物質中的單位晶胞內缺乏對稱中心而導致的[26]。

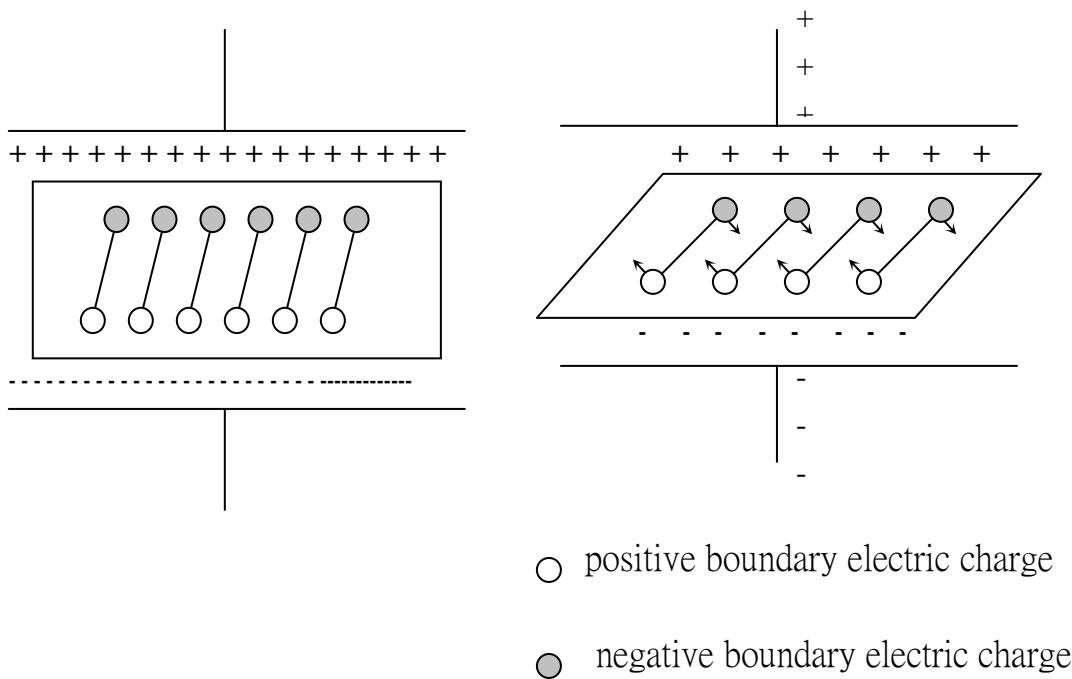


圖 2.1 壓電材料單位晶格示意圖



壓電現象包含了兩種效應，即正壓電效應及逆壓電效應，以下簡要說明[25,26]：

A. 正壓電效應 (Direct Piezoelectric Effect)

壓電體在極化後，其內部會有電偶極矩形成的極化強度，在壓電體的一端會出現正束縛電荷(positive boundary electric charge)，另一端會出現負束縛電荷(negative boundary electric charge)，在束縛電荷的作用下，於電極表面吸附了一層來自外界的自由電荷(free electric charge)。若於壓電體上沿著極化方向施一機械應力，則壓電體被壓縮變形，而使其正負電荷

間距變小，導致電偶極矩變小，故極化強度減少，則吸附在電極上的自由電荷將有一部份被釋放，而產生放電現象。其釋放電荷多寡與外加應力大小成比例，應力除去後又重新充電；當應力方向相反時，電荷（電壓）的極性亦隨之相反，故此效應乃將機械能轉換成電能。

B. 壓電效應 (Inverse Piezoelectric Effect)

若在極化後之壓電體兩端加上與極化方向相同之直流電場，則極化強度會增強，正負電荷間的距離就會增大，壓電體即沿極化方向伸長，而其材料的形變量會依電場的大小而改變；反之，若加與極化方向相反之直流電場，則壓電體會沿極化方向縮短。若所加入者為交流電場，則壓電體的形變方向會隨著交流電場的極性改變而改變。故此效應是將電能轉換成機械能。

2.1.2 壓電方程式[26]

壓電現象是機械能與電能之間的轉換變化。對一非壓電材料而言，機械應力 T 的加入會產生一機械應變 S ，兩者間的關係為：

$$S = s T \quad (2.7)$$

或

$$T = c S \quad (2.8)$$

其中 s 及 c 均為彈性常數， s 稱為韌性常數（compliance constant）， c 稱為剛性常數（stiffness constant）。

若在非壓電材料的兩端加入一電場 E ，則材料內部會產生電位移（electric displacement， D ）或電通量密度（electric flux density， D ），兩者間的關係為：


$$D = \varepsilon E \quad (2.9)$$

或

$$E = \beta D \quad (2.10)$$

其中的 ε 稱之為介電常數（dielectric constant）或者是誘電係數（permeability），而 β 稱為反誘電係數（impermeability）。

至於對壓電材料而言，因機電能量互換特性之存在，而使其關係變得複雜，並不如其上述(2.7)至(2.10)式那麼簡單，而必須在同一方程式裡包含有

機械項及介電項兩部份。對壓電效應而言，它所涉及的變數有四個，其中兩個為機械彈性量，即應力 T 及應變 S ，而另兩個則為介電量，即電場 E 及電位移或電通量密度 D ，因此依所選擇的自變數與應變數之不同，壓電方程式會有四種不同的型態，即：

$$d \text{ 型態} \quad S = s^E T + d_t E \quad (2.11)$$

$$D = dT + \varepsilon^T E \quad (2.12)$$

$$g \text{ 型態} \quad S = s^D T + g_t D \quad (2.13)$$

$$E = -gT + \beta^T D \quad (2.14)$$

$$e \text{ 型態} \quad T = c^E S - e_t E \quad (2.15)$$

$$D = eS + \varepsilon^S E \quad (2.16)$$

$$h \text{ 型態} \quad T = c^D S - h_t D \quad (2.17)$$

$$E = -hS + \beta^S D \quad (2.18)$$

其中 d 、 g 、 e 、 h 稱為壓電參數 (piezoelectric parameters)，而 d_t 、 g_t 、 e_t 、 h_t 分別表示 d 、 g 、 e 、 h 的易位矩陣 (transport matrix)。

