

第四章 結果與討論

4.1 感測薄膜性質分析

4.1.1 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared spectrometry, FTIR) 分析

從圖 3.1 對照表 3.1 可以看出在 $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 是一-OH 的官能基訊號，在 1741 cm^{-1} 左右是酯類的 C=O 的官能基訊號(一般是 1735 cm^{-1} 左右)。可以藉由 FTIR 的吸收峰大小去做比較，經過熱處理過後的 PZT 可以很明顯的看見在 1740 cm^{-1} 沒有吸收峰。

因此本實驗選擇 350°C 為低溫烘乾焦化溫度。由熱差分析結果相可得知：在 210°C 的峰值為溶劑 1,3 丙二醇的揮發 (1,3 丙二醇的沸點為 $212\sim 214^{\circ}\text{C}$ 。而約在 500°C 的峰值曲線則為 PZT 從非晶質轉變為結晶體的結晶溫度，整個過程約在 500°C 完成。由以上的結果可以得知：本實驗最後的熱處理溫度必須在 500°C 以上。

4.1.2 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析

PZT 壓電薄膜退火後，可利用XRD (X 光繞射分析) 進行結晶成分的分析，圖所示為各種不同製程所製作薄膜其 XRD 比較圖，繞射角 2θ 所對應 cps 表示成分的多寡與強度，較高表示此處有強度 (intensity) 較高的某成分，至於為何種成分及何種結構，則可查 JCPDS 表。如表二所示。

圖 3.3 比較回火溫度為 450°C、550°C、650°C 及 750°C 的壓電膜其XRD 圖。由圖 3.3可知，回火溫度為 450°C，各個晶格的強度的仍相當的小，甚至不明顯；在回火溫度為 550°C 時，PZT (110) 晶格的強度最高，PZT (111)、PZT (200) 與PZT (211) 差距不大，三者的強度幾乎相當，且PZT (100) 會有強度出現；回火溫度為 650°C 時，PZT (110) 晶格的強度遠高於其他晶格的強度；回火溫度為 750°C 時，狀況似乎比 650°C 更明顯，但PT晶核形成，Pt (100)急劇上升，易導致Pt原子擴散。所以我們選用 650°C 作為標準RTA溫度。

4.1.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 分析

圖 3.4 利用SEM (Scanner Electric Microscopy) 觀察薄膜表面結構及是否有突起破裂情況，表面形貌大致優良，但仍可觀察到微小晶粒、晶界、晶界上的雜質及孔隙、晶粒內雜質及孔隙等。圖 3.5 利用SEM觀察PZT薄膜的剖面圖，由此可知PZT在 350°C 未經RTA的膜厚約 623 nm。

圖 4.1利用SEM觀察 350°C 未經RTA、經 650°C RTA處理3分鐘不同條件下的PZT，從圖相較可知，回火溫度為 650°C時，可看到晶粒結構出現，此結果與XRD分析的結果相似。

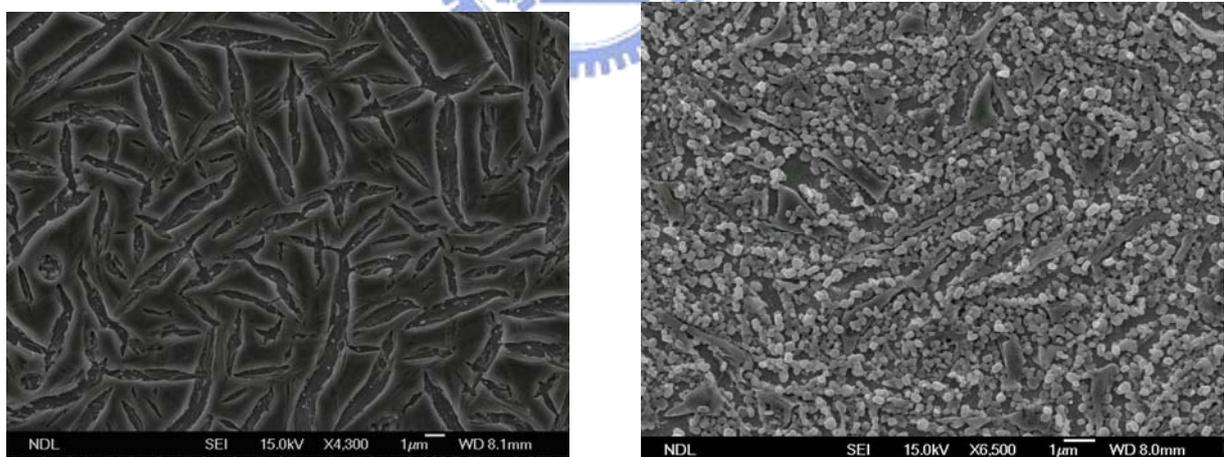


圖 4.1 PZT 熱處理前後 SEM 圖

由高倍率SEM圖可發現，大多數的薄膜都在低溫焦化及退火再結晶時裂開，詳細的破裂原因，根據文獻可知，可能為 1. PZT溶液配方； 2. 底層鉑鈦金屬層在回火時產生變化； 3. 退火時薄膜熱應力分佈不均造成； 4. 塵粒附著晶圓表面。尤以第二項最為嚴重，G. Vélú, 1999 提及關於PZT 高溫退火時，鈦層會在高溫有氧的狀況下成為氧化鈦（TiO₂），不均勻的氧化狀況將造成表面粗糙度大增，有不規則的突起，且鈦原子還可能穿過金屬鉑層（Pt），在鉑層的上下兩側形成厚度不均的鈦氧化層，這些狀況都將有可能造成壓電薄膜的破裂。



改進的方法有三：（一）在佈植完全金屬鈦層時，先做高溫回火與氧化的步驟，先使原本鈦層成為均勻的氧化鈦層，再進行金屬鉑層的濺鍍。（二）是直接在有氧的狀況下濺鍍金屬鈦層，在基板上成為鈦氧化層。如此一來，在旋鍍完 PZT 後，進行高溫退火時，將不會有金屬鈦層的氧化反應產生，表面的粗糙度將可控制的很好，薄膜也不易因此破裂。（三）佈植完白金下電極後，也對白金進行回火（Annealing），Emmanuel Dafay（1997）提到鉑電極的預先回火（Pre-annealing）有助於增加PZT 的機械性質穩定（Mechanical Stability），表面的粗糙度將可控制的很好，且也有助於增強PZT

