

### 第三章 陣列式生醫感測器之應用與設計感測器之設計及製作

#### 3.1 感測器的設計

一般來說，在考慮以QCM做成陣列式生醫感測器必須從兩個大方向來考慮及設計其結構；流體夾帶之漏電流對陣列感測器之影響以及在同一陣列平面感測器的耦合效應。對於第一項可以利用非等時之測量方式來減小其影響，一般大多是利用電路設計之方式來加以改善。本文不討論其電路之設計理念，將重點放在第二項，嘗試由半導體製程來改善感測器結構的耦合效應，並且能同時增加感測器的感測頻率及穩定度，以期找出適合QCM陣列式生醫感測器之結構以及製程。



##### 3.1.1 單一感測器設計

對單一感測器而言，無非是希望其具有高感測頻率、高感測靈敏度以及高穩定度的特色。若要增加單一感測器的頻率以及靈敏度，結構方面我們可由a.減小感測器厚度以及b.縮小感測面積的方式來達成目的。而要增加穩定度，通常是由c.減小感測面積之表面粗糙度以及d.集中震動能量兩個方式著手。當中的b項可以利用改變光罩設計的大小輕易達到，而a、c兩項則可以利用蝕刻方式達成，其關鍵在於蝕刻條件參數的熟悉；而d項，則需要從結構設計來考慮。

由Sauerbrey Equation式可知，若是在理想的液相檢測狀態下，當檢測濃度相同時（ $\rho_q \mu_q$ 為一固定數），其靈敏度可以藉由提升震盪基頻（ $f_0$ ）以及縮小吸附面積（ $A$ ）來達成<sup>xxiii</sup>。

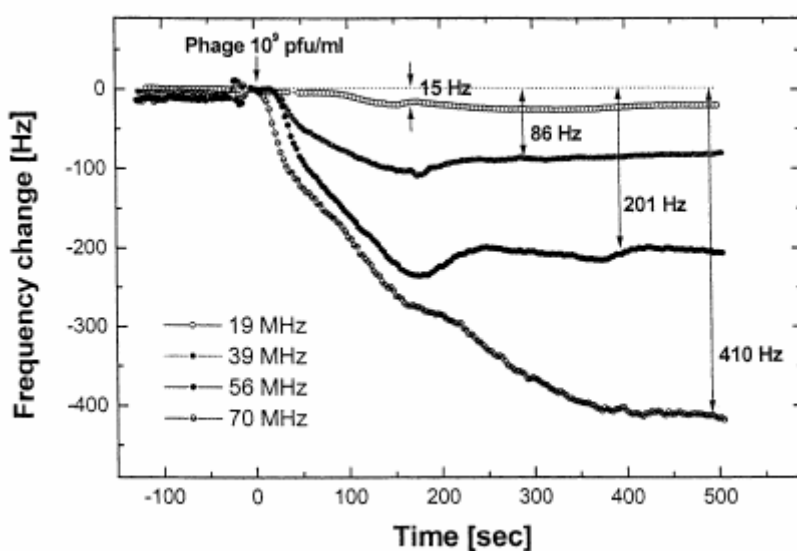


圖 3-1 靈敏度與感測頻率關係圖：

由圖可知，當感測器的基頻越高，其靈敏度越高。

依石英的基頻理論公式

$$f_0 = v_{tr} / 2t_q = (\rho_q^{1/2} / \mu_q^{1/2}) / 2t_q$$

其中 $f_0$ 為震盪器的基頻， $t_q$ 為石英的厚度， $\rho_q$ 、 $\mu_q$ 是石英的密度與剪切模數，而 $v_{tr}$ 則是聲波的橫向傳播速率（ $3.34 \times 10^4 \text{ms}^{-4}$ ）。本研究使用的石英厚度為 $200 \mu\text{m}$ ，依理論計算得到其基頻約為 $8.35 \text{MHz}$ ；若是利用蝕刻方式減小厚度 $10$ 、 $20$ 以及 $50 \mu\text{m}$ ，預計其基頻會

提高至8.79 MHz、9.27 MHz以及10.13 MHz。

當震盪器的尺寸縮小時，會引起主要TS模式和其他模式的耦合效應。因此，在縮小震盪器的同時，應該設計成避免或是減小耦合的結構。從文獻中可知，若是將感測器結構設計成台地，或雙台地結構可以使感測器的震動能量集中在電極位置。如果震動平面的寬度是在TF模式的波長整數倍附近，邊界對頻率耦合和能量侷限的邊界會引起QCM之間頻率的強耦合效應。

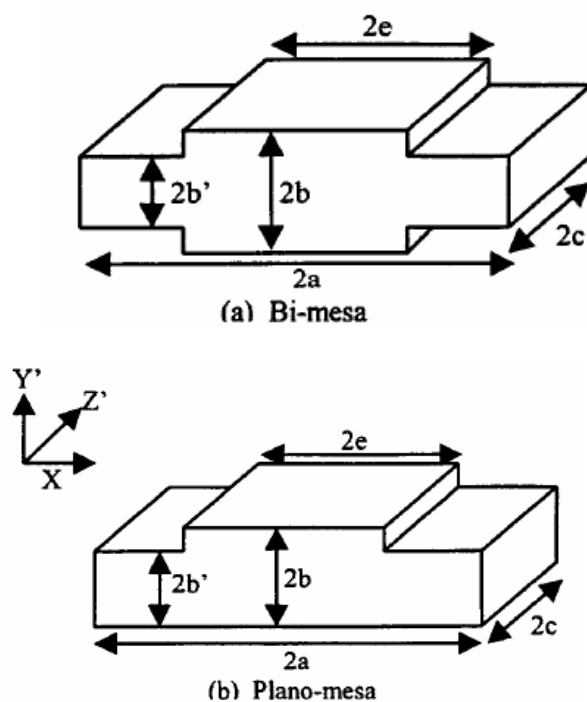


圖 3-2 單一感測器之結構設計：

(a) 雙台地結構；(b) 單面台地結構<sup>xxiv</sup>

如果使用台地結構，電極的寬度可以被設計的更小。當台地結構的高度增加，TF模式(thickness-flexural)的震動會迅速減少，並且頻率會略微降低；但是相對的，TS模式(thickness-shear)不管是震動強度或是頻率都大為增加。也因此，可以成功的將TS和TF兩種震動模式分別侷限在台地結構的區域內與區域外。

即使是台地結構(mesa-shaped)的QCM，耦合效應仍然存在。因此設計這個震動平面的寬度應該避免受到這樣的TF模式所影響。當在單個QCM的情況時，台地結構的QCM能使TS振動能量侷限在震動平面內，也因此兩QCM之間耦合的頻率可能被降低。同時，台地的高度也應該仔細考慮避免強耦合的影響。如果沒有台地結構，為了降低耦合頻率的發生，建議將電極寬度設計為 $a/h > 20$ 。也因此，本文將嘗試利用文獻的結論，做出結合台地結構之感測器，以期增加感測器之穩定度。

### 3.1.2 陣列感測器設計

在設計陣列式感應器時，單一感測器彼此之間的耦合效應是必須解決的問題。由文獻可知，材料結構的不連續可以區隔出不具耦合現象的單一感測器。因此本文採用蝕刻的方式，嘗試結合台地結構，製作出具有不具耦合效應的陣列式感測器。