除了壓電參數之外，(2.11)式至(2.18)式裡還有8個附有上標，亦即受到邊界條件限制的彈性(機械)及介電參數，它們分別為：

s^E ：表示當電場為定值時所量測得到的韌性常數

s^D ：表示當電位移為定值時所量測得到的韌性常數

c^E ：表示當電場為定值時所量測得到的剛性常數

c^D ：表示當電位移為定值時所量測得到的剛性常數

ϵ^T ：表示當應力為定值時所量測得到的介電常數

ϵ^S ：表示當應變為定值時所量測得到的介電常數

β^T ：表示當應力為定值時所量測得到的反誘電常數

β^S ：表示當應變為定值時所量測得到的反誘電常數

上述的各個參數並非獨立，通常可由其中兩個值來求得另外一個值，它們之間的關係為：

$$d = \epsilon^T g = e s^E \quad (2.19)$$

$$g = \beta^T d = h s^D \quad (2.20)$$

$$e = \epsilon^S h = d c^E \quad (2.21)$$

$$h = \beta^S e = g c^D \quad (2.22)$$

而材料的哪個參數較重要，則端視其用途而定。例如在點火器，則希望有較大的g值。若用於振動方面，則希望有較大的d值。

2.1.3 QCM原理

一般市售的QCM為一片AT-cut的石英晶體，如圖2.2所示，AT-cut的QCM擁有高頻率穩定性及低溫度敏感度。因為QCM需要外加電場的刺激共振，所以其上下各有一片電極（通常為鉻或鋁），但是當QCM應用於生物感測時，會在電極外面再鍍上一層金，使得表面具有生物相容性。

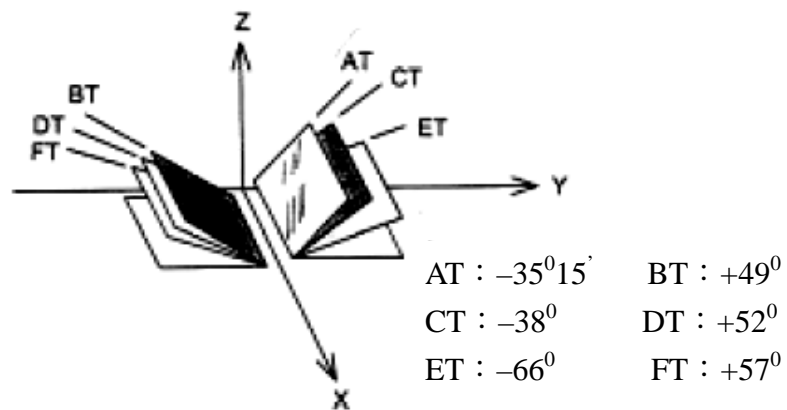


圖 2.2 石英晶體的切割方式

QCM主要原理是利用反壓電效應（converse piezoelectric effect），施加一外加電場在壓電晶體表面上，壓電晶體會產生微小的形變，如圖2.1所示；當電壓施加在晶體的兩面時電場會誘導這些非對稱晶體的偶極重新排列（正極朝向電場負極，負極朝向電場的正極）造成切力形變（shear deformation）。

石英晶體是由上下兩片的金電極所夾住，用以提供穩定的交流電壓。這個金電極可在垂直於石英晶體表面的方向誘導出震盪電場，使晶體產生震盪。晶體的震盪方向和電場中晶格的方向有關，一般來說共振頻率與石英晶體的厚度成反比，石英晶體的製作就是由定向的切割完成後，在已研磨的方式研磨到所需的厚度，就可以產生所需的共振頻率。

若在石英晶體的兩面施以交流電壓(AC)，不斷改變電場方向，就可使其產生如同彈簧般的往覆運動行爲，產生具有特定頻率的震盪，這種由電場所引起晶體機械性形變而產生震盪的現象就稱爲反壓電效應。當石英晶體的頻率和交流電場的頻率吻合時，則晶體振幅可以達最大，並呈現穩定的共振（resonance）現象。利用這種特性，將石英接上電性迴路，就可藉由交流電場訊號給予適當的轉換，即可得到精確和穩定的共振頻率。

當石英晶體上的生物元件吸附待測物質後，使得石英晶體的共振頻率下降，可藉由共振頻率的下降，計算出待測物質吸附多少質量在表面上，再配合待測物質的分子量，則可以得知有多少個分子吸附其上，這也是石英晶體微天平法被稱為可直接偵測到待測物之原因。

2.1.4 銦鈦酸鉛（lead zirconate titanate，PZT）[27,28]



Perovskite 是鈦酸鈣（ CaTiO_3 ）礦石的名稱，鈣鈦礦（Perovskite）結構是壓電材料中最常見也是最重要的一種。此類結構的化學通式為 ABO_3 ，其中O代表氧，A代表離子半徑較大之陽離子，B代表離子半徑較小之陽離子。其單位晶胞（Unit cell）結構是以A離子位於立方體的八個角落，O位於面心，而B離子則為於O形成的八面體內（即體心位置），如圖 2.3 所示，一般鈣鈦礦結構亦可以用三度空間的 BO_6 八面體之連結，而A位於八面體間之空隙來表示。