薄膜在(110)方向的晶格結構。本論文採用第三種方法。圖4.2為熱處理前後的鉑電極AFM圖。

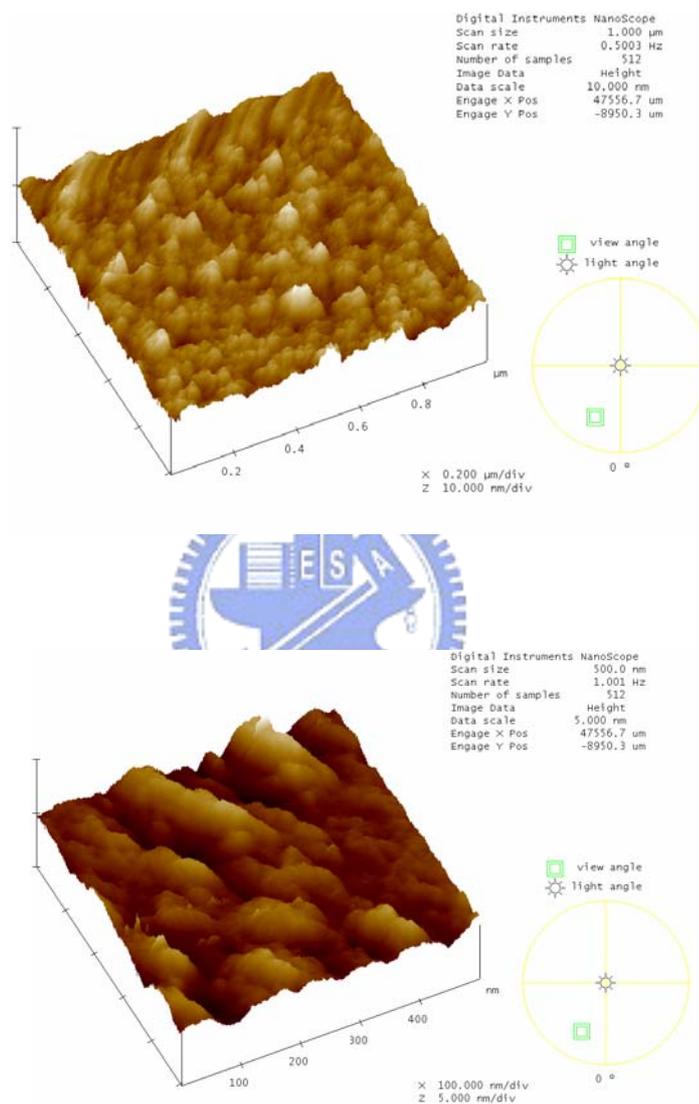


圖4.2 熱處理前後的鉑電極 AFM 圖

4.1.4 掃描探針顯微鏡（Atomic Force Microscopy，AFM）分析

圖 3.6顯示PZT在 350°C表面結構，此結果與SEM分析的結果相似，觀察到微小晶粒、晶界、晶界上的雜質及孔隙、晶粒內雜質及孔隙等。

4.2 感測元件製程分析

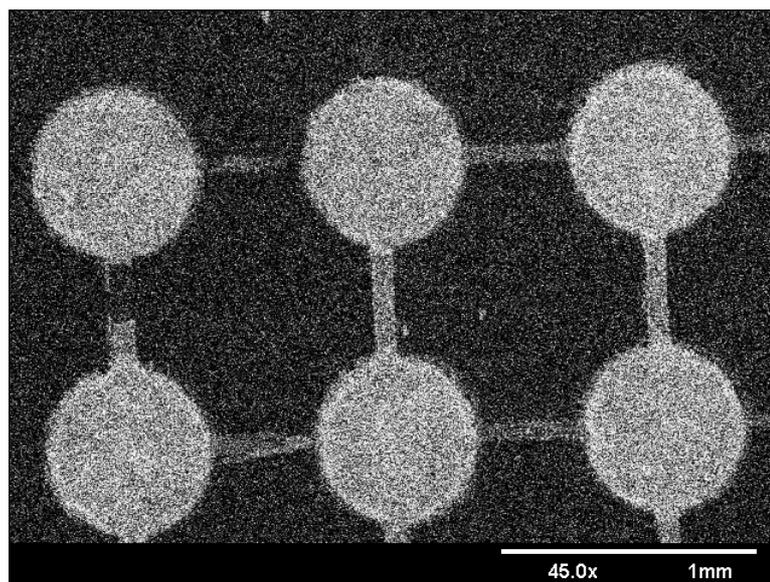
4.2.1 剝離成形（Lift-off patterning）



本實驗皆採用剝離成形技術製作上下電極。主要是因為採用溼式蝕刻之方式，需以王水為蝕刻液，其反應較為劇烈，故在蝕刻時間上較難以掌控，也較難達到全面性均勻蝕刻之效果。且由於蝕刻時王水反應相當激烈且不均勻，易造成部分元件與王水接觸產生反應，進而使得元件電阻值產生變化。

本實驗在進行電子束蒸鍍金屬鉑後，以lift-off方式製作下電極，在去除光阻時，其鉑電極在去光阻時，大多也一併被去除。所以在黃光製程上需選擇厚光阻AZ4620，需過曝30%左右；且在蒸鍍前期，速率需低於1Å/s。

以lift-off方式製作下電極時，在去除光阻時，也碰到相同問題。如圖 4.3 所示，鉑、金導線皆有剝落的情況。根據經驗，金由於延展性極佳，導致lift-off更加困難。以光阻為AZ4620而言，最好在去光阻時，先利用丙酮浸泡一段時間，再放入超音波震洗機（Ultrasonic Cleaner）振盪，會有較佳的去除效果。一般而言，為了使光阻在lift-off 時容易去除，大多在曝光時過曝30%左右，需要靠經驗判斷。



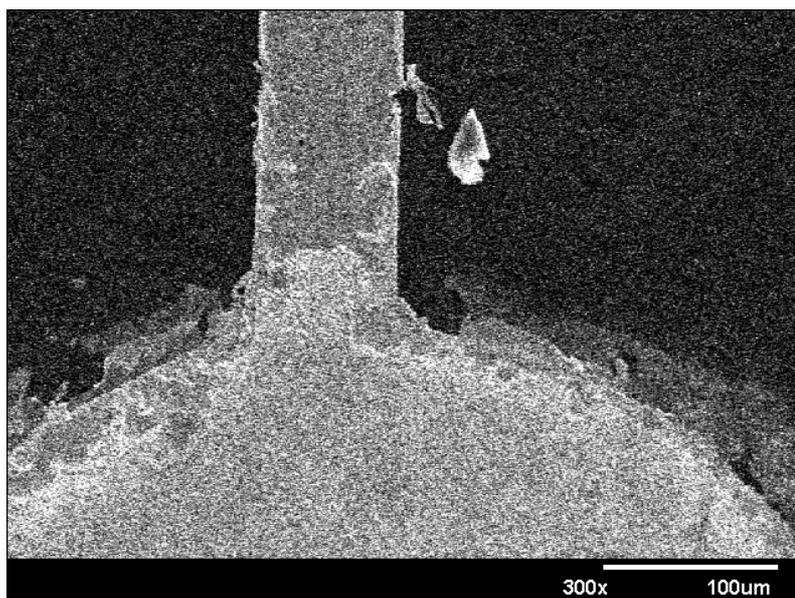


圖 4.3 lift-off失敗的微感測器之表面形貌SEM圖



4.3 生物感測頻率分析

本研究實驗為表現再現性，均重複3次以上，各圖表數據代表平均值（mean） \pm 標準差（SD，Standard deviation）。

4.3.2 BSA濃度偵測極限測試

圖 4.4 ~ 圖 4.14 分別為滴上 $0.5 \mu\text{l}$ 的純水，以及 $1\text{E-}3\text{g}$ 、 $1\text{E-}4\text{g}$ 、 $1\text{E-}5\text{g}$ 、 $1\text{E-}6\text{g}$ 、 $1\text{E-}7\text{g}$ 、 $1\text{E-}8\text{g}$ 、 $1\text{E-}9\text{g}$ 、 $1\text{E-}10\text{g}$ 、 $1\text{E-}11\text{g}$ 、 $1\text{E-}12\text{g}$ 之 BSA 溶液，測出其個別之下降頻率與 SD 值。重複數次。以圖 4.4 為例，等待系統穩定後，取未施加純水前之 100 秒平均值與 SD 值，與施加純水後穩定之 100 秒平均值（約為施加後之 200~300 秒）與 SD 值。前後兩者平均值相減值即為下降頻率值；下降頻率 SD 值則是前後兩者 SD 值之平均值。