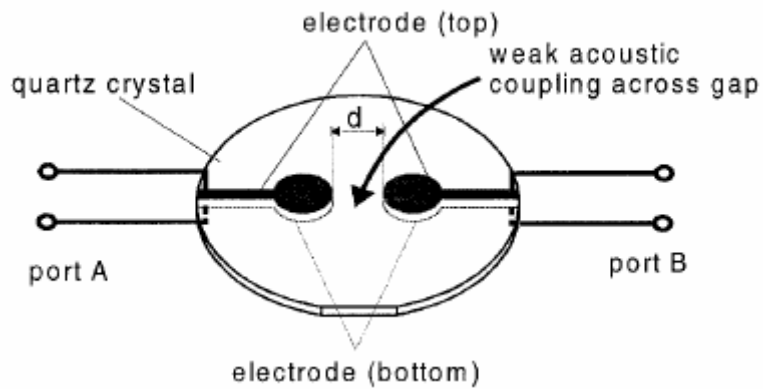


圖 3-3 同一平面雙感測器結構示意圖<sup>xxv</sup>

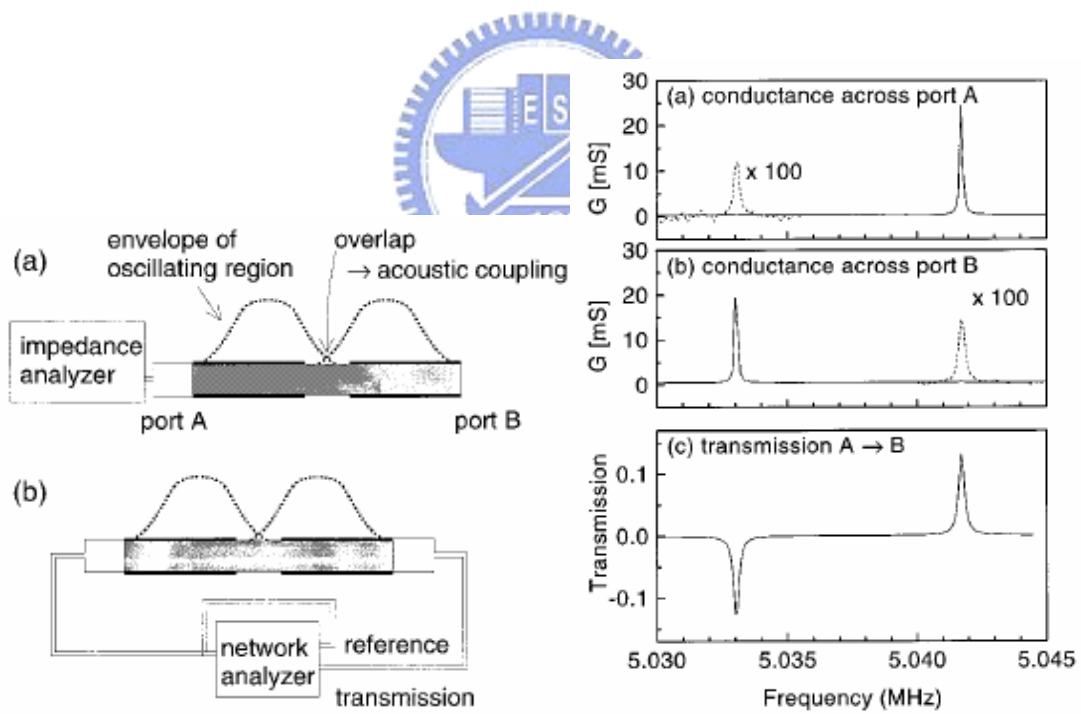


圖 3-4 同一平面雙感測器頻率耦合示意圖<sup>xxvi</sup>：

由上圖可知，當同一平面雙感測器距離太近時，因為個別震盪器的能量分佈在邊緣產生重疊的現象，會使得感測器彼此產生頻率耦合的效應。

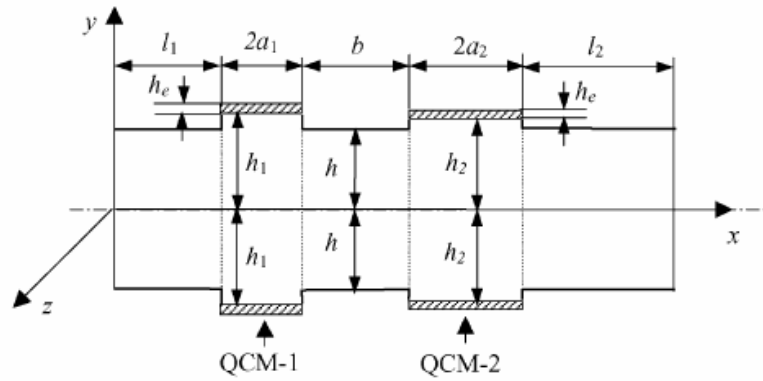


圖 3-5 理想陣列結構示意圖<sup>xxvii</sup>

另外，Takehiko Uno教授等人提出利用熱處理以及雷射處理兩個方法，來改變壓電晶體的軸向。

x軸倒置發生的起因在於石英平板和金屬薄膜之間熱膨脹應力的差別。當一個石英平板被施于機械應力時，x軸倒置容易在低於轉變溫度的溫度下發生。在鉻或者NiCr薄膜容易產生石英平板和薄膜之間的熱膨脹差別引起的應力，形成x軸倒置，而鋁薄膜在相同條件下無法產生。同時，除了鍍膜的種類之外，膜的厚度同樣也會影響軸向轉換的發生與否。

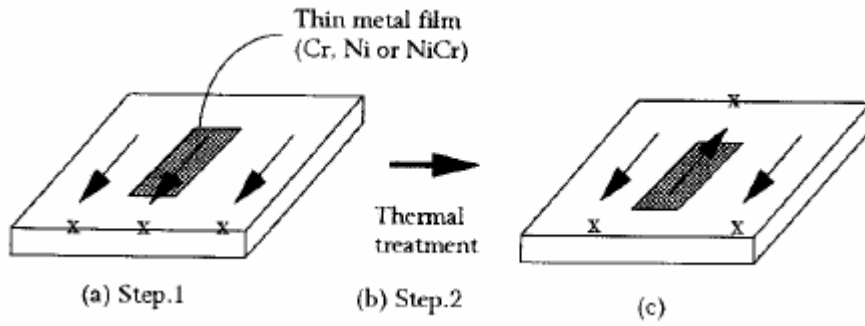


圖 3-6 軸向轉換示意圖：

AT-cut石英經過熱處理後，在X方向因為熱應力產生軸向轉換的現象<sup>xxviii</sup>

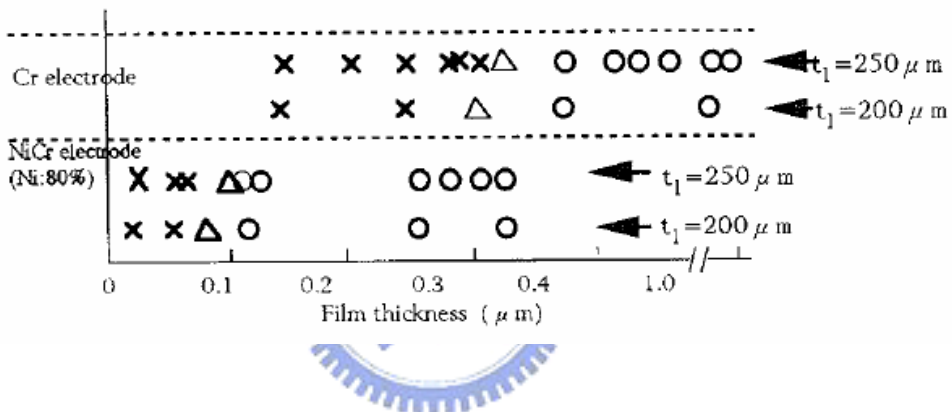


圖 3-7 軸向轉換溫度與金屬厚度關係圖<sup>xxix</sup>：

由於本實驗所用的石英晶片為 $200\ \mu\text{m}$ ，並選擇鉻做為軸向轉換的金屬，故應該鍍上至少 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的厚度才能達到軸向轉換的效果。

像這樣的軸轉換現象只被發現存在在特殊的切角。舉例來說，軸轉換的現象發生在AT-cut上，但卻不會在BT-cut上發生。 $\theta$ -rotated Y-cut plate (AT-cut;  $35 \pm 150$  RY-cut) 在x軸倒置下會變成 $-\theta$ -rotated Y-cut。

因此，我們可以利用這樣的現象來發展陣列式的石英震盪感測器。因為在軸向轉換之前和之後材料彈性特徵的不同，使得波動能量傳遞的模式也不同；使得AT-cut發生軸向反轉區域的截止頻率(cut-off frequency)比沒有發生軸向反轉區域高了1.47倍。簡而言之，利用軸向反轉區域可以阻止兩鄰近震盪器發生頻率耦合的機會。

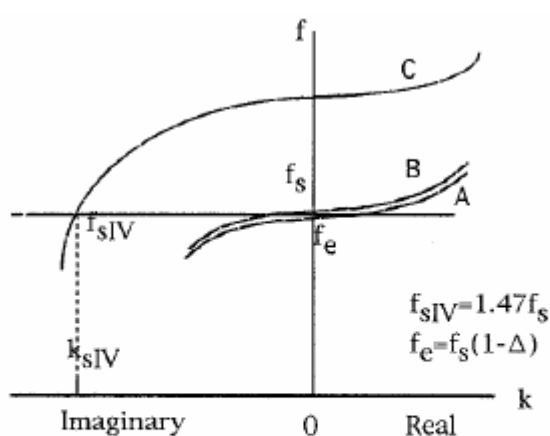


Fig. 2 Dispersion curves.  
 A: Electrode area  
 B: Gap area between electrode and X-axis inversion area.  
 C: X-axis inversion area(separation area)

圖 3-8 軸向轉換截止頻率示意圖<sup>xxx</sup>

本研究採用Takehiko Uno教授的結論；由於石英晶片的厚度為  $200\ \mu\text{m}$ ，因此我們在其上鍍上  $0.7\ \mu\text{m}$  的鉻，再依一般的半導體微影製程限定出需要隔開的範圍圖形，其中，限定區域與電極比例的大小亦是依Takehiko Uno教授等人所做出的結論來設計。熱處理過程中，設定在約  $550\pm 5^\circ\text{C}$  的範圍一小時。



## 3.2 微影技術

在半導體製程中，微影技術是一個重要步驟。微影的主要目的是在做圖案轉移 (Pattern Transfer)，以便於之後進行材料的蝕刻或剝離(Lift-off)。其基本的原理是利用感光材料，經過光罩做選擇性的曝光 (Exposure)，使其內部的鏈結會產生增強 (或解離) 變化，使之不容於 (或溶於) 顯影液 (Development) 中，其結果就可使感光材料獲得光罩上的圖案。其詳細的步驟，分述如下：

### 3.2.1 光罩設計與製作



在進行微影製程之前，首先必須將元件各層的圖案依照其尺寸及位置，利用繪圖軟體 AutoCAD 來繪製。此軟體可設定多個圖層，便於了解各層圖案的相關位置。圖案繪製完成後，再將需透光或不透光的區域定義出來，確定無誤後，將圖檔寄至光罩公司，以高解析度的雷射印表機輸出，光罩檔如圖3-9、3-10及3-11所示。