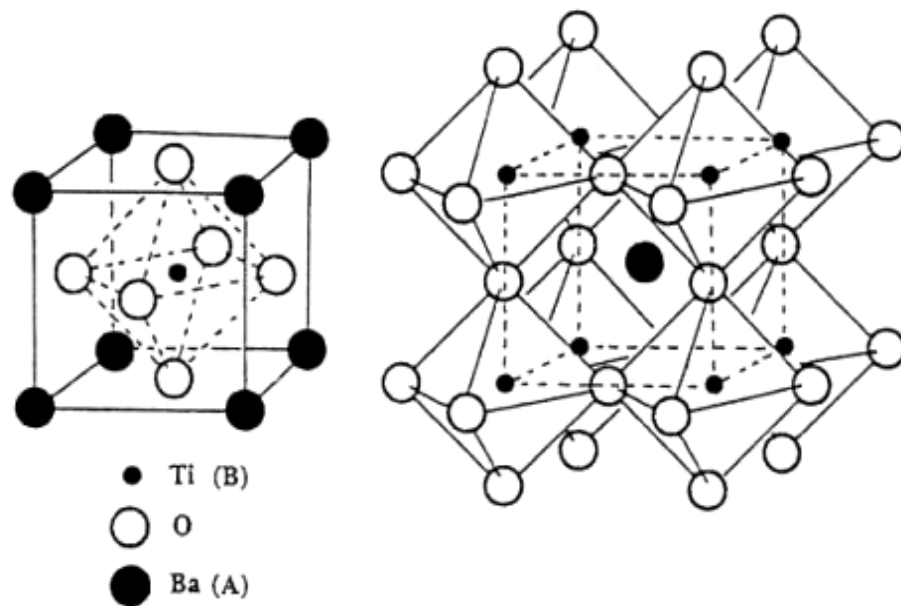


圖 2.3 ABO_3 鈣鈦礦之結晶構造

鋇鈦酸鉛（lead zirconate titanate，PZT）是藉由 $PbTiO_3$ 中的 Ti^{4+} 離子被x 莫耳分率的 Zr^{4+} 離子部份取代，其中 Zr^{4+} 離子和 Ti^{4+} 離子隨機佔據B 位置，而形成的 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 雙相互溶體系統，如圖 2.4，記做 $Pb Zr_x Ti_{(1-x)} O_3$ ，PZT。

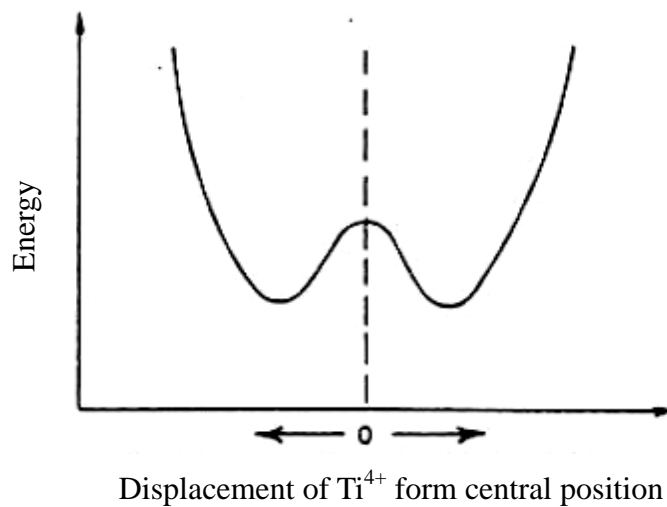


圖 2.4 Ti⁴⁺沿C軸之位能變化

相圖如圖 2.5 所示。有一條T_c線是高溫立方順電相和低溫長方鐵電相的分界，而變形相界（morphotropic phase boundary，MPB）則將鐵電相分成兩區，在此溫度以上為順電性的立方晶（cubic）結構，以下則為鐵電性的長方相（tetragonal）區，即富Ti區，和菱形相（rhombohedral）區，即富Zr區。PZT 晶格常數對成份的變化情形如圖 2.6 所示。

在MPB成份附近，由於組成物的晶相結構可同時存在菱面體晶系和長方晶系的晶體結構，晶格常數會有猝然之改變，此時自發性極化所處的自由能最高，造成最佳的機電轉換特性，一些物理性質，如介電常數（dielectric constant）和機電耦合因數（electromechanical coupling factor，KP）在此成份

附近有特別高的異常行爲，而壓電係數（piezoelectric coefficient, d_{ij} ）和殘留極化值（ P_r ）也會有較高的值出現。因此在應用上，經常採用MPB附近的成份，即 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 。