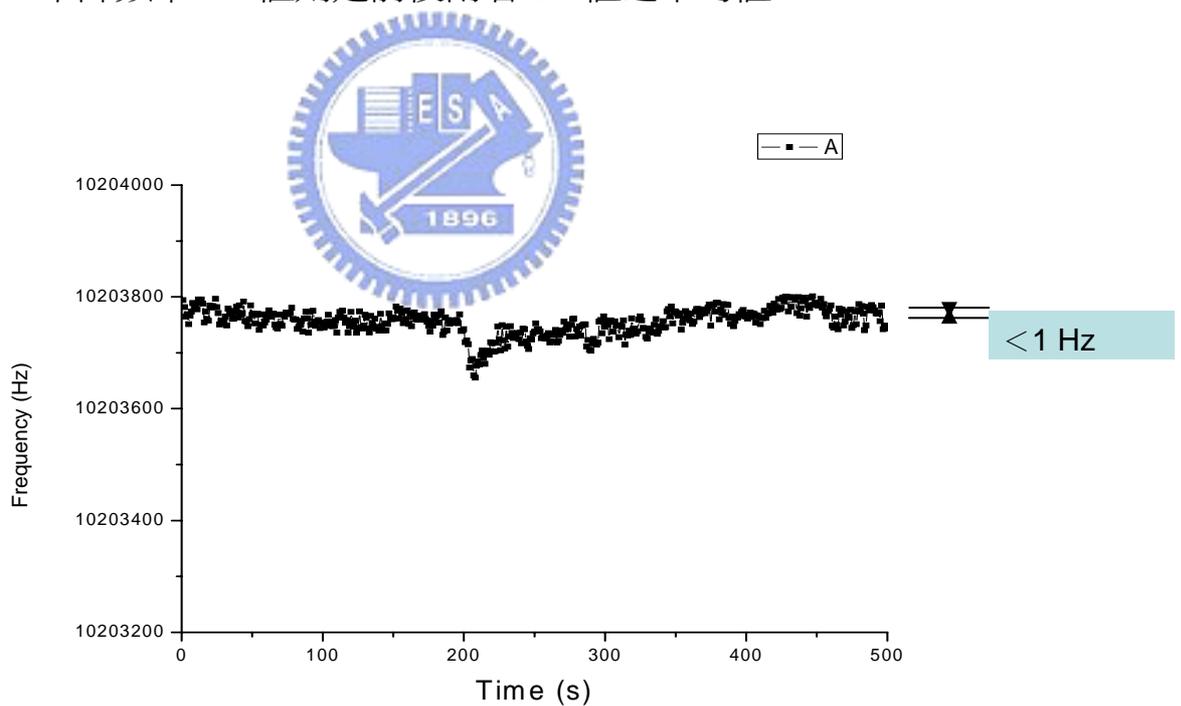


圖 4.4 檢測純水之頻率變化情形

(Y軸 increment = 200Hz, SD = 11.68, Shift < 1Hz)

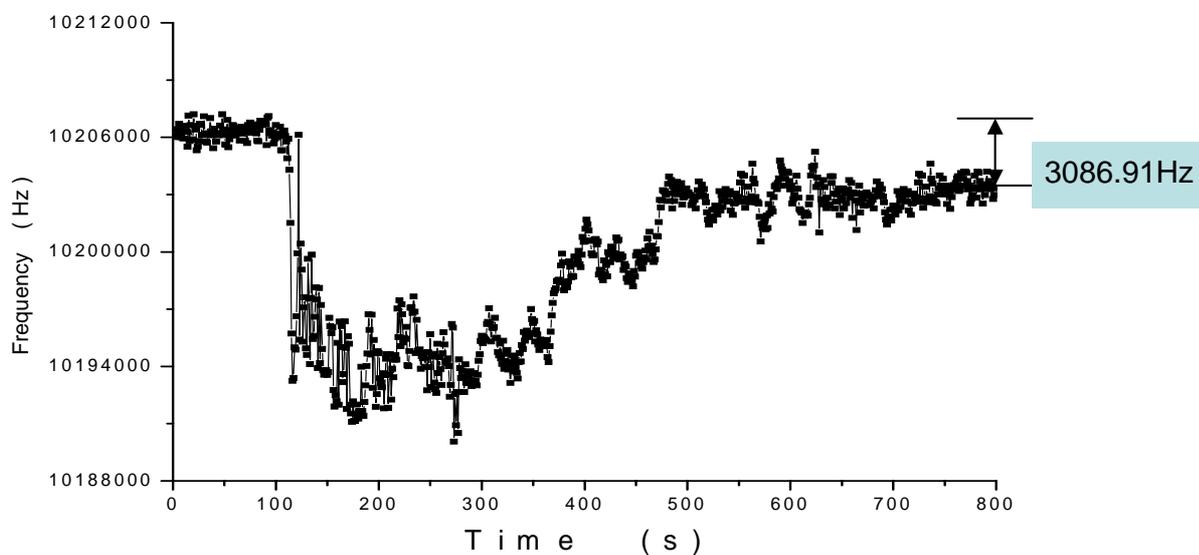


圖 4.5 檢測 10^{-3} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 6000Hz, SD = 280.05, Shift = 3086.91 Hz)

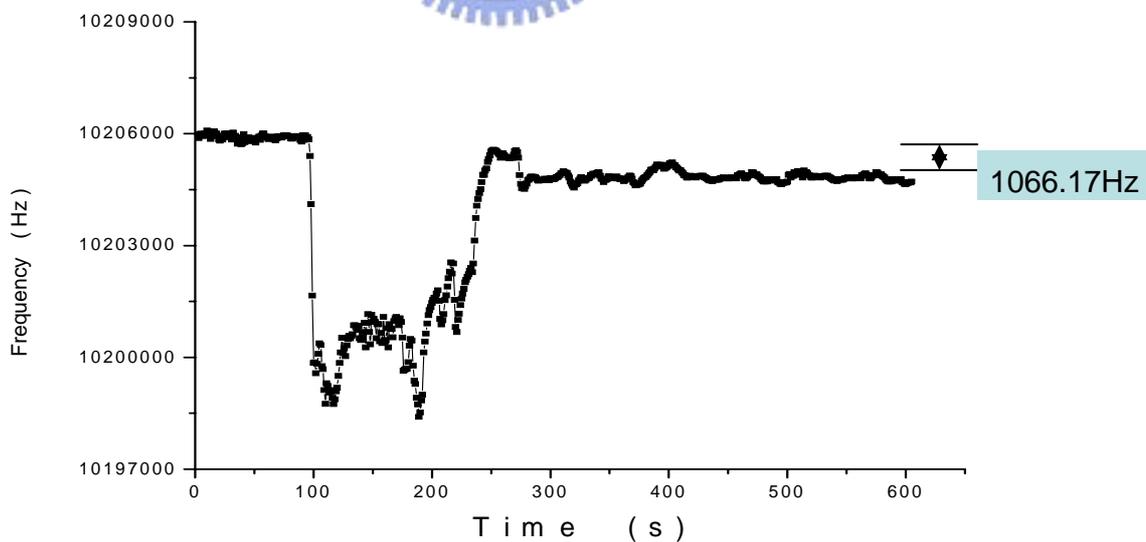


圖 4.6 檢測 10^{-4} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 3000Hz, SD = 91.837, Shift = 1066.17 Hz)

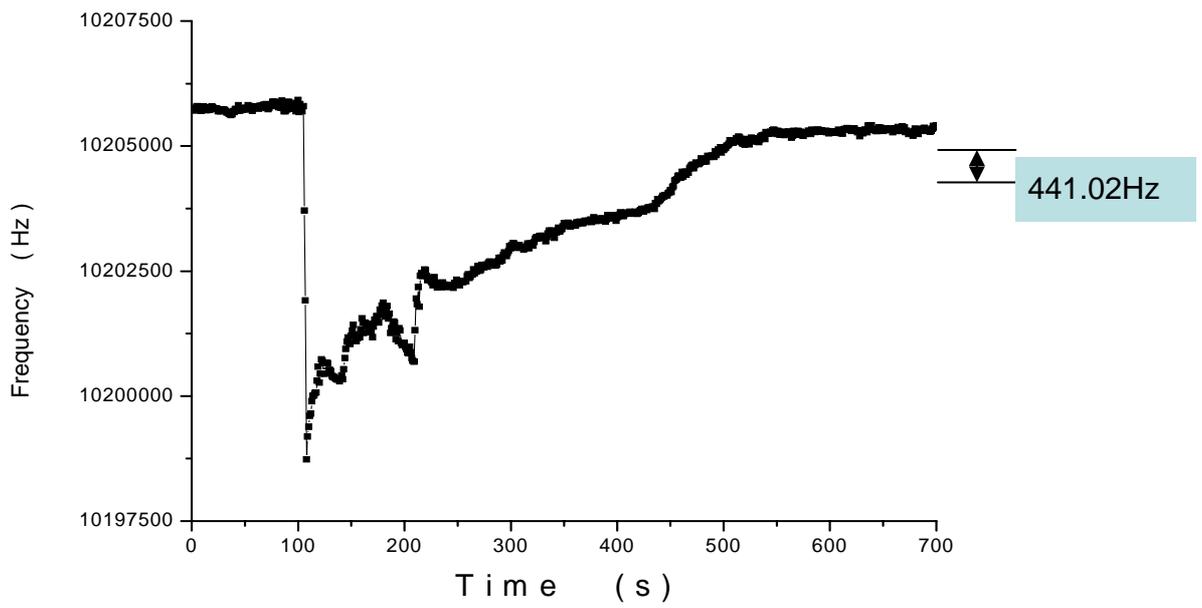


圖 4.7 檢測 10^{-5} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 2500Hz, SD = 75.985, Shift = 441.02Hz)