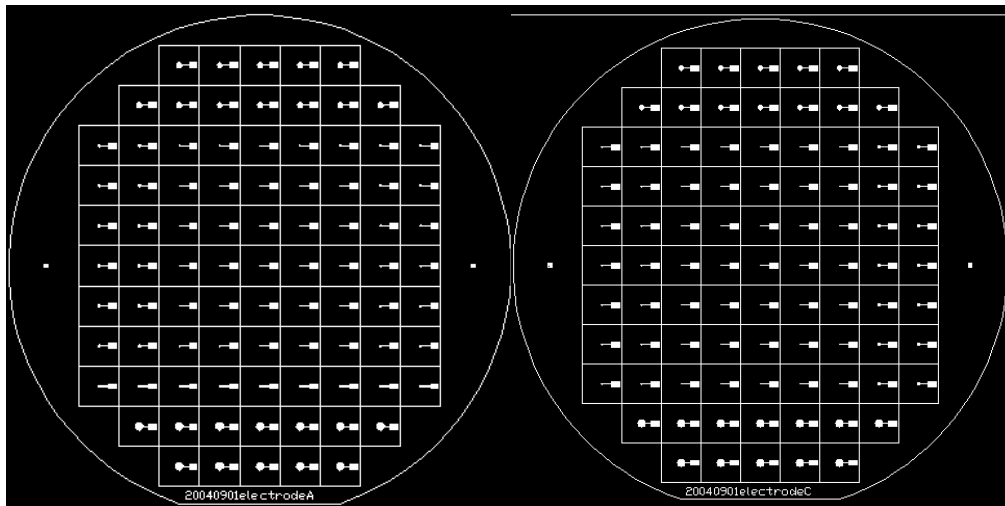


圖 3-9 單一感測器光罩

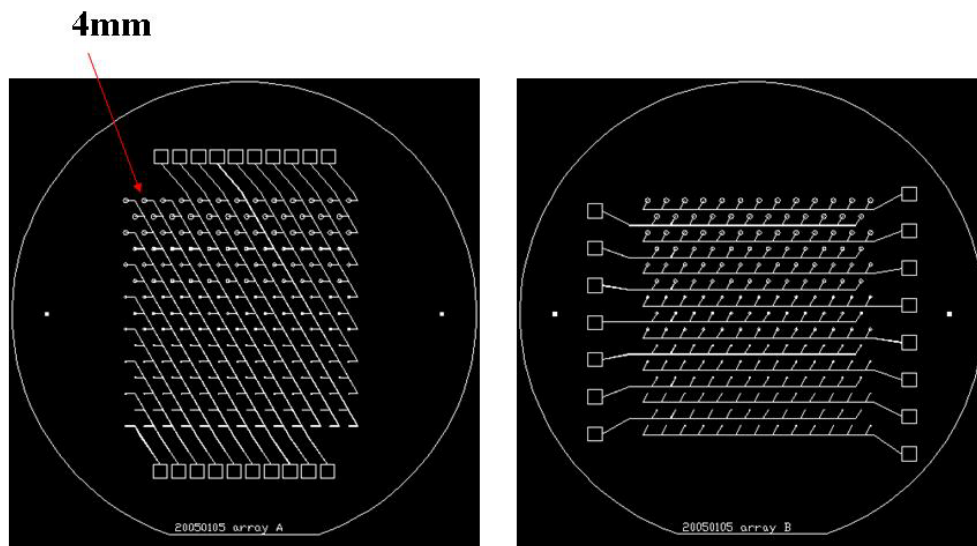


圖 3-10 陣列式感測器光罩（一）

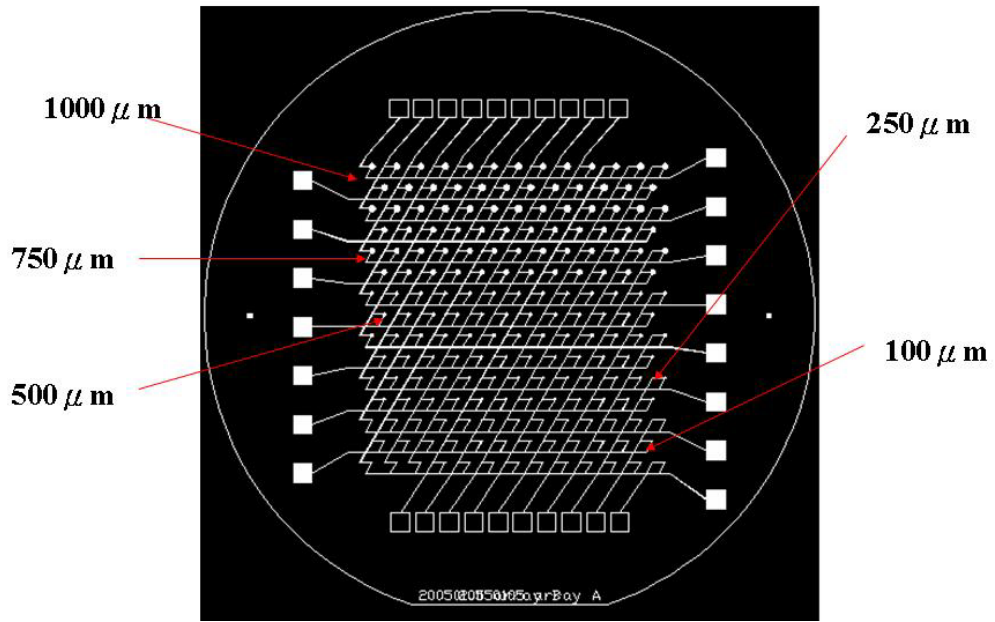


圖 3-11 陣列式感測器個別感測區域（數字單位代表圓形直徑）

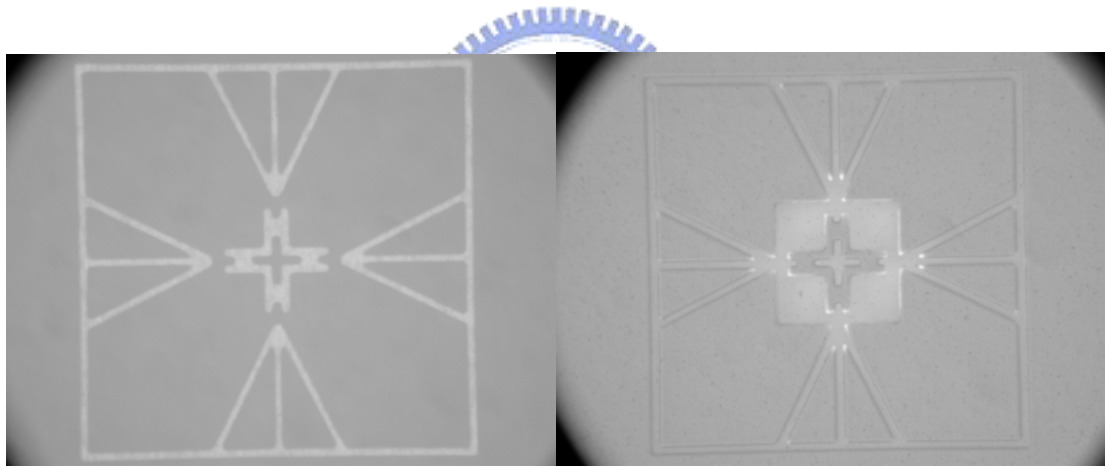


圖 3-12 aligner key

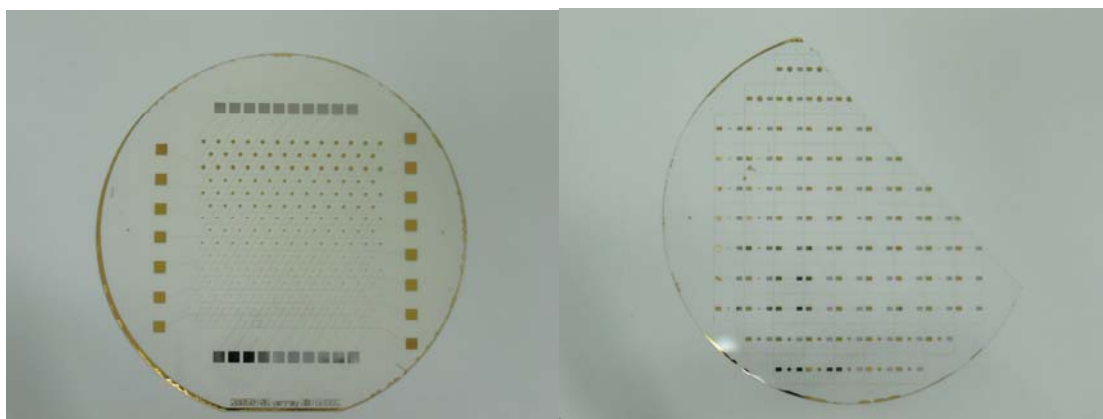


圖 3-13 陣列以及單一感測器成品

光罩輸出時，依各研究的需求不同，可選擇不同的光罩材質，大致分為石英光罩、玻璃光罩、塑膠光罩及金屬光罩。石英及玻璃光罩的透光性較佳，適合做小線寬的圖形，但其成本較高。而塑膠光罩的透光性及解析度都不如石英和玻璃光罩，只適合用在線寬 $20\mu\text{m}$ 以上的圖形，並且在使用多次後光罩容易毀損，必須經常更換，不過價格低廉且製作快速是其最大的優點。由於本研究所設計的感測器圖形線寬均在 $20\mu\text{m}$ 以上，因此為了節省製作成本及時間，本研究將使用塑膠光罩來進行微影製程。