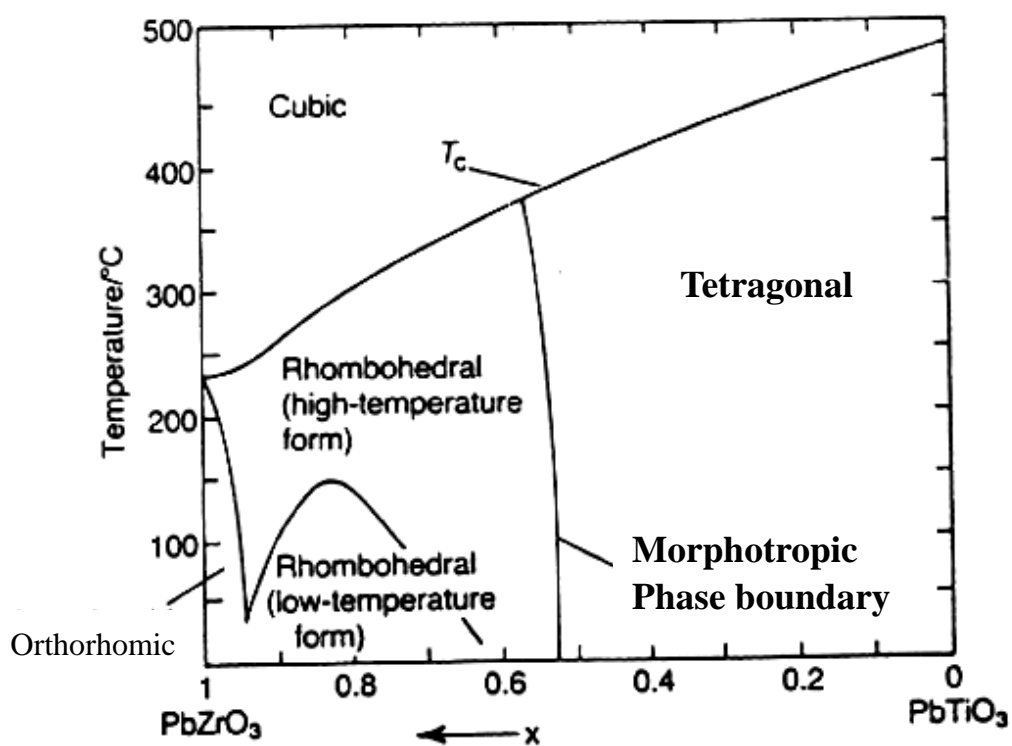


圖 2.5 PbZrO_3 - PbTiO_3 相圖

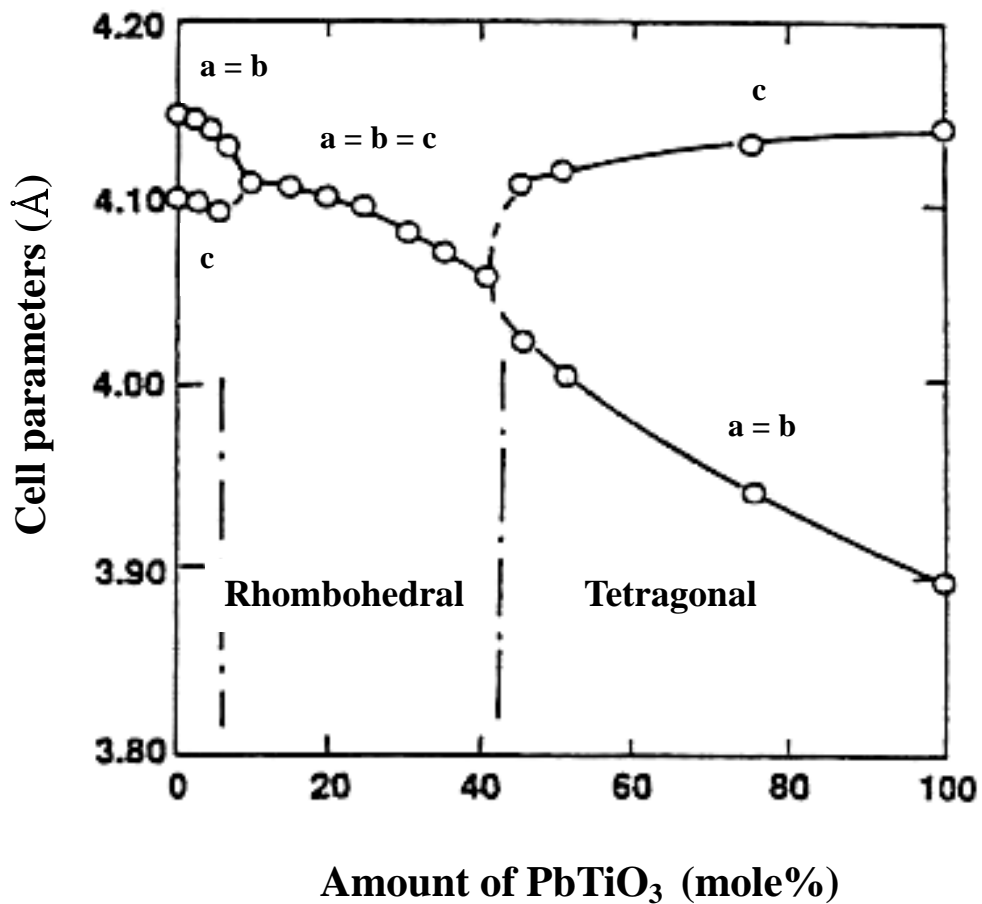


圖 2.6 PZT 晶格常數對成份的變化

而銻鈦酸鉛是銻酸鉛 (lead zirconate, PbZrO_3)和鈦酸鉛 (lead titanate, PbTiO_3)的固溶體 (solid solution)，都具有perovskite 結構，在溫度低於居禮溫度 (T_c) 時， $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ，是等向性的，其Ti 離子的平衡位置在八面體的中心。熱振動使Ti 原子在此平衡位置產生來回移動。在無外電場下，整個晶體呈非極性狀態。當溫度接近 T_c 時，Ti 離子不在 TiO_3 八面體中心位置，而被永久極化的機率增加。

對沒有經過特別處理的非晶形(amorphous)，由於各個電域之極化方向隨機排列，總體之極化量為 0。當外加電場時，每一個電域內之極化方向會隨電場方向排列，而有一淨極化值。此時若除去電場，其極化值並不回到零，而有一淨值。飽和極化後，除去電場所剩下的極化量 P_r 。稱為殘留極化 (remanent polarization)。欲使極化回歸於零，須加一反向的矯頑電場 (coercive field, E_c)。此種極化—電場之關係，稱為遲滯曲線 (hysteresis loop)。同時測其應變變化，也有類似之情形，當除去飽和極化電場後，晶體有殘留應變，此時若施加反向電場，晶體先收縮，至Ti 離子跳躍至另一方向時，晶體又再伸長。

對非中心對稱的鐵電 ABO_3 ，施加應力，會使Ti—O 間的距離改變，而使電偶極矩變化，此即正壓電效應。反之即為逆壓電效應。由於PZT 在晶相共存轉換區附近所表現出的優異介電與壓電特性，使它已廣泛地被應用在許多種的壓電裝置上。

由於 PZT 薄膜之極化特性，造成其具有許多特殊性質，而這些性質也陸續被開發成各種優良之應用，如：

- (1) 鐵電特性：非揮發性鐵電記憶體[29]。
- (2) 高介電常數與非線性介電特性：電容器與頻率可調元件[30]。
- (3) 壓電特性：壓力感測器與致動器[31]。
- (4) 焦電特性：紅外線感測元件[32]。
- (5) 電光特性：光轉換器與光分光器[33]。



2.1.5 現行PZT製程

A. 磁控濺鍍技術（Magnetron Sputtering Deposition）

濺鍍法是一種在真空室中，利用具有動能的粒子撞擊靶材，將靶材的表面物質濺出，鍍在基材上形成薄膜。濺鍍法又可分為直流（DC）濺鍍法和射頻（RF）濺鍍法。前者一般用於導體之濺鍍，但亦可在氧氣氛中使用反應性濺鍍（reactive sputtering）而得到氧化物薄膜。後者可用於非導體材料之濺鍍，故常見於氧化物薄膜之製備。濺鍍法製備薄膜的優點