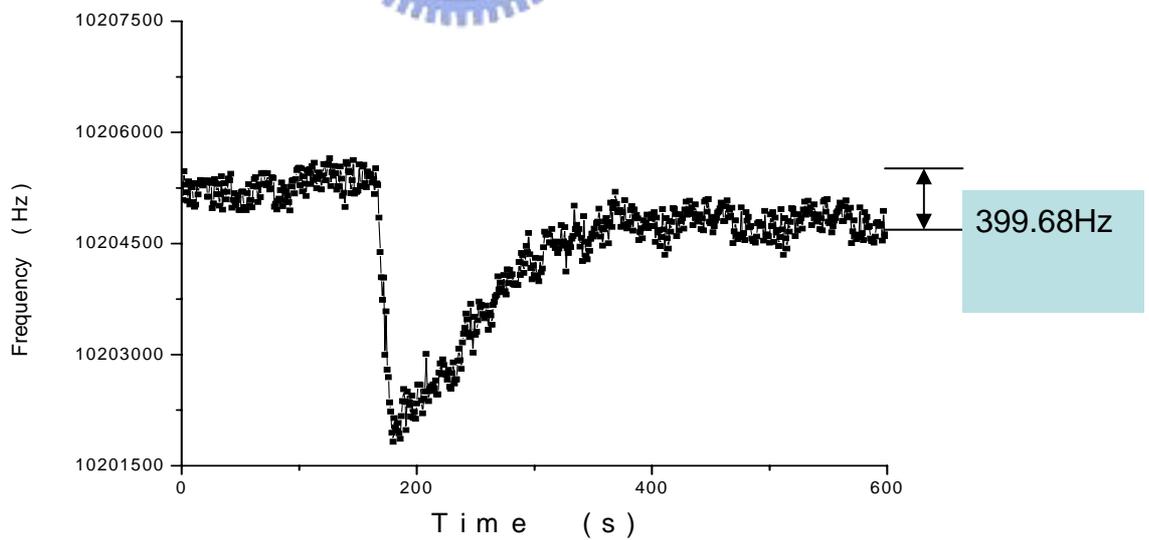


圖 4.8 檢測 10^{-6} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 1500Hz, SD = 173.482, Shift = 399.68 Hz)

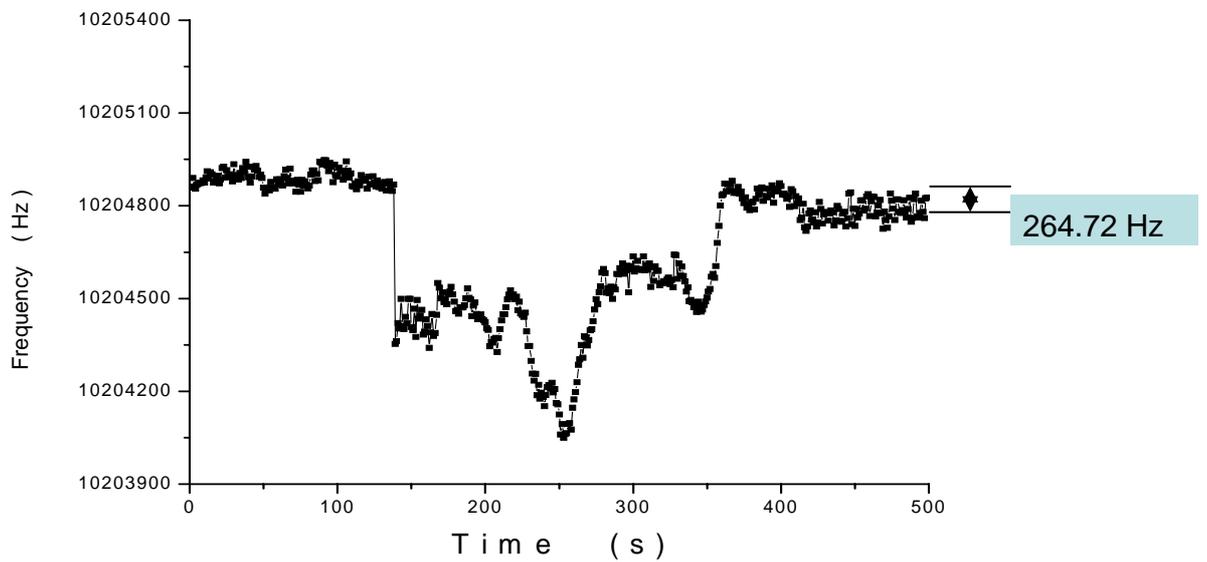


圖 4.9 檢測 10^{-7} (mg/ml) BSA之頻率變化情形
 (Y軸 increment = 500Hz, SD = 31.15, Shift = 264.72 Hz)

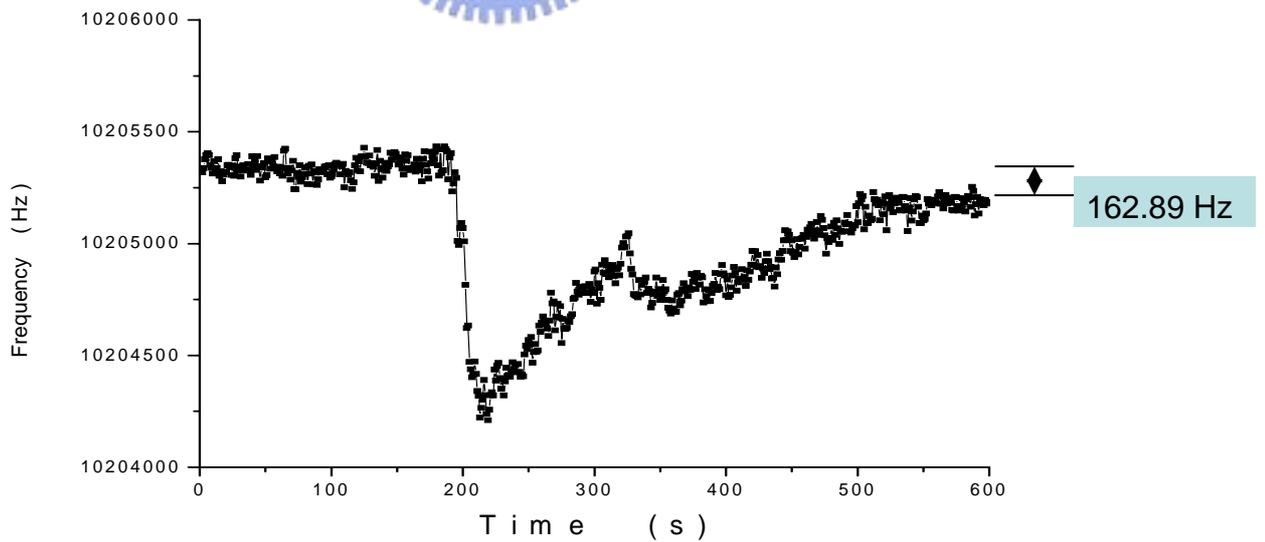


圖 4.10 檢測 10^{-8} (mg/ml) BSA之頻率變化情形
 (Y軸 increment = 200Hz, SD = 38.10, Shift = 162.89Hz)