### 3.2.2 光阻製程

光阻是一種感光的材料可分為正光阻及負光阻，正光阻經曝光顯影後，會得到與光罩相同的圖案；反之，負光阻則得到反相的圖案。由於正光阻的解析度較佳，且顯影及去除都較負光阻簡單，因此常被

用於小線寬的微影製程中。本研究依製程的需求分別使用了兩種光阻 AZ5214 及 AZ4620，前者為薄膜光阻，且具有正反光阻轉換的特性，厚度在1-2  $\mu\text{m}$ 左右，後者為厚膜光阻，厚度在6-9  $\mu\text{m}$ 之間。

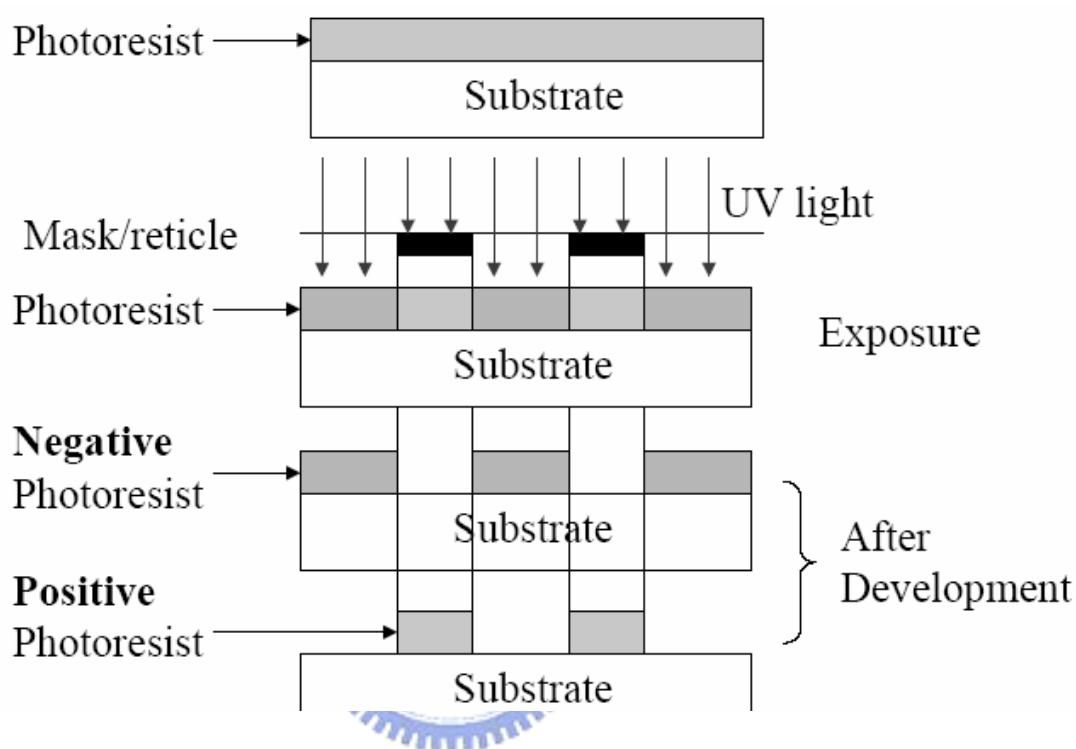


圖 3-14 正、負光阻曝光顯影成像及蝕刻後圖形轉移結果剖析圖<sup>xxxix</sup>

### 3.2.2.1 光阻塗佈

光阻的厚度除了和本身的黏性有關外，也受旋轉塗佈機(Spin Coater)的轉速影響，基本上，光阻厚度與旋轉轉速的平方根呈反比。因此旋轉速度越快，光阻厚度越薄，且均勻性也較佳。另外，為了加強光阻與晶片的附著性，最好在塗佈光阻前，先塗上六甲基乙矽氮(Hexamethyldisilazane)，簡稱為HMDS，以提升光阻與晶片的附著

力，避免在顯影或蝕刻過程中，光阻剝落而造成圖案的缺陷。

一般在手動上光阻時，通常採用旋敷法（Spin Coating）：

(1) 將晶片放在轉盤上，開真空吸著，試一試是否已經吸住（用躡子試），若吸不住，可能是真空幫浦管路漏氣，也可能是吸盤孔為光阻（Photoresist）所堵塞，宜以丙酮（Acetone）清洗。

(2) 以注射器注入光阻（Photoresist）在晶片中心處，使之慢慢散開。

(3) 設定 step1、step2 定時器之時間。

(4) 設定 step1、step2 轉速。

(5) 光阻厚度為下列因素之函數：

1. 注入光阻（P.R.）劑量
2. 晶片大小（直徑）
3. 轉速
4. 光阻（P.R.）之黏度（Viscosity）
5. 光阻（P.R.）內固體粒子（Solid）含量

(6) 上光阻時環境控制：

1. 溫度  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  (人員愈少愈佳)
2. 溼度 (relative humidity) 50% RH
3. 不能有塵粒 (particle)，否則會形成 pin hole  
或 opaque defect
4. 在黃光室內作業，不可有日光燈源
5. 上完光阻立即軟烤 (soft bake)

3.2.2.2 軟烤 (Soft Bake)

光阻塗佈完成後，必須經過軟烤處理才能曝光，其主要的目的是揮發光阻裡的溶劑並且加強光阻對晶片的附著力。若軟烤不足，則因光阻未能完全固化使得光罩受到污染；反之，若軟烤過度，將使光阻對光的敏感度降低造成顯影的困難。一般軟烤溫度為  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$  左右，時間為 2 至 3 分鐘之間。

目的：

1. 驅除光阻層溶劑含量自 20~30% 降至 4~7%
2. 增加光阻層對晶片的附著力 (adhesion)
3. annealing



### 3.2.2.3 曝光

曝光的目的是要使光阻吸收適當的能量，以進行光化轉換。以正光阻為例，若曝光量不足，則顯影時間會拉長且顯影後的線寬會比光罩上的線寬大；反之，若曝光量過多，則顯影後的線寬會比原來小且有鋸齒狀。一般而言，越厚膜的光阻需要越多的曝光量。另外，光罩與晶片的距離也是影響曝光結果的重要因素，若間距太大，則會因為光的駐波現象，而造成圖形有鋸齒狀的出現；若將光罩與晶片接觸曝光，則光罩表面易沾上光阻，造成光罩的毀損，而影響圖案品質。尤其在使用塑膠光罩時，可以在光罩上方放置一塊石英或是玻璃片，以保持光罩的平整度，來達到較好的曝光結果。

### 3.2.2.4 反轉烤以及反轉曝光

曝光後的光阻AZ5214，原本是正光阻，但其亦具有負光阻特性，其處理過程如下；將曝完光的晶片放在加熱盤上，以溫度110°C烘烤兩分半鐘，再將晶片做一次全曝光（不加光罩的曝光），即完成將AZ5214光阻由正轉負的處理。

### 3.2.2.5 顯影

曝光後的光阻會成為羧酸，將其立即放入鹼液中即顯影液，則被



曝到光的區域會與顯影液產生中和反應，而溶解於其中。通常為了緩衝顯影的時間，而將顯影液以3~4 倍的去離子水加以稀釋。另外，顯影時，要快速的搖動顯影液或用超音波振盪，使各區域的圖案能均勻的顯影成功。本研究使用的光阻，顯影時間都大約在一分鐘以內，隨著顯影液使用的次數增多，顯影的時間也會拉長。為了避免過度顯影而造成圖形產生鋸齒狀，最好在顯影快完成時，以顯微鏡檢視晶片顯影的狀況，若顯影未完成，則可再將晶片放入顯影液中進行顯影工作。

顯影是利用曝光部分及未曝光部分之光阻在溶解度的差別，如正光阻曝光後其鍵結被打斷，可將之溶解，未曝光部分則存留，使影像出現。最好是曝光後立即顯影，以免進一步感光，而使圖形解析度變差。

光阻的顯影步驟：

1. 浸入 AZ300MIF 溶液中
2. 用 DI water 清洗，務使殘渣去淨
3. 以顯微鏡觀察是否已顯影，是否有殘渣，亦可使用噴灑 (spray) 方式在傳送帶上進行顯影，影像若曝光過度 (over exposure) 或曝光不足，皆須將光阻去除再重做。

#### 3.2.2.6 硬烤 (Hard Bake)

以顯微鏡確定顯影完成後，就可進行硬烤工作。硬烤的主要目的是要將光阻內殘留的溶劑降到最低，以增加光阻的附著力及強度，另一方面，也可修飾光阻圖案，使其輪廓較圓滑。一般來說硬烤的溫度會比軟烤溫度高，大約在100~130°C左右，時間在10分鐘內。硬烤溫度過高或時間過久時會使光阻碳化，增加去除光阻的難度。

目的：

1. 除去剩餘的溶劑
2. 增進附著力 (adhesion)，以免遇酸剝落
3. 增加對酸的抗力 (etch resistance)
4. 減少針孔 (pin hole)，使邊緣平滑

#### 3.2.2.7 光阻去除

微影製程完成後就可進行薄膜的沉積或蝕刻工作，當光阻的利用結束後就可將其去除。由於光阻溶於有機溶液中，故通常用丙酮 (Acetone) 來去除光阻。表3-1 為製程上常用之光阻去除之方法。