是附著性好、結晶性及微結構佳以及可製備高方向性薄膜；其最大缺點是多成份的濺鍍率不同，使得成份控制不易，同時鍍膜速率亦太低，以及階梯覆蓋性差等。

B. 雷射剝鍍法（Pulsed Laser Deposition，PLD）

主要是以準分子雷射（excimer laser）為工具。脈衝雷射聚焦在靶材表面的小區域上，大部分能量提供給材料鍵結之斷裂和提供物種（species）飛濺出來之動能。此法之優點在於鍍膜速率快、薄膜成份與靶材接近，以及可在較高的氧分壓下製備氧化物薄膜；而缺點則是鍍膜面積小、厚度不均以及微結構較差等。利用 PLD 技術開發 PZT 之文獻相當多，歸納結果認為要得到優良之 PZT 薄膜最主要要消除 Pb 損失之問題、表面顆粒之去除、與薄膜形貌之控制，因為這些參數影響後續之電性結果相當嚴重。目前 PLD 之開發重點以大面積化為主要重點，因為大面積化為 PLD 製程應用要克服之最大問題。

C. 氣相沉積法（Chemical Vapor Deposition，CVD）

此法是利用負載氣體（carry gas）將有機金屬鹽的前驅溶液（precursor）蒸氣帶入反應器內，使原料氣體在底材表面反應、成長、結晶。此技術

包含質量傳遞、表面動力學及反應熱力學等因素，所以製程控制十分困難。舉凡反應器的幾何形狀、管路的壓力差、原料的選擇、氣體流量、底材溫度、反應器壓力等等因素，都互相影響。此技術的優點在於具有高鍍膜速率、良好的均勻性、很好的階梯覆蓋（step coverage）能力，可鍍大面積的薄膜等。

D. 化學溶液鍍膜法（Chemical Solution Deposition，CSD）

使用液相化學法來製作無機鐵電薄膜，主要因其有一些特殊的優點，為氣相鍍膜法所無法比擬。其中最大的三個優點為：(1) 所使用的起始原料溶液（Precursor）都是以分子狀態存在，因此可以獲得一個相當均勻組成的薄膜，且可輕易達到大面積的要求；(2) 在多元系統之組成或外來添加劑的控制都相當容易；(3) 可在較低溫下反應生成，避免高溫中所產生的組成揮發或基板反應。

當然液相化學法也有一些缺點如昂貴的起始原料，導至體積大量收縮，緻密性較低（會殘留許多孔隙），會殘餘碳等有機物，起始溶液有害健康，及製程較費時等。主要可分為溶/凝膠法與有機金屬分解法兩大類。

液相化學溶液的薄膜製程，首重於各種不同元素金屬有機物的合成與選用，然而有些因素會相互影響，例如為求在室溫穩定以及增加前驅物在有機溶劑的溶解性，乃採用含高碳鏈的化合物，反之為了減少熱分解時所造成的收縮，則須選用低碳鏈的有機金屬化合物。

一般認為以有機金屬羧酸鹽化合物最為適合，其中以含有八個或十個碳的金屬化合物（Metal Salts of 2-ethylhexanoic acid or neo-decanoic acid）較適用於 MOD 製程；而 Sol-Gel 製程一般則以金屬烷基氧化物（Metal Alkoxide）為起始原料。當前驅物種被合成或選用後，接著所必須考慮的一個重要問題，就是溶劑的特性，因為各種前驅物種必須能共同溶於溶劑中而形成真溶液(Real Solution)。本實驗使用的 PZT 薄膜，有相當多文獻利用此製程製作，由於各研究群所使用之化學溶液不同，所以常有不同之特性展現。

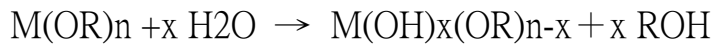
2.2 溶膠－凝膠法

溶膠－凝膠法由金屬之有機與無機化合物溶液開始，首先將溶液中的金屬化合物加水分解以後，再進行縮合反應，產生可溶解的金屬氧化物或水氧化物微粒子溶膠，並進一步反應得到凝膠。

溶膠－凝膠法(Sol-Gel)法基本上可以分為兩種，一為膠體式(Colloid)，意指溶液中的溶質不完全溶解於溶劑中，溶質粒子在常溫將懸浮於溶液中，經過一段時間的靜置後，會以非常緩慢的速度下降，此種懸浮粒子稱為膠體粒子；膠體粒子均勻分佈在液體中而形成溶膠(Sol)。由於膠體粒子的大小約 $1\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 之間，布朗運動(Brownian motion)使得溶膠中的膠體穩定而不沈降；同時，粒子表面的電荷對於膠體粒子的分散(Dispersion)也有幫助，溶膠經由去穩定作用(Destabilization) 而形成凝膠(Gel)。

另一種為聚合式(Polymerization)，意指有機金屬化合物之聚合作用，如溶液中的金屬醇氧化物(Alkoxide)，經水解(Hydrolysis)及濃縮(Condensation)作用，而成極微小的膠體粒子，這些粒子藉由氫鍵產生架橋及纏繞作用，並與分散媒之媒合作用，使部分水解的原料聚合連結而成網狀組織(Network) [35]，使得溶液最後形成果凍狀半固態(Semirigid)之凝膠(Gel)，其反應過程敘述如下：

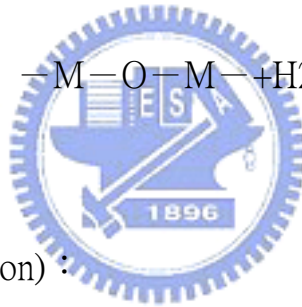
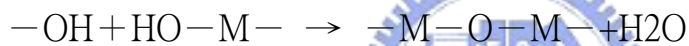
(一) 醇氧物的水解反應：



(二) 濃縮形成 M—O—M 鍵結之兩種反應：

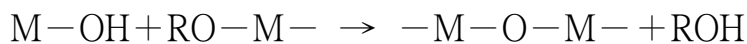
A. 去水作用(Dehydration)：

—M



B. 去醇作用(Dealcoholation)：

—



在聚合溶膠凝膠的過程中，各種反應條件，如濃度、溫度、溶劑種類等的選擇，對所獲得膠體的性質均有影響，其中以水對醇氧物的比例最為重要；此外，由於許多聚合反應可被酸或鹼催化，此酸或鹼觸媒的濃度與種類亦扮演著重要的角色，而整個溶液之膠體化與其濃度、水解程度及時間相關[36]。