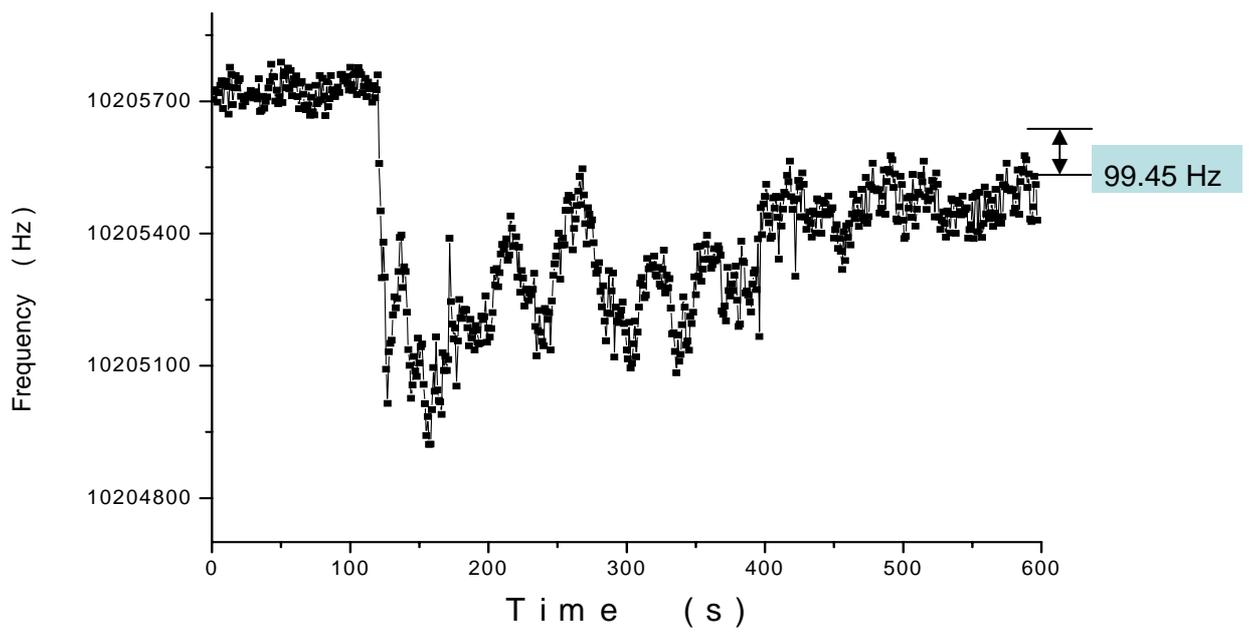


圖 4.11 檢測 10^{-9} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 200Hz, SD = 34.01, Shift = 99.45 Hz)

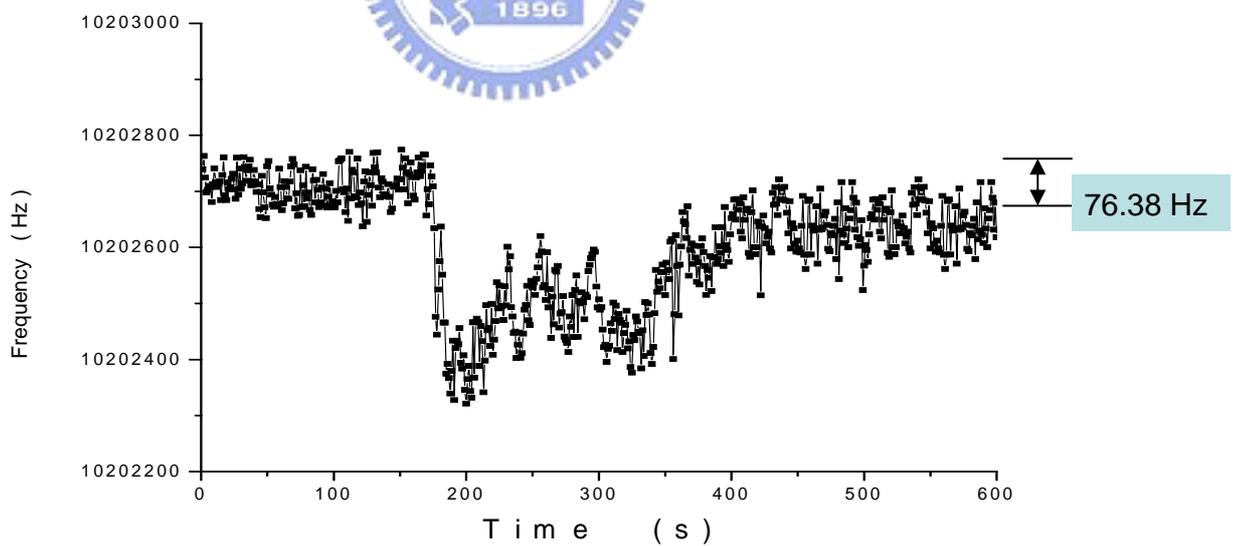


圖 4.12 檢測 10^{-10} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 200Hz, SD = 39.99, Shift = 76.38 Hz)

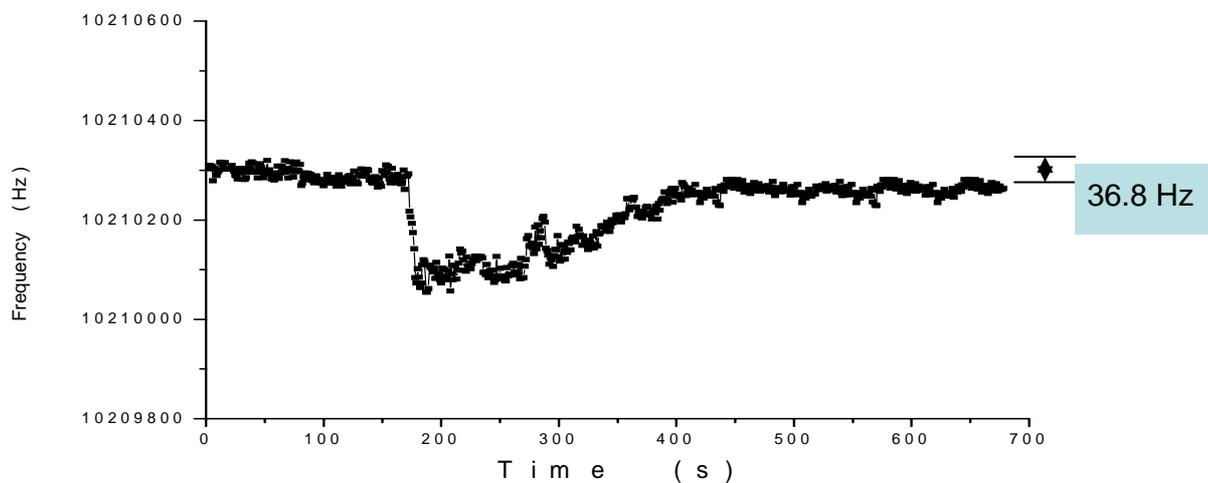


圖 4.13 檢測 10^{-11} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 200Hz , SD = 15.116 , Shift = 36.8 Hz)

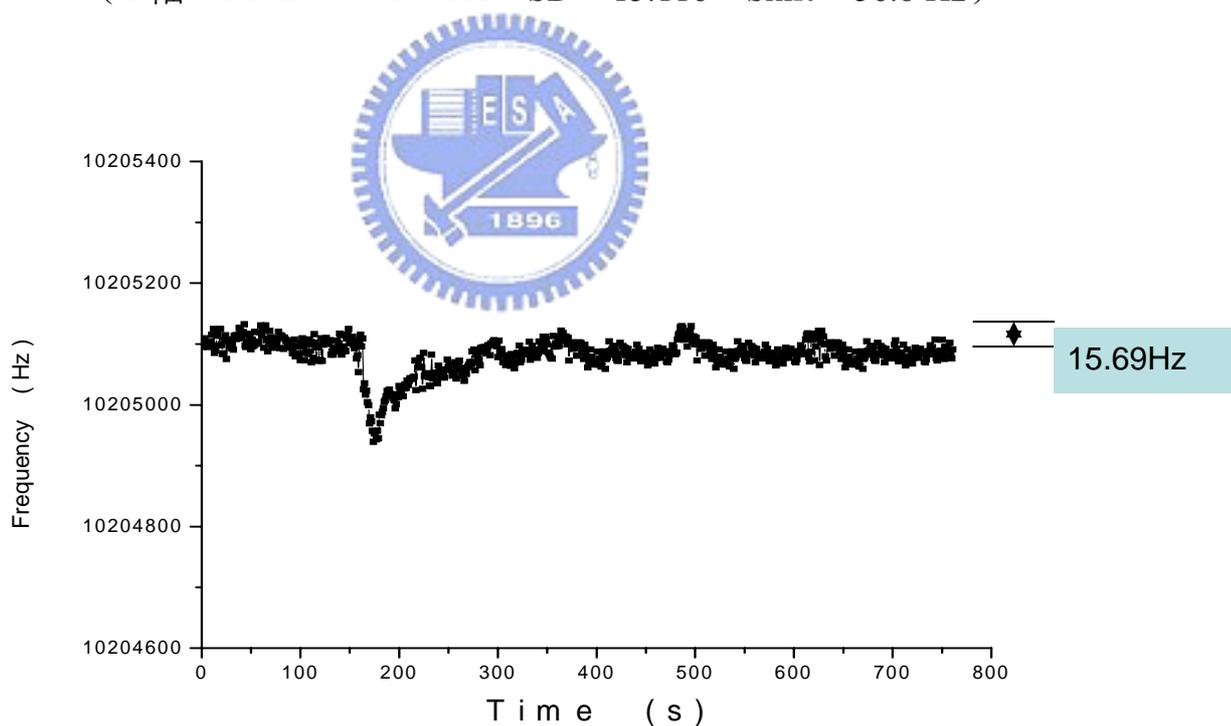


圖 4.14 檢測 10^{-12} (mg/ml) BSA之頻率變化情形

(Y軸 increment = 200Hz , SD = 13.47 , Shift = 15.69 Hz)