表3-1 製程上常用之光阻去除方法

種類	蝕刻劑	備註
溼式 (有機溶劑)	Acetone	適用於晶片上有金屬時
溼式 (無機溶劑)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (125°C)	限用於晶片上無金屬時
乾式	O <sub>2</sub> plasma	蝕刻速率較慢

### 3.2.3 蝕刻製程



#### 3.2.3.1 蝕刻簡介

蝕刻的意義是將沒有被罩幕 (Mask) 保護住的薄膜去除，以完成將光罩圖案轉移到薄膜的目的，其原理是利用蝕刻劑對於罩幕及欲蝕刻薄膜間的蝕刻差異性，來達到蝕刻的目的。主要的蝕刻方法可分為兩類：一是濕式蝕刻；另一類是乾式蝕刻。前者主要是利用化學反應來進行蝕刻，而後者主要是利用物理的作用來進行(但並非完全)。

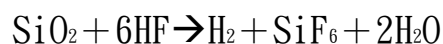
### 3.2.3.2 濕式蝕刻

濕式蝕刻是利用材料與特定的溶液進行化學反應，來去除不需要的部分。其優點為產量大、選擇性高。但因為化學溶液蝕刻動作是等向性(isotropic)的，也就是除了所需的縱向蝕刻(vertical etching)之外，也會橫向蝕刻(lateral etching)，因此出現了光阻下方之部分薄膜被蝕刻的底切(undercut)現象。所以當元件在相同面積下，線寬越細、密度越高的情況下，濕式蝕刻便無法精確的定義出圖案(pattern)區域，於是有非等向性的乾式蝕刻便逐漸取代濕式蝕刻。

### 3.2.3.3 濕式蝕刻原理



濕式蝕刻二氧化矽（石英即為單晶的二氧化矽）通常採用BOE或是HF蝕。而BOE一般的配方為 $\text{NH}_4\text{F}$ （40%）： $\text{HF}$ （49%）=6：1。 $\text{SiO}_2$ 之etching的化學反應式為：



一般B.O.E. etching rate為1000~1200 Å/min 而HF etching rate為300 Å/sec（25°C下）。但因為本實驗需要控制石英表面蝕刻完後的表面粗糙度；若使用HF蝕刻，雖然快速，但是會造成蝕刻表面較大的粗糙度，若使用BOE做為蝕刻液，則會因為蝕刻速率太慢而耗時。

此外，在蝕刻的過程中，會在蝕刻表面形成一層金屬鹽類的薄膜，進而影響蝕刻速率及均勻。而由文獻中可知，若在蝕刻液中添加少量的HCl可以減少生成物的產生。除了蝕刻結構外，本文也會利用濕式蝕刻做為最終乾式蝕刻的表面修飾。

#### 3.2.3.4 乾式蝕刻

所謂乾式蝕刻就是憑著電漿(plasma)來產生離子轟擊(ion bombardment)現象來進行非等向性蝕刻，所以縱向蝕刻速率遠大於橫向蝕刻速率，因此可以達成相當精準的圖像轉移，但卻必須犧牲部分的選擇性。



##### 3.2.3.4.1 反應性蝕刻

乾式蝕刻可區分為物理性蝕刻與化學性蝕刻。物理性蝕刻，是利用輝光放電將氣體，如Ar，解離成帶正電的離子，再利用偏壓將離子加速，濺擊在被蝕刻物表面，而將被蝕刻物質原子擊出。此過程完全是物理上的能量轉移，故謂之物理性蝕刻。其特色在於擁有非常好的方向性，並可獲得接近垂直的蝕刻輪廓。但是由於離子是全面性均勻地濺擊在晶片上，光阻與欲蝕刻材料兩者同時被蝕刻，因而造成蝕刻選擇率偏低。而且被擊出的物質並非揮發性物質，最後這些物質容易再度沉積在被蝕刻薄膜表面及側壁。因此，以完全物理方式的乾蝕刻

方法，在超大型積體電路(VLSI)製程中很少被使用。

而化學性的蝕刻，或稱電漿蝕刻(plasma etching)，是利用電漿將蝕刻氣體解離產生帶電離子、分子、電子以及反應性很強的原子團(radicals)，此原子團擴散到被蝕刻薄膜的表面，與被蝕刻薄膜的表面原子反應形成具有揮發性的反應產物，並被真空設備抽離反應腔中。

因此種反應完全利用化學反應達成，故謂之化學性蝕刻。此種蝕刻方式與濕式蝕刻類似，只是反應物與產物的狀態由液態改為氣態，並以電漿來促進反應速率。所以化學性乾式蝕刻具有與濕式蝕刻類似的優點與缺點，有較高對遮罩、底層(underlying substrate layer)的選擇比，及等向性蝕刻，所以在半導體製程中應用純化學蝕刻的情形通常在蝕刻不需圖形轉換的步驟，如光阻的去除。

最為各種反應器廣泛使用的方法，便是結合物理性的離子轟擊與化學反應的蝕刻。此種方法兼具非等向性與高蝕刻選擇比等雙重優點，蝕刻的進行主要是靠化學反應來達成，以獲得高選擇比。加入離子轟擊的作用有二：一是將被蝕刻材質表面的原子鍵結破壞，以加速反應速率。二是將再沉積於被蝕刻表面的產物或聚合物(Polymer)打掉，以使被蝕刻表面能再與蝕刻氣體接觸。而非等向性的達到，則是靠再沉積的產物或聚合物，沉積在蝕刻圖形上，在表面的沉積物可被



離子打掉，故蝕刻可以繼續進行，而在側壁上的沉積物，因未受離子轟擊而保留下來，阻隔了蝕刻表面與反應氣體的接觸，使得側壁不受蝕刻，而獲得非等向性蝕刻。

#### 3.2.3.4.2 感應耦合式電漿(inductively coupled plasma, ICP)

1980年代末期，出現了磁場耦合方式的電漿，此結構上是電流流過一個線圈，利用此一線圈產生電感(inductance)來感應出一磁場。此一磁場可透過介質(如空氣、真空或鐵磁心)來產生感應而得到次極(secondary)感應電流環繞此一磁場。此結構類似於變壓器原理。因此稱為變壓器耦合電漿(transformer coupled plasma)或稱之為感應耦合式電漿。因此ICP 高密度電漿耦合方式是藉由磁場所產生，此一形式和傳統的電漿系統比較有幾項顯著的優點：因ICP 之耦合方式係藉由磁場來產生，由電磁理論可以得知其電場，即離子加速方向，是以環繞此一磁場且平行於晶片表面之切線方向。

所以當輸入的功率(通常以RF power 之頻率為主)加大時，磁場與電場皆相對增加，電漿內之離子加速方向因平行於晶片表面之切線方向，所以比較不易對晶片產生傷害，基於此優點，ICP 的輸入功率可以達到相當高的範圍。反觀傳統的電漿系統，電場係產生於兩極板之間，其離子加速方向乃垂直於晶片表面，因此假如增加其輸入之RF

power 的功率，電場強度相對增加下，會導致離子向兩邊電極加速，而產生撞擊繼而造成能量的損耗以及對晶片的傷害。因為過大的電場所產生的離子加速，對晶片所造成的損害是非常嚴重的，因此傳統式的電漿系統受到功率的基本限制。以能量的損耗來看，在ICP 的電漿系統內，由於離子加速路徑是環繞著磁力線，離子循著電場方向加速而撞擊反應器之內壁或晶片表面而造成的能量損失的機率是非常低的。在此狀況下，離子可以週而復始的在反應腔內部進行向心加速作用而增加相互碰撞的機會。由於粒子間碰撞機會增大，因此所能產生離子的效率也相對提高。在ICP 系統內電漿之密度可以高達 $10^{11}/\text{cm}^3$ 的數量級以上，而傳統的電漿密度只有 $10^9/\text{cm}^3$ 。

由上述說明，除了離子加速方向平行於晶片表面的切線方向，使晶片不易受到損傷，又可得到高密度電漿與蝕刻速率的優點外，ICP 系統具有獨立電漿源與偏壓源，可個別調整電漿密度與離子偏壓，這對於蝕刻特性之掌握與降低蝕刻破壞的損傷上更能有效控制。且由於ICP不需要外加磁場，所以當擴大晶圓面積製程時，電漿源設計的限制較小，相對機台體積也較小，而具有操作容易，和設備成本較低的優點。對於300mm(12英吋)甚至更大面積晶圓的發展趨勢上，ICP 蝕刻系統在工業上具有較大的競爭優勢。




### 3.2.3.4.3 影響 ICP 電漿蝕刻之參數

應用乾式蝕刻主要注意蝕刻速率、均勻度、選擇比、及蝕刻輪廓等。蝕刻速率越快，則設備產能越快，有助於降低成本及提升競爭力。蝕刻速率通常可藉由氣體種類、流量、電漿源及偏壓功率所控制，在其他因素尚可接受的條件下，越快越好。均勻度是晶片上不同位置的蝕刻率差異的一個指標，較佳的均勻度意謂著晶圓將有較佳的良率 (yield)，尤其當晶圓從3吋、4吋、一直到8吋，面積越大，均勻度的控制就顯得更加重要。選擇比是蝕刻材料的蝕刻速率對遮罩或底層蝕刻速率的比值，控制選擇比通常與氣體種類與比例、電漿或偏壓功率、甚至反應溫度均有關係。至於蝕刻輪廓一般而言越接近九十度越佳，除了一些少數特例，如接觸窗或介層洞(contact window and via hole)，為了使後續金屬濺鍍能有較佳的階梯覆蓋能力(step coverage)而故意使其蝕刻輪廓小於九十度。通常控制蝕刻輪廓可從氣體種類、比例、及偏壓功率來進行。化學反應性較弱的氣體或較強的偏壓具有非等向性蝕刻的特色。