2.2.1 溶膠-凝膠法(Sol-gel)之膠體D.L.V.O 理論 [37]

Deryagin-Landau 和 Verwey-Overbeek 提出理論加以描述顆粒在溶液中因電雙層重疊產生的斥力與凡得瓦爾吸引力間相互抗衡的關係：

A. 膠體粒子吸引力：

若顆粒為球型，當兩同體積球型粒子接近時，粒子間的吸引位能為：

$$V_A = -Aa (12H_0)^{-1}$$

式中 H_0 為粒表面間距而 a 為半徑， A 們稱之為漢馬克常數（Hamaker Constant），若考慮溶劑和分散相間引力， A 值需採用有效漢馬克常數取代，而有效漢馬克常數需同時考慮質點與介質個別之漢馬克常數並帶入計算。

B. 膠體粒子排斥力：

膠體粒子的排斥力來自電雙層重疊，斥力大小可由粒子表面電荷數目和相互間的距離來決定。當兩個半徑為 a 的球型粒子，在這兩粒子間電雙層重疊程度很小的條件下，其球型粒子間的斥力可表示為：

$$V_R = 64n_0KT \pi a \gamma_0^2 e^{-\kappa H} \kappa^{-2}$$

式中 n_0 為離子濃度， K 為普朗克常數， κ 為電雙層厚度的倒數， H 為兩球型粒子間最近距離， T 為溫度， γ_0 值和離子價數、表面電位及絕對溫度有關。



C. 整體位能曲線：

膠體粒子之總位能為吸引位能與排斥位能之和，位能與距離之關係如圖 2.7 所示，曲線 V_T 有兩個最低點，分別為 Primary Minimum 及 Secondary Minimum，若粒子動能能跨越能障 E_B 進入 Primary Minimum，則膠體產生凝聚沈澱，沈澱物成緊密堆積狀態。反之，若粒子動能小於排斥力能障，經碰撞過程落入 Secondary Minimum，則膠體呈穩定狀態，此結構較為鬆散，易受環境影響且具有觸變性（Thixotropy）等特殊性質。

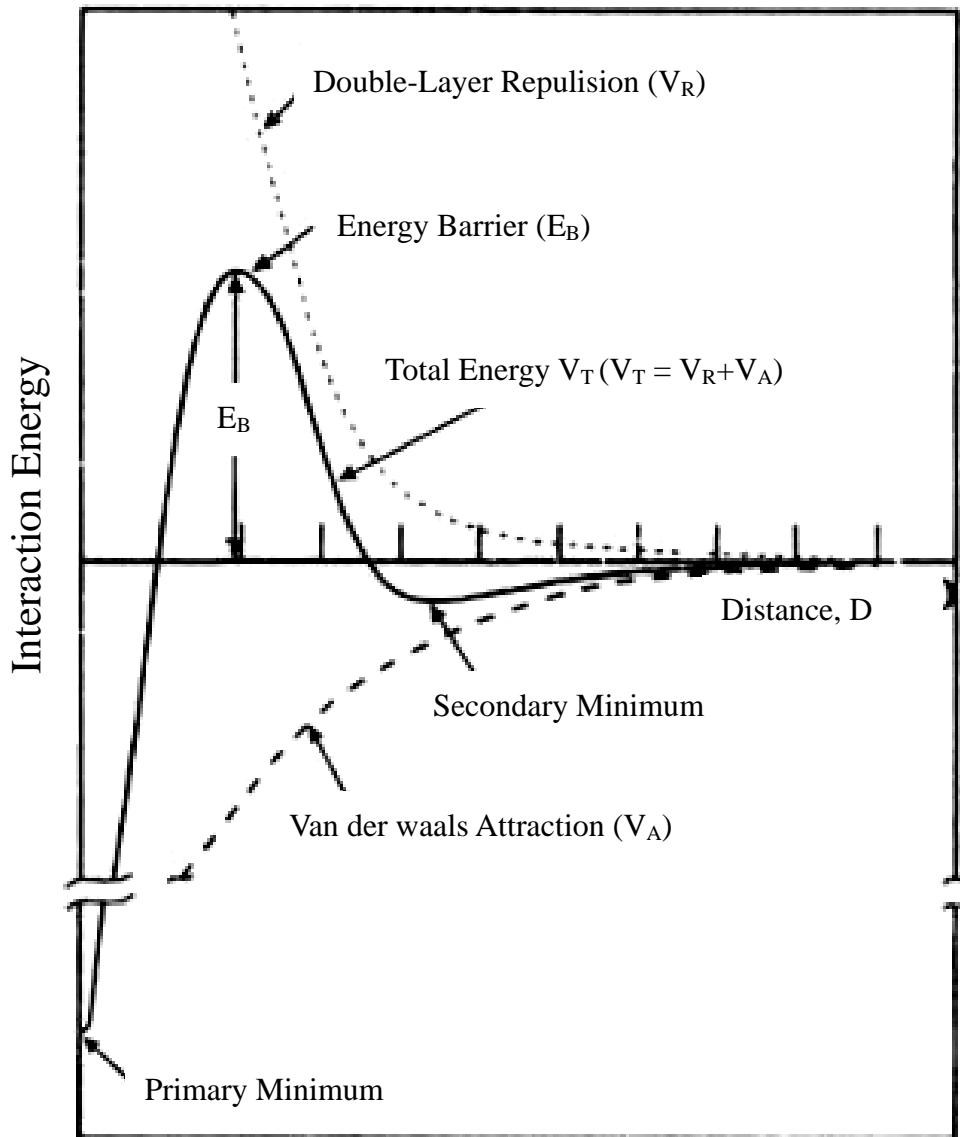


圖 2.7 膠體粒子之總位能為吸引位能與排斥位能之和

2.2.2 溶膠-凝膠法 (Sol-gel) 之特點

應用在先進陶瓷及元件技術的材料，需要高純度與精確的成分及微結構的控制。而溶膠-凝膠法的化學反應物及前驅物(Precursor)，由於可以經由蒸餾及再結晶的步驟來純化，所以經由此製程可以得到高純度的薄膜。經由溶膠-凝膠法來鍍膜前，需將所有的前驅物溶解在液體中形成真溶液，故所有反應物在溶液中是以分子級混合，所以可以得到高度均勻的薄膜；而且由於可以經由低溫製程而得到所欲的陶瓷結構，所以可以避免一些易揮發成分元素的散失及高溫製程時所產生不必要的擴散現象。