下表 4.1 為純水與不同濃度之 BSA 溶液的共振頻率下降值比較，與其前後段個別穩定頻率時之 SD 值。由此表可知隨著 BSA 濃度的提高，頻率下降的值就愈大。如圖 4.15 所示，即可清楚發現其共振頻率下降值與 BSA 濃度具有正比關係，具有檢量線的功能，且其偵測極限可至 $1\text{E}-11$ ，具有相當高的敏感度。與目前石英晶體所能達到 $1\text{E}-12$ 之偵測極限相較，具有製程與價格優勢的 PZT，具有相當令人振奮的成果。



由此表亦可發現 $1\text{E}-9$ 以上的濃度，其共振頻率下降值與其 SD 值皆有 3 倍以上的差距，即代表此部分的實驗數據具有相當的可信度，在訊號判讀上不容易有爭議。

BSA Weight (g)	Frequency shift mean (Hz)	SD
0 (純水)	1	14.7
10⁻¹²	15.69	13.47
10⁻¹¹	36.80	15.12
10⁻¹⁰	76.38	39.99
10⁻⁹	99.45	34.01
10⁻⁸	162.89	38.10
10⁻⁷	264.72	31.15
10⁻⁶	399.68	151.51
10⁻⁵	441.20	59.06
10⁻⁴	1066.17	91.84
10⁻³	3086.91	280.05

表 4.1 純水與不同濃度之BSA溶液的共振頻率下降值比較

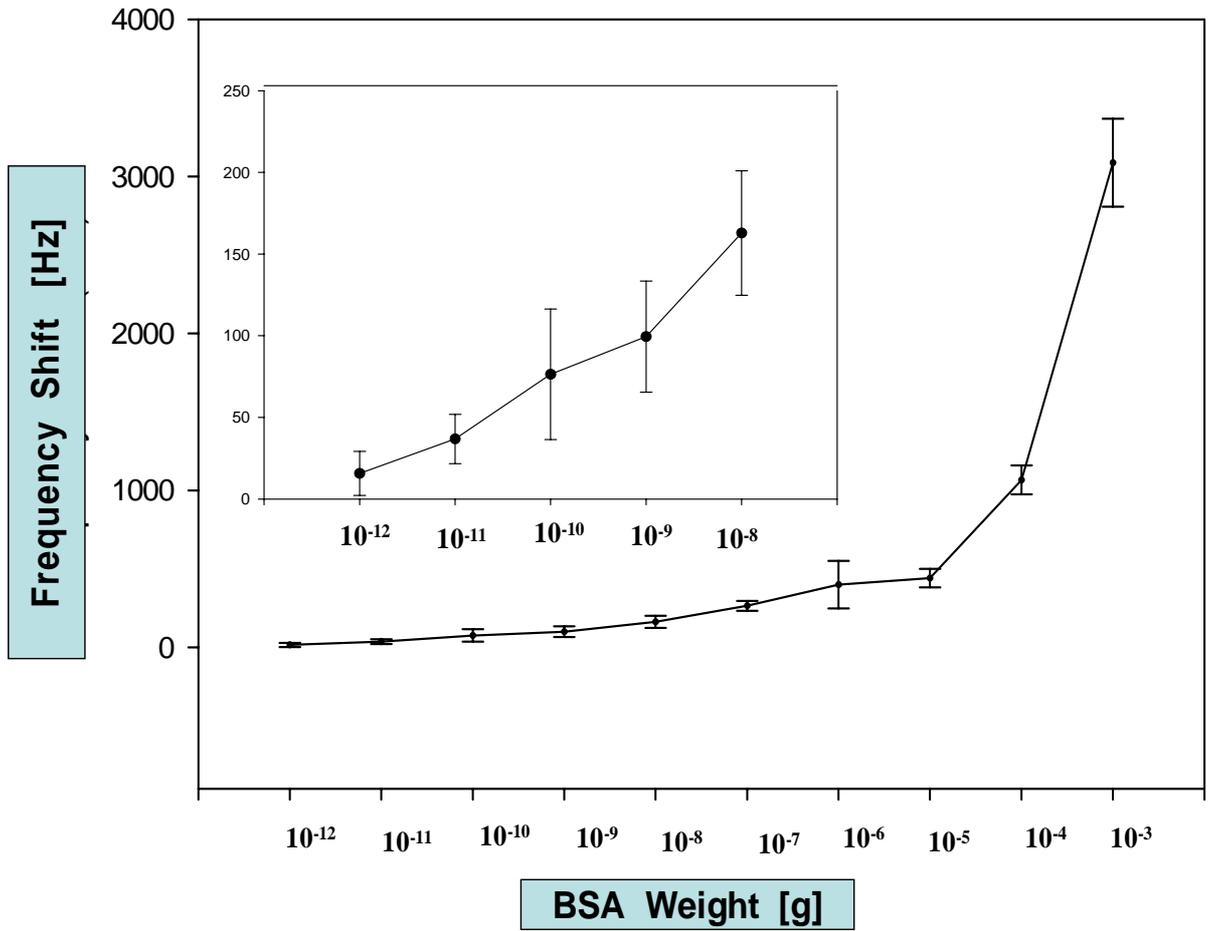


圖 4.15 BSA濃度與之頻率位移變化情形

4.3.2 液相DNA專一性感測測試

圖 4.15 為檢測 10^{-3} (mg/ml) BSA之專一性頻率變化情形。由於加入的BSA不具有與st- β -gal鍵結的特性，所以會被緩衝溶液直接帶走，而不會留在感測器表面，故此時晶體的共振頻率也不會因為生物分子吸附而發生變化。