瞭解ICP 系統參數控制上對製程的影響是需要進一步探討的，而影響半導體材料蝕刻的因素主要有：ICP電漿源的功率、RF功率、反應腔壓力和DC偏壓，在以下做說明之。

#### A. ICP 功率(power)：

在ICP系統中，ICP功率是來調節氣體分子的解離能力，而影響到電漿密度。例如：當反應腔體操作壓力增大時，會使氣體分子大量增加，分子間的平均自由徑減少，而原子間的相互撞擊力減低，且氣體分子解離速率可能小於覆合速率之下，電漿解離能力降低，會造成電漿密度亦減少。因此，ICP 功率的調升會有較強的解離能力，而有較高的離子通量，來增加電漿密度。所謂的離子通量是指單位時間、單位面積中，所獲得的離子數。



ICP的coil-power 對電漿產生的密度與均勻性影響甚大，S.A. Smith等人的研究指出，提昇ICP coil-power 會提高蝕刻速率，還會提高活性基的濃度與離子密度。當coil-power 漸漸加大，其蝕刻速率會持續升高，而且此時的偏壓DC-bias 是逐漸降低，表示反應氣體此時仍然可以獲得能量加速解離，產生的電漿密度會逐漸加大，勞倫茲力（Lorentz force）使得離子轟擊的能量會逐漸衰減。更高的功率由於離子濺擊（ion sputter）的效應降低，使得蝕刻速率受到限制，甚至有下滑的趨勢。

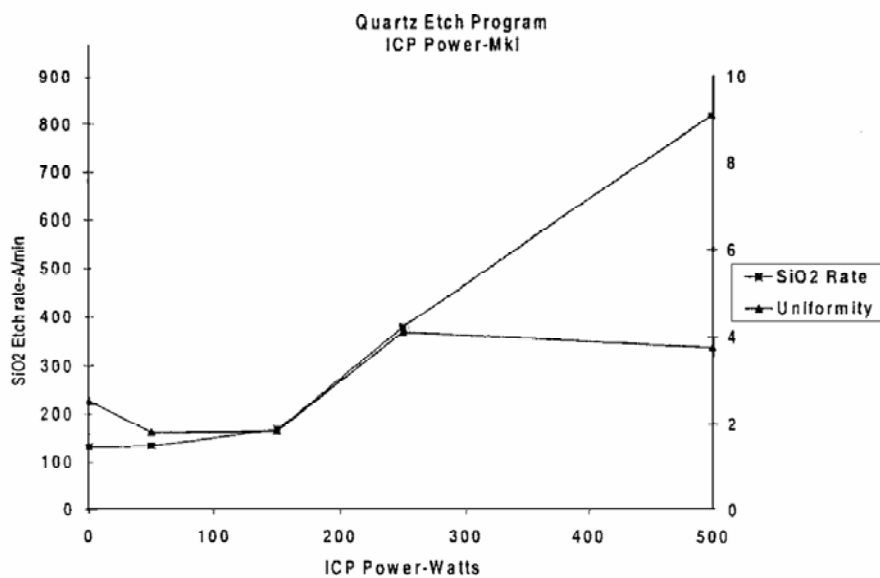


圖 3-15 蝕刻速率與 ICP Power 關係



B. RF 功率(power)：

RF功率是於ICP系統電漿中，提供離子移動的能量。AC電漿中，電漿在13.56MHz 切換頻率時，利用電子的振盪來產生進行各種撞擊反應的能量。

Rf-power對蝕刻速率的影響，隨著power的增加，其蝕刻速率與DC-bias 均呈現類似線性的情況上升，增加離子濺擊的能量就有如線性般的提昇了蝕刻速率，但是高能量的濺擊蝕刻效果應該會造成晶片表面的傷害。J. M. Lee等人的研究報告就有著相似的

結果，由於platen-power 的提昇，使得離子的鞘層電位提昇，所以導致蝕刻速率的提昇。他們亦使用了原子力顯微鏡（AFM）來對晶片傷害做一印證，證明離子轟擊能量愈大對晶片表面的確有著較大的傷害。

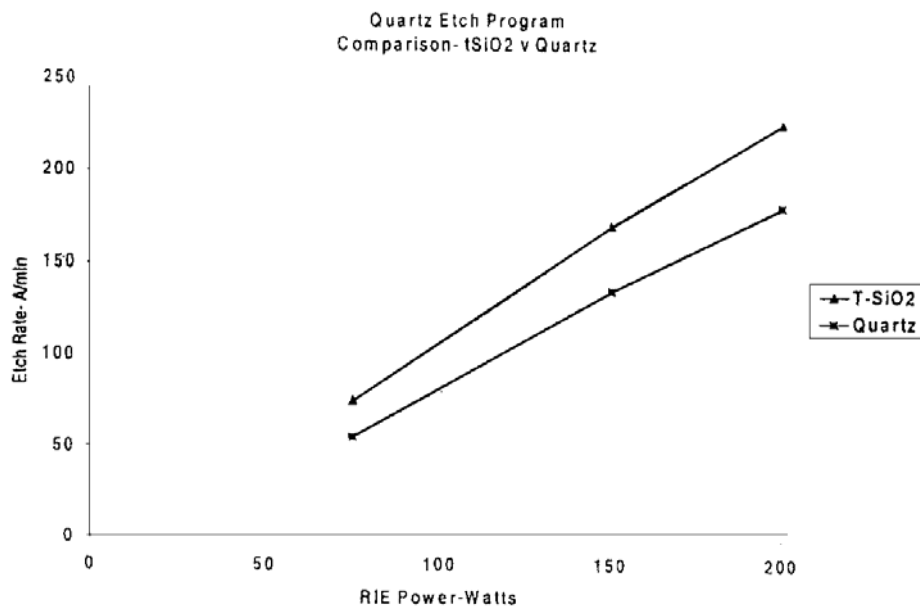


圖 3-16 蝕刻速率與 RIE Power 關係

### C. 直流偏壓(DC bias)：

氣體分子在激發或解離下所產生的電漿，在負偏壓中，晶片表面上吸引帶正電荷離子，向晶片表面做離子轟擊。在DC 偏壓越高時，對於電漿氣體中正離子吸引力就越大，使加速往晶片表面撞擊而達到蝕刻速率也就越快。

#### D. 反應腔壓力：

反應腔體壓力對蝕刻速率有著一定的影響，隨著壓力上升造成蝕刻速率上升，而在壓力更大時候蝕刻速率逐漸衰減。這是因為在低壓時候的氣體分子都還擁有足夠的空間去加速獲得能量解離，所以隨著活性基數目的增加，蝕刻速率也隨之增加。而在臨界壓力以後壓力過高，氣體分子在反應室中與低能量電子碰撞頻繁，不易獲得足夠能量來產生活性基，導致蝕刻速率下降，甚至有電漿無法形成的情況發生。由J.K.Sheu等人的研究指出，壓力增大時DC-bias 會隨之增大，原因是由於氣體分子的復合反應增加，導致高壓時的電漿密度降低，亦由於DC-bias的增大，高壓時就會較偏向於離子轟擊蝕刻機制。

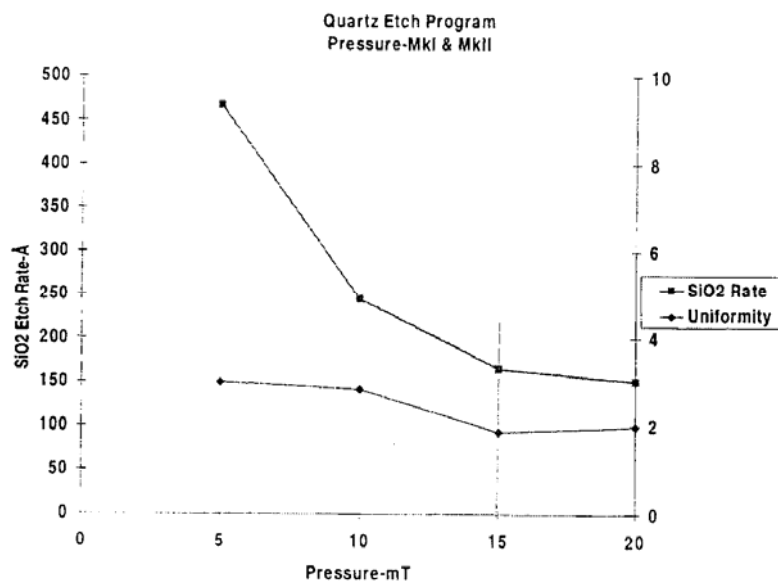


圖 3-17 蝕刻速率與反應腔壓力關係

在蝕刻過程當中，晶片暴露在高能量粒子的電漿下，對晶片特性會造成損傷，而降低產品的可靠性和良率。一般晶片造成損傷，可分為三類：

1. 由於高能量離子撞擊晶片表面，使晶片表面晶格(lattice)被破壞，此為表面損傷。可藉由調控RF 偏壓來改善。

2. 蝕刻殘餘物的損傷。於蝕刻過程中，反應氣體會殘留於晶片表面，或是高能量離子，佈植在晶片內，而對電路造成損傷。慎選反應氣體和加強蝕刻後處理，來減少傷害。

3. 在大面積的晶片，電漿的分佈不均勻，容易造成電極板板面的電荷累積，在這電漿不均勻的環境下，對晶片所造成的損傷效應。可以改進RF 偏壓的穩定性和反應氣體壓力等方式來解決。