溶膠-凝膠法的另一項優點則是因為成分元素及一些稀有元素可以經由形成有機金屬化合物，或可溶解的有機或無機金屬鹽類而加入前驅溶液 (Precursors)，而這些稀有元素常可以用來調整氧化物薄膜的微結構及改善其電性。而且前驅溶液的黏滯性、表面張力和溶液可以很容易的經由不同的溶劑來調整；經由浸鍍 (dipping)、旋鍍 (spinning)、噴灑 (spray)，得到大面積的薄膜及所需的厚度。

雖然溶膠-凝膠法 (Sol-gel) 鍍薄膜的優點很多，但此方法仍有其先天上的限制：

- A. 由於使用在溶/凝膠法上的成分元素是屬於金屬醇鹽 (Metal alkoxide)，很容易吸收水氣水解成金屬化合物而沉澱析出，會造成溶液的不均勻性。
- B. 由於要由有機金屬溶液經適當的熱處理而形成無機薄膜步驟，大量含碳化合物的分解，會造成膜劇烈的收縮而龜裂。
- C. 前驅溶液會有老化的問題 (aging)，不適合久存。



2.2.3 起始溶液的調配

起始溶液對溶膠－凝膠法的薄膜製程是很重要的，起始原料 (Precursor) 的合成須謹慎選用。藥品的選擇須有以下的考量：

- A. 為高純度的化合物且容易合成。
- B. 熱過程中無碳化物殘留，以避免薄膜組成的不均或產生大量孔隙。

- C. 能大量溶於一般共同性溶劑，以獲得一個均質而具有多元系的組成。
- D. 分解溫度不宜過高，且同一組成中須有類似的分解溫度。
- E. 分解過程所產生的副產物或氣體，儘可能不含毒性。

但有些因素會彼此相互影響，例如爲了在室溫下的穩定度及增加溶質在溶劑中的溶解性，會採用含高碳鏈的化合物；又爲求減少熱分解時所造成的收縮，須選用低碳鏈的有機金屬。爲了達到最適宜的選擇，所以溶膠－凝膠法使用的起始原料大部份是選擇金屬烷基氧化物醇鹽 $M(OR)_n$ ， M 通常爲金屬， R 爲烷基 (Alkyl)，此一類的化合物對於水氣相當敏感，故妥善保存是相當重要的[38]。




2.2.4 薄膜製作

薄膜厚度的控制在製程中是一個相當重要的參數，影響薄膜的材料特性、電性及壓電響應，而且隨著溶液的濃度、黏滯性及鍍膜條件的不同，薄膜的厚度也會有所不同。以溶膠－凝膠法製備薄膜所採用的方法，主要有噴霧披覆 (Spray coating)、浸泡披覆 (Dip coating) 和旋轉披覆 (Spin coating)

三種，其中以旋轉披覆方式較能得到厚度均勻的薄膜，因此本實驗將採用此法製作壓電元件結構的感測層。首先將基板置於旋轉檯中央，再滴上定量的溶液於基板上；接著利用離心力的作用，使溶液均勻地塗佈，在旋轉期間溶液的縮合反應以及溶劑的揮發也會同時進行；最後完成在旋轉期間溶液的縮合反應以及溶劑的揮發亦會同時進行 [39]。

2.2.5 低溫焦化處理



在鍍膜完成後，需要進行低溫焦化熱處理，其原理係利用熱處理將有機薄膜上之有機溶劑除去，同時將原先金屬有機化合物轉換為無機薄膜。此過程中，將發生體積大量收縮而產生張力（Tension），進而可能導致薄膜龜裂。薄膜的微觀組織此時已開始形成，而且會影響後續結晶的生成，所以此步驟看似簡單，卻是不容忽視的。

2.2.6 高溫結晶熱處理

經過低溫焦化處理後之無機薄膜，大多仍呈現非晶形狀態 (Amorphous) 的組織，若要形成結晶構造，則需進一步高溫熱處理，以促使薄膜結晶與晶向成長，如此可從 XRD 的圖形中看出成長之薄膜是否為研究結果所要求之材料。

2.3 生物檢測



壓電薄膜生物感測器最重要的關鍵在於：如何將待測生物分子固定於元件表面電極上，並使得其具有高敏感度與再使用性。由目前文獻整理知道，其固定法大致可分為兩種，分別為物理性吸附法與化學性吸附法。

- A. 物理性吸附法：直接將生物分子塗佈在元件電極上。
- B. 化學性吸附法：採用電漿活化金電極表面，使電極表面產生-NH₂，然後再以戊二醛 (glutaraldehyde) 作架接，在與streptavidin-beta-galactosidase (st-β-gal) 反應固定化。

2.3.1 固態注入分析法

此部分採用物理吸附法，使用微注入器（Pipetman，準確度 $0.1\ \mu\text{l}$ ）將標準溶液（純水）和待測溶液（不同濃度之小牛血清蛋白溶液，bovine serum albumin，BSA）注入靜態檢測槽中，檢測的流程如下：

- (1) 將壓電元件固定在檢測槽中。
- (2) 使用微注入器加入標準溶液，並等到頻率穩定。
- (3) 使用微注入器加入待測溶液，並等到頻率穩定。
- (4) 測量標準溶液與待測溶液的共振頻率差（frequency shift）。

2.3.2 液相生物感測分析法

此部分採用化學吸附法。首先將覆蓋有生物感測層的壓電元件固定在檢測槽中（即將反應固定streptavidin-beta-galactosidase（st- β -gal）後的元件固定於檢測槽中），之後加入緩衝溶液（Phosphate Buffer Solution，PSB）並

等到頻率穩定，取得此時之共振頻率。之後加入待測溶液，並等到生物反應完成且頻率穩定，最後測量加入待測溶液前後的頻率變化。當表面生物感測層和分析物（DNA）結合後，壓電元件表面質量會增加會使得共振頻率下降，其靈敏度 $<10^{-12}$ mg/ml。