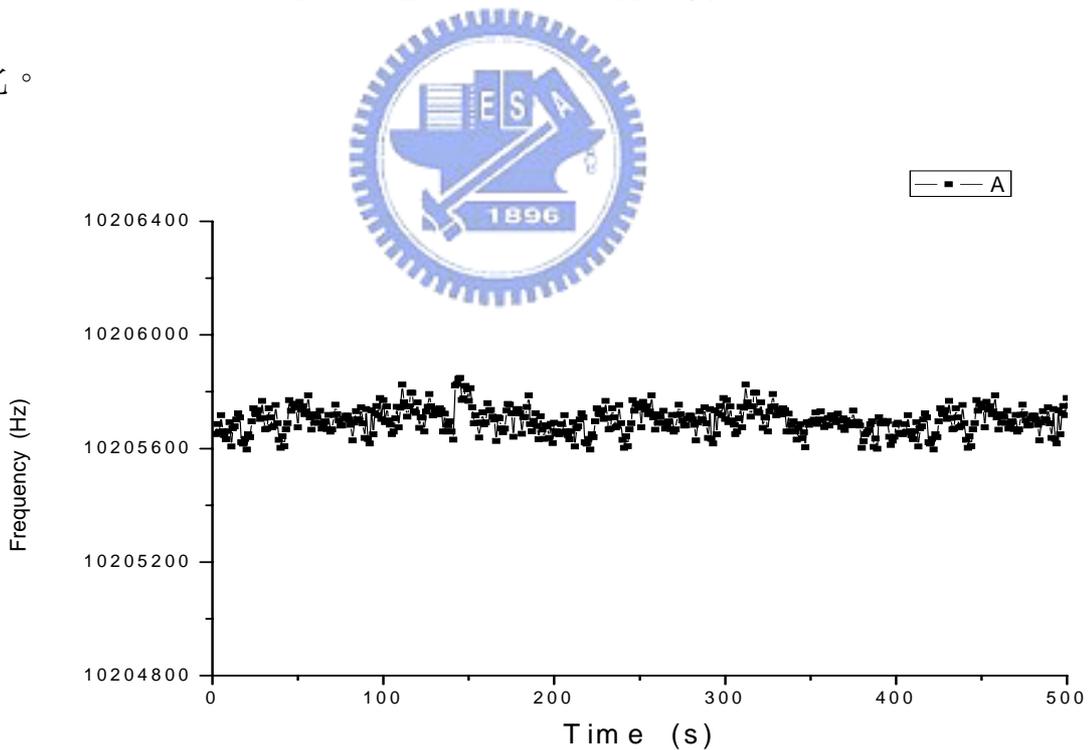


圖 4.16 檢測 10^{-3} (mg/ml) BSA之專一性頻率變化情形

(Y軸 increment = 400Hz, SD = 46.02)

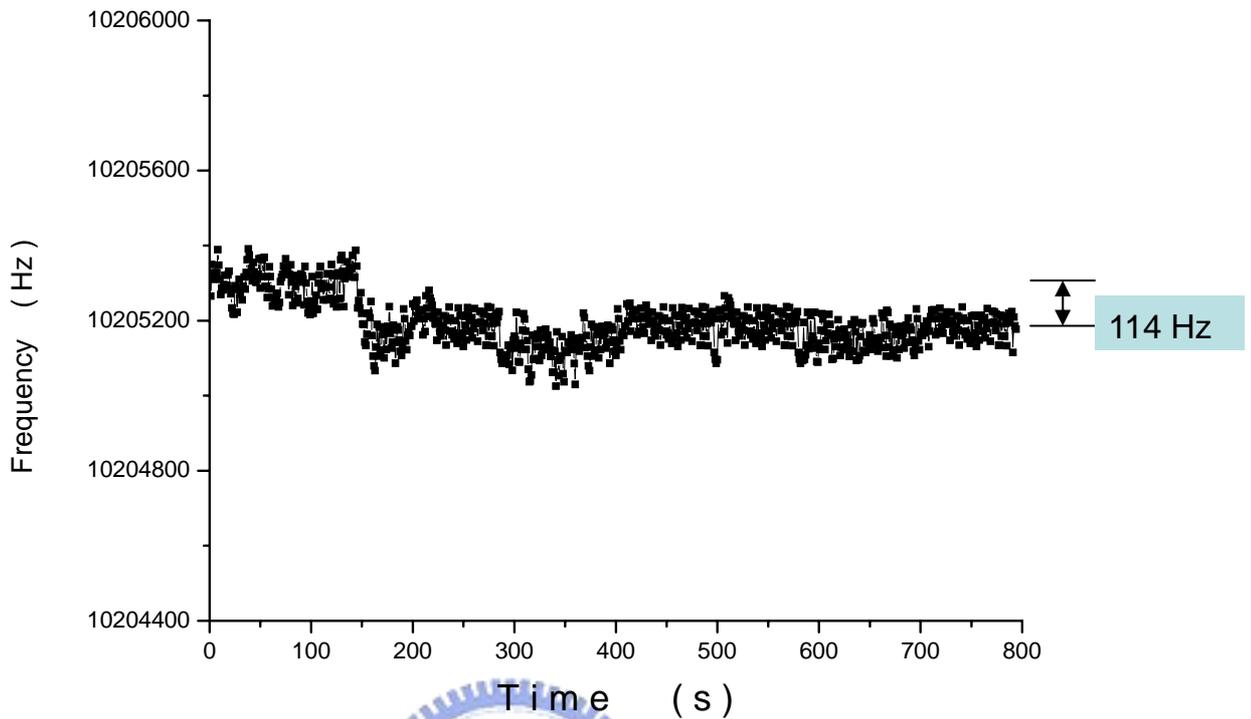


圖 4.17 檢測 $4.3 \mu\text{g}$ DNA 之專一性頻率變化情形

(Y軸 increment = 400Hz, SD = 47.34, Shift = 114 Hz)

圖 4.17 為檢測 $4.3 \mu\text{g}$ DNA 之專一性頻率變化情形。由於加入的 DNA 具有與 st- β -gal 鍵結的特性，則此 DNA 會被專一地留在感測器表面，此時晶體的共振頻率會因為生物分子吸附而發生頻率變化。由此圖亦可發現共振頻率下降值（114Hz）與其 SD 值（47.34）只有 2.4 倍的差距，在訊號判讀上容易有爭議。

於是我們參考文獻，利用 10^{-2} torr電漿先處理電極表面，使其金電極表面改質，具有更高的生物相容性。圖 4.18 即是檢測經過Plasma處理後一分鐘，1 mg/ml DNA之專一性頻率變化情形。由此圖可發現共振頻率下降值（895Hz）與其SD值（60.99）具 10 倍以上的差距，在訊號判讀上不容易有爭議。使得我們的實驗獲得良好的改善。

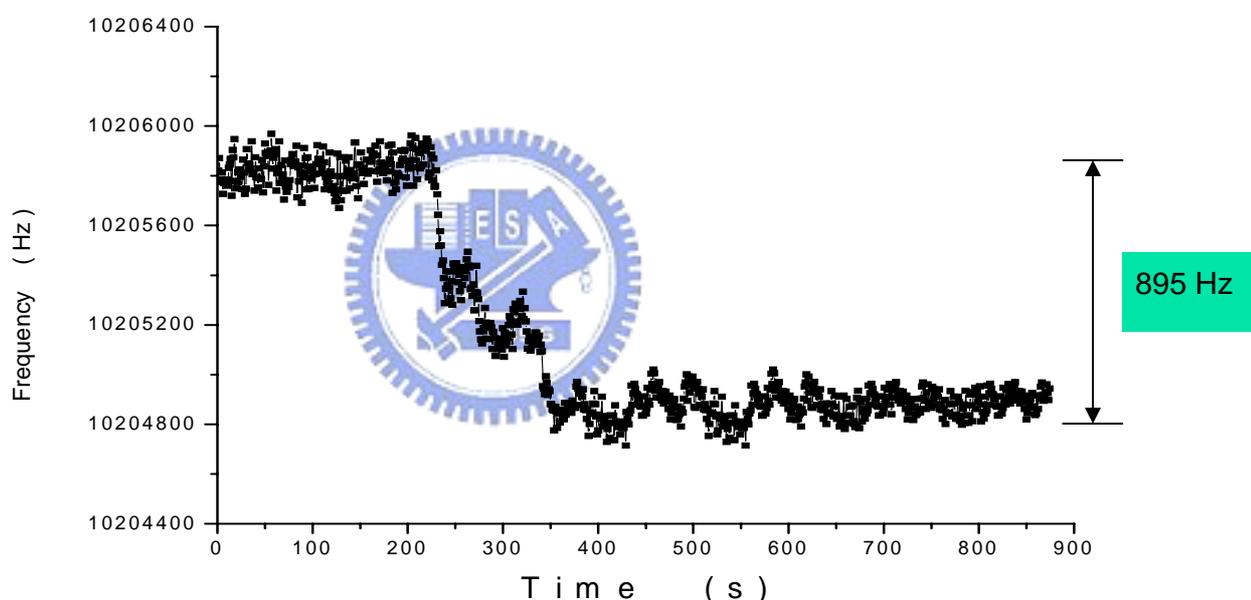


圖 4.18 檢測經過 Plasma 處理後 1 mg/ml DNA 之專一性頻率變化情形
(Y軸 increment = 400Hz, SD = 60.99, Shift = 895Hz)