由以上所述可知，瞭解控制ICP蝕刻參數，可以減少晶片的損傷，而有良好的電性。

### 3.2.4 感測器之製作流程

#### 3.2.4.1 晶片的清潔

研究採用石英晶片（ $200\mu\text{m}$ ）做為感測器的底材。為了避免污染，故在製程前應先清洗晶片，並去除晶片上的金屬、有機物等，詳細的清洗條件如表3-3 所示。

表3-2 晶片清洗之步驟

清洗液成份	溫度及時間	目的
ACE	室溫 5 分鐘	去除晶片上的油脂
IPA	室溫 5 分鐘	去除晶片上的 ACE
DI water	室溫 5 分鐘	去除晶片上的 IPA
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 : 1	120°C , 10 分鐘	去除金屬、有機、油脂
DI water	室溫 5 分鐘	清潔晶片

#### 3.2.4.2 微影製程

利用光阻塗佈機將光阻均勻地塗佈在晶片的背部，再進行光阻的軟烤，加強光阻對晶片的附著力。軟烤後，就可進行曝光顯影的步驟。曝光顯影後，最後以顯微鏡確定圖案無誤後，再將光阻硬烤，此步驟

可增加光阻的附著力及強度，並修飾光阻的圖案。詳細的製程步驟及條件如表3-4 所示：

表3-3 微影製程之步驟及條件

步驟	工作條件
塗佈黏著層	轉速 2000rpm，30 秒
HMDS	
軟烤黏著層	溫度 90°C，3 分鐘
HMDS	
塗佈光阻	轉速 500rpm，10 秒，2000rpm，30 秒，厚度約 2-3
AZ5214	微米
軟烤光阻	溫度 90°C，1.5 分鐘
曝光	10-13 秒，150mJ/cm <sup>2</sup>
反轉烤	溫度 110°C，2.5 分鐘
全曝光	14-16 秒，150mJ/cm <sup>2</sup>
顯影	顯影液 AZ300，30 秒
硬烤	溫度 120°C，3 分鐘



### 3.2.4.3 濺鍍金屬鋁薄膜

利用濺鍍機 (sputter)，將鋁沉積於晶片上做為電極層或是抗乾式蝕刻層，電極層工作條件為，濺鍍能量1500 瓦，腔體溫度51°C，時間5分鐘，薄膜厚度為2500Å；若是做為抗蝕刻層，則厚度為5000Å。

### 3.2.4.4 蒸鍍金屬層

利用電子束蒸鍍法 (Electron Beam Evaporation)，在真空度 $2 \times 10^{-6}$ Torr下，先鍍上30 nm的金屬黏著層鉻 (Cr)，再鍍上150 nm的金做為電極。



### 3.2.4.5 乾式蝕刻石英

利用感應耦合式電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 蝕刻，通入反應氣體，每段蝕刻時間10分鐘，將選擇適當的參數做為之後乾式蝕刻條件。

### 3.2.4.6 溼式蝕刻石英

本文將討論三種不同的配方來進行蝕刻；分別是純的BOE以及HF加上HCl。我們將選擇適當的配方做為之後濕式蝕刻以及表面修飾的條件。

### 3.2.4.7 蝕刻金屬

#### 3.2.4.7.1 鋁的蝕刻

將鋁蝕刻液 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 50 : 2 : 10 : 9$  ), 加熱到約 $75^\circ\text{C}$  (etching rate 1000~3000 A/min) 。待蝕刻完成後用DI water clean 5 min 。

#### 3.2.4.7.2 金之蝕刻

以金蝕刻液 (碘化鉀4g、碘1g、水40ml) 蝕刻金薄膜，約2分鐘，再以鉻蝕刻液 (CR-7T) 蝕刻黏著層鉻，約30秒，再將光阻去除，完成電極的圖案。



### 3.2.5 生物DNA分子檢測

#### 3.2.5.1 晶片表面清潔

清洗金電極表面主要的目的就是為了將表面的污染物去除，得到一個親水性的金表面，避免造成表面修飾過程的阻礙。適當的前處理能夠使好的表面修飾法更佳。以 NaOH 與 HCl 酸鹼化學清洗電極表面的方式較適合於表面修飾法，而 Piranha solution 清洗方式可能過度劇烈，時常造成電極上的金脫落。

為去除晶片表面的污染物，晶片先浸泡於 1.2N NaOH 中30分鐘，取出以去離子水清洗後再浸泡於 1.2N HCl 中5分鐘，再次取出以去離子水清洗並以氮氣槍吹去多餘水份後，將晶片置於100°C烘箱中烘乾30分鐘即可。

#### 3.2.5.2 待測物 cDNA (complementary DNA)製備

將細胞之信息核糖核酸(mRNA)抽取出後，將1  $\mu\text{g}$  mRNA 與3  $\mu\text{g}$  random primer 經由70°C 變性(denature)後立即在冰水冷卻5分鐘，然後加入反轉錄溶液中進行反轉錄(reverse transcription)，反轉錄溶液中含biotin-16-dUTP，會使最終產物為biotin labeled cDNA。接著以NaOH和CH<sub>3</sub>COOH 把殘留的mRNA 去除，再利用酒精沉降法把biotin

labeled cDNA 濃縮。

之後把biotin labeled cDNA 加入雜交溶液(hybridization buffer)，放至95°C 變性(denature)與冰水冷卻5分鐘後即可與晶片進行雜交反應。接著將biotin labeled cDNA 變性(denature)後加至晶片上，使待測物與晶片進行雜交。

### 3.2.5.3 生物感測器表面的修飾與處理

大部分的換能器表面均為金屬、玻璃或塑膠材質，並沒有特殊的官能基可供架橋劑進行反應，因此在進行生物分子固定化前，須先針對換能器表面進行表面處理，使表面帶有特定官能基供後續反應之用，同時也可透過此一步驟減少其他生物分子的非特異性吸附現象，進而增加感測器靈敏度。

#### 3.2.5.3.1 生物分子固定化

生物感測器包含生物分子辨識元件以及換能器兩大部分，而如何將生物分子穩固而緊密地與換能器結合而又保持生物分子原本的功能與活性，已成為生物感測器製造的關鍵技術之一，常見的生物分子固定化技術有：

1. 介質包埋法(matrix entrapment)

2. 物理吸附法
3. 自排性單層膜法以及
4. 共價鍵結法(covalent bonding)，

圖3-15<sup>xxxii</sup>即為四種固定化方法的示意圖，而各種方法的原理及優缺點如表1所示；包埋法是將生生物質包埋多孔性高分子膜裏，此種高分子膜的材質通常為天然或人工合成的膠體材質。大分子的生生物質被包埋於膠體內不易流失，而小分子待測物仍可進入膠體內與生生物質反應。包埋法為一種溫和的固定方法，而且膠體可隨實驗需要製作成各種不同的形狀，如：片狀、球狀等。使的此法成為普遍使用的固定化的方法之一。但是包埋法經過常時間的使用，生生物質容易自膠體中流失，失去偵測的靈敏度，故此種生物感測器壽命均不長。

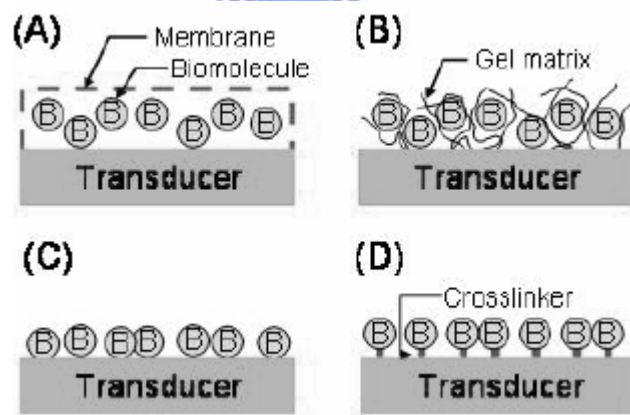


圖 3-18 不同生物分子固定方法示意圖：

(A) 薄膜陷法 (B) 介質包埋法 (C) 物理吸附法 (D) 共價鍵結法

而以物理吸附法固定的生物分子由於酵素與載體基材之間的微

弱鍵結，主要是凡得瓦爾力及氫鍵，對酵素的活性影響較少，可是因為鍵結合微弱，酵素很容易受感測環境影響而自換能器表面脫附 (desorb)，只要pH，離子強度，或基質濃度改變的話就會發生脫附，較不適合用來進行流動分析。

自排性單層膜技術不需特殊儀器，在一般實驗室環境下即可以少量分子製作出排列整齊而無缺陷的單層膜，同時具有穩定性佳、保存時間長、膜的厚度固定在單分子層次...等優點，而且具有相當大的彈性允許製作者自由更換自排性單層膜末端官能基種類來改變表面特性或選擇不同架橋劑(crosslinker)進行生物分子固定化。但因為其緻密的分子排列，使其空間障礙也較大，不利於需要特殊方向性結合的生物分子感測。