本實驗使用蠕動幫浦將緩衝溶液和待測溶液注入流體檢測槽中，檢測的流程，如圖2.9：

- (1) 將覆蓋有生物感測層的壓電元件固定在流體檢測槽中。
- (2) 使用蠕動幫浦注入緩衝溶液（PBS），並等到頻率穩定，如圖2.8 a。
- (3) 使用蠕動幫浦注入待測溶液（BSA、DNA），並等到頻率穩定，如圖2.8 b。
- (4) 測量注入待測溶液前後的頻率變化。

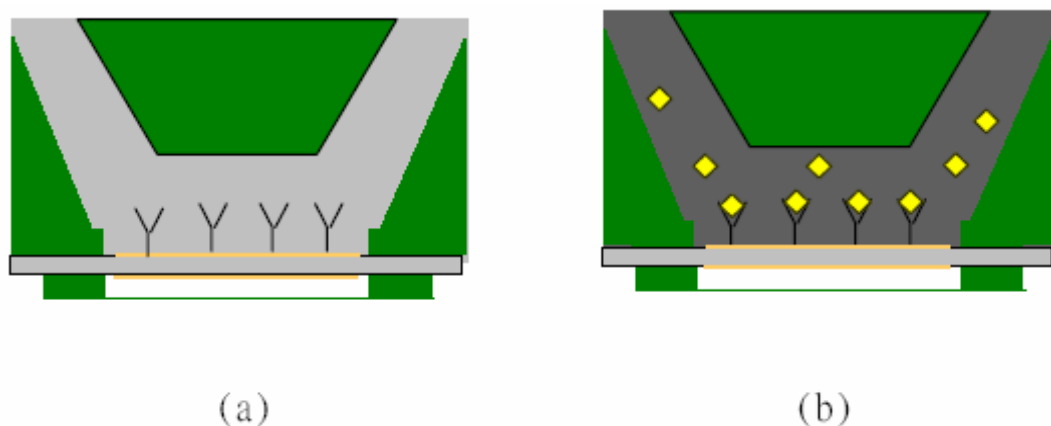


圖 2.8 流體注入分析法：(a) 加入緩衝溶液；(b) 加入待測溶液

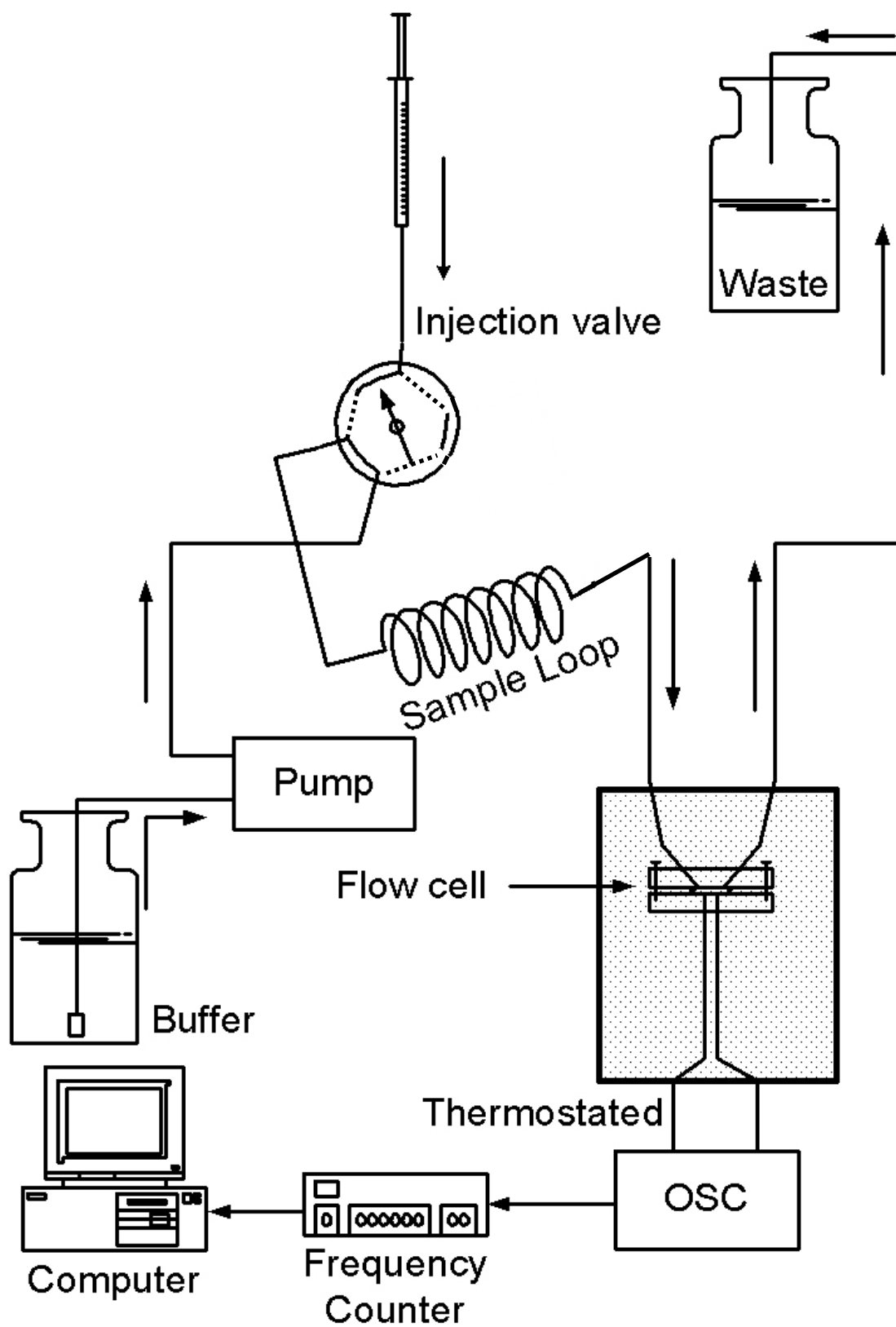


圖 2.9 注流式分析系統簡圖