如以上所討論，我們可以在液相中成功地即時得到生物專一性的結果。證明了我們以壓電薄膜取代石英的可行性，開發出更具普遍性的生物感測器。

4.4 生物感測薄膜性質分析

經過以上生物檢測測試後，將具有生物分子的壓電微感測器進行表面薄膜分析。由國家奈米元件實驗室 AFM，可確定表面形貌的改變，如圖 4.19 及圖 4.20 所示。圖 4.20 明顯比圖 4.19 具有更大的表面曲度，且其表面形貌與圖 4.19 並不相同，推測為 BSA 分子聚集堆疊後於表面所造成。此結果亦與圖 4.21 的 SEM 圖相同。

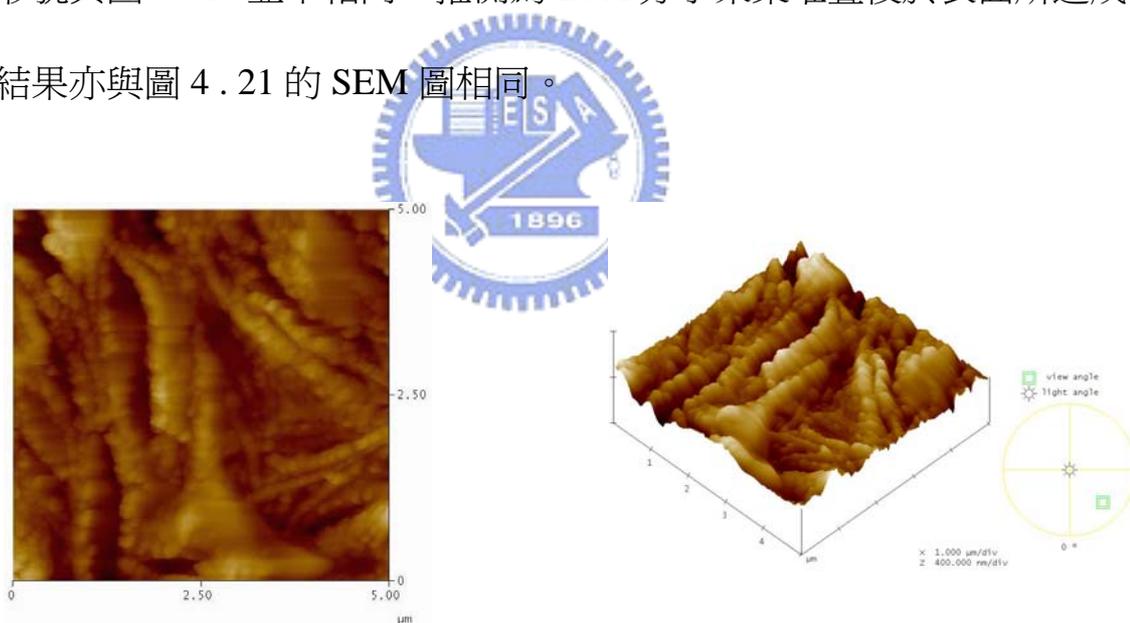


圖 4.19 未施加 BSA 前之表面形貌 AFM 圖

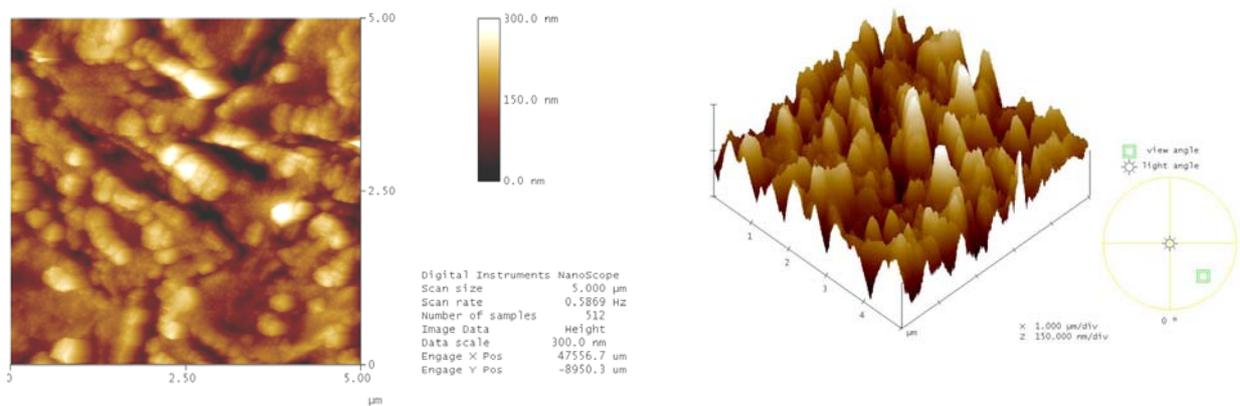


圖 4.20 施加 BSA 後之表面形貌 AFM 圖



再利用奈米元件實驗室 SEM 拍攝施加 BSA 前後的 PZT 微感測器，如圖 4.21 所示。證實 BSA 確實附著於 PZT 微感測器上施予重量，而造成頻率改變。

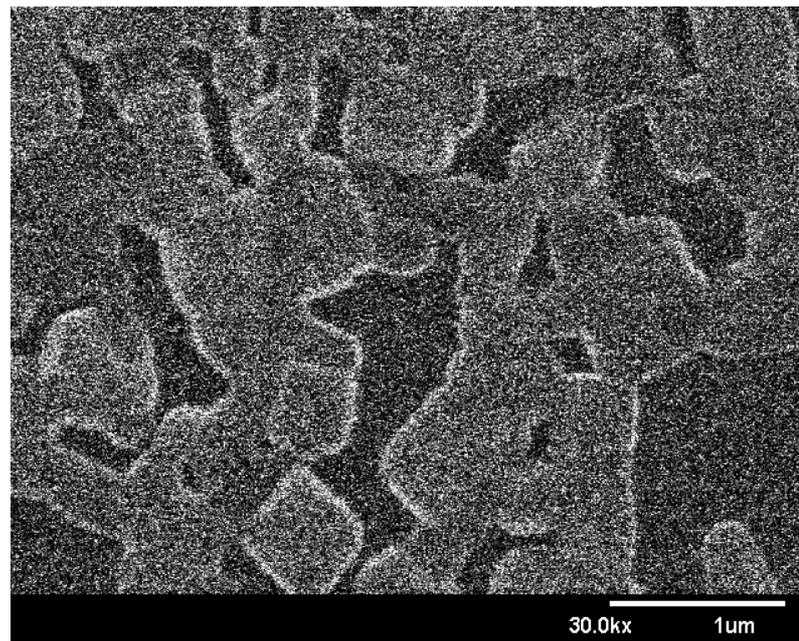
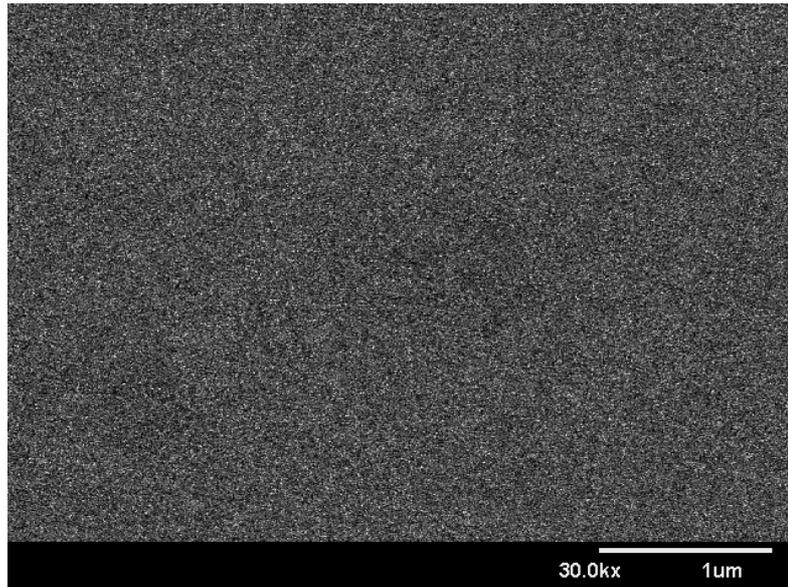


圖 4.21 加上 BSA 前後之表面形貌 SEM 圖