相較之下，雖然共價鍵結法的手續較為繁雜，但是固定於感測器上的生物分子與換能器表面的鍵結力強，不易自表面脫落，即便處於流動環境下，感測器仍能保持相當穩定的表現，再加上沒有其他質傳障礙會妨礙抗原-抗體的結合，而且可藉由選擇適當的架橋劑(cross-linker)來避免對生物分子活性的傷害，相當適合用來製備流動式免疫分析感測器。共價鍵則可由下列幾種方式形成：以醛類、碳二亞胺、異氰酸鹽及氫硼化物為交聯劑或脫水加熱 (dehydrothermal)

等方式進行交聯，略述如下。許多醛類都可與膠原蛋白上離胺酸之胺基反應，其中以戊二醛 (glutaraldehyde, GA) 最常用，因為只有五個碳的二醛可產生化學、生化及熱穩定的結構，而低濃度的GA交聯效果比高濃度好，因為高濃度的戊二醛會接在抗體的表面而無法滲透至內部，反應時pH值應在7~8間最佳。另外，碳二亞胺的反應使膠原蛋白上的羰基及一級胺基間形成醯胺鍵結 (amide linkages)，而碳二亞胺反應後形成水溶性的isourea，可輕易水洗掉。

表 3-4不同生物分子固定技術一覽表



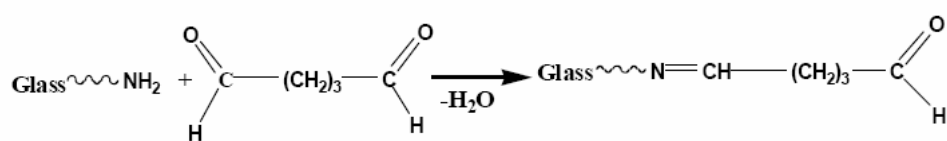
固定化方法	原理	優點	缺點
薄膜陷法 membrane confinement	利用不同方式將生物分子陷入 cellulose acetate...等半透膜上，再將薄膜黏附於換能器表面進行各項反應 (含有生物分子的薄膜面朝內)	使用彈性大；固定化過程不經化學反應，而可保持生物分子活性與專一性；穩定性佳	製備過程繁瑣
介質包埋法 matrix entrapment	將生物分子與單體(如 acrylamide)混合，再加入適當藥品使單體聚合形成高分子膠狀物質，而可將生物分子包埋於其中	使用彈性大；操作簡單	固定化過程牽涉化學反應，酵素活性易喪失；高分子形成質傳障礙而降低反應速率及增加反應時間
物理吸附法 Physical adsorption	利用生物分子與換能器表面間的氫鍵、靜電力或凡得瓦力...等作用力使生物分子附著於換能器表面	操作簡單；成本便宜；不需特殊儀器或藥劑	作用力較弱，固定於其上的生物分子容易脫附；對環境敏感，穩定性不佳
共價鍵結法 covalent bonding	針對生物分子結構內的特殊官能基，選用特殊架橋劑(cross-linker)與換能器表面官能基進行共價結合	鍵結力強，穩定性高，生物分子不易自換能器表面脫落	操作較為複雜，成本較高，有時會對生物分子活性造成影響



### 3.2.5.3.2 以 glutaraldehyde 法進行抗體固定化

本實驗選擇常使用的戊二醛(glutaraldehyde)當做架橋劑，其利用酵素的氨基(amino function group)與戊二醛的醛基(aldehyde group)產生共價性的鍵結。Glutaraldehyde (CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO)為帶有兩個醛基的同雙官能基架橋劑(homo-bifunctional crosslinker)，兩端的醛基可分別與胺基進行反應，因此利用glutaraldehyde 一端的醛基與晶片表面作物理性吸附，而另一端則可與抗體序列中的lysine側鏈的ε-胺基或是N端α-胺基進行反應，最後利用還原劑將aldehyde - amine 反應生成的imine 鍵還原成為穩定性較佳的二級胺鍵結即完成抗體固定化步驟<sup>xxxiii</sup>。酵素固定化之二步驟反應式如圖 3-16 所示，分為 (a)戊二醛活化與 (b)酵素鍵結兩階段。

(a)



(b)

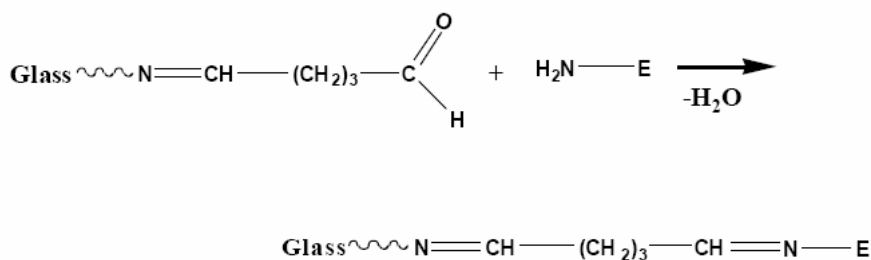


圖 3-19 GA 共價鍵結酵素示意圖：



為避免同時加入 glutaraldehyde 與生物分子時發生生物分子透過 glutaraldehyde 相互聚合的現象，在此採用逐步反應的方式進行生物分子固定化，首先加入 glutaraldehyde 與表面反應，移除多餘架橋劑後再加入生物分子溶液；由於 glutaraldehyde 兩端都帶有醛基，因此在第一步反應時有可能會同時與表面鍵結的glutaraldehyde的單端反應產生環狀結構，反而無法和生物分子上的胺基反應而失去其架橋劑的功能，因此反應時間的控制對於生物分子固定化的成功與否相當重要。

操作時，取 2.5 $\mu$ l 2.5%的glutaraldehyde 溶液(pH 7.4)滴於QCM晶片表面，之後以水及PBS去除多餘 glutaraldehyde，再將2.5 $\mu$ l st- $\beta$ -Gal溶液滴入反應，反應完畢後再次以水及PBS沖去殘留液體，最後晶片浸入BSA溶液60分鐘，再次以水及PBS沖去殘留液體即完成晶片準備。

#### 3.2.5.4 石英晶體微天秤晶片與注流式分析系統

本研究所用注流式分析系統如圖3-17所示，系統包含緩衝溶液槽、樣品注入閥(injection valve, C2V-2346, CHEMINERT)、流動分析槽(flow cell)、蠕動幫浦(kdScientific)以及用來測量晶片頻率的測頻儀(53132A , Angilent)和個人電腦，系統循環液體選用磷酸緩衝溶液

(phosphate buffered saline, PBS, pH 7.4)，分析樣品體積為5 $\mu$ l。

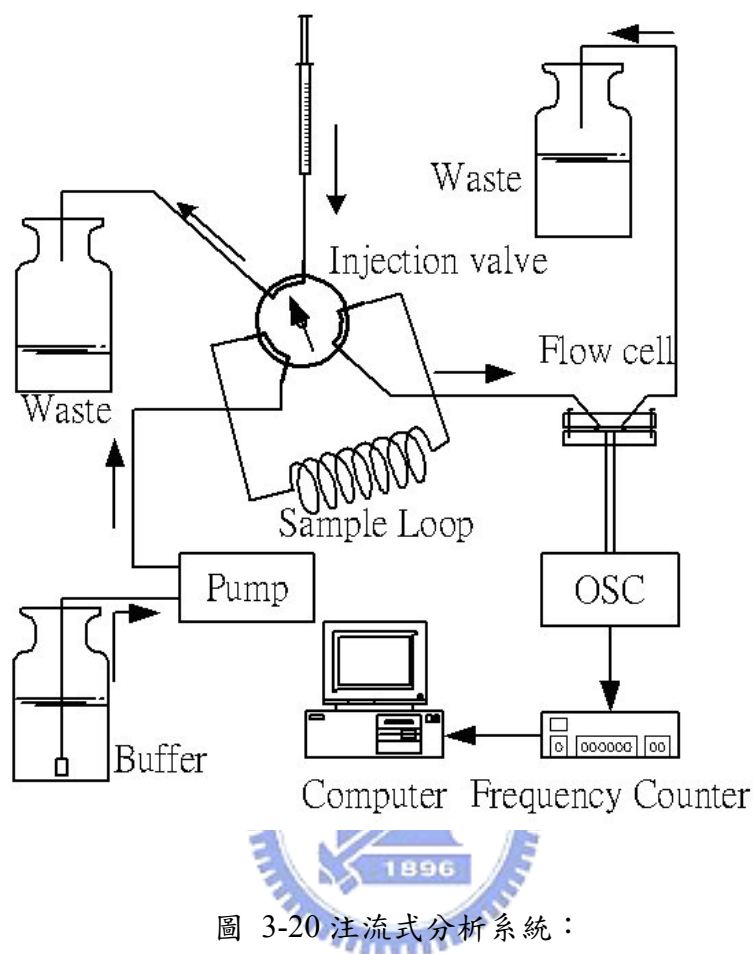


圖 3-20 注流式分析系統：

分析時，將製備完畢的晶片夾入流動分析槽中，使其僅有一面接觸到循環液體，同時利用分析槽後端的蠕動幫浦以 3 mL/hr 的流速帶動緩衝溶液通過分析槽，並以測頻儀測量並記錄晶片震盪頻率，當震盪頻率穩定後，再以分析槽前端的樣品注入閥將樣品注入使其通過晶片，若樣品與晶片表面物質反應，則可造成震盪頻率的變化，最後即可由頻率變化的多寡進行定性與定量分析。