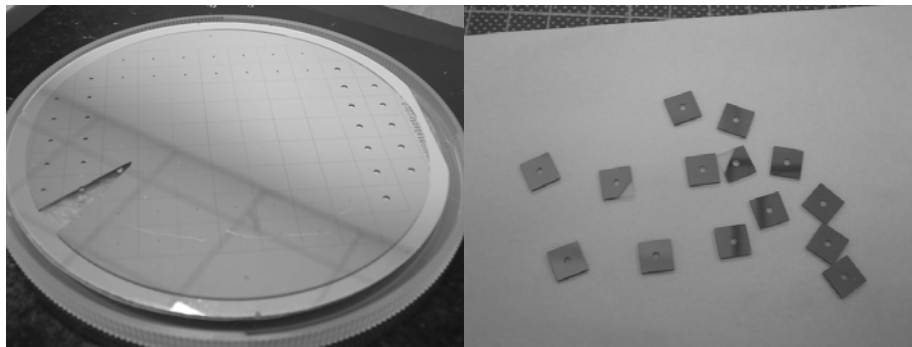


## 第四章 結果與討論

### 4.1 蝕刻條件

#### 4.1.1 濕蝕刻

本文將討論兩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。



(A)

(B)

圖 4-1 (A) 做好蝕刻圖形之 quartz wafer；(B) 經切割機切割後的 die

#### 4.1.1.1 蝕刻速率

在對蝕刻過後的圖形掃過 surface profiler 即可知道其蝕刻深度為何。以下分別分析比較DHF與BOE之不同。

一般半導體製程中在蝕刻二氧化矽通常是用BOE做為蝕刻液，因此首先以BOE為例。實驗條件為室溫下，利用厚膜光阻AZ4620做為阻擋層（約 $6\mu\text{m}$ 厚），分別在0、6、10、20以及28小時後分別取樣5個sample做紀錄，並且對各組數據取平均輪廓作比對分析。

由圖可知，在室溫下利用BOE做為蝕刻液，其蝕刻速率非常緩慢，在28小時後約莫只蝕刻了 $1\mu\text{m}$ 。雖然有文獻提到將蝕刻液加熱可提高蝕刻速率的作法（每增加 $10^{\circ}\text{C}$ ，蝕刻速率約增加一倍），但是基於實驗室安全，因此不採用蝕刻液加熱的作法。此外，在蝕刻過程中雖可以利用固定更換蝕刻液，保持蝕刻液濃度以增加蝕刻速率的作法，但是從圖中可知在前兩小時與後8小時的蝕刻速率事實上相差不大，因此在利用BOE蝕刻石英時，此作法的幫助不大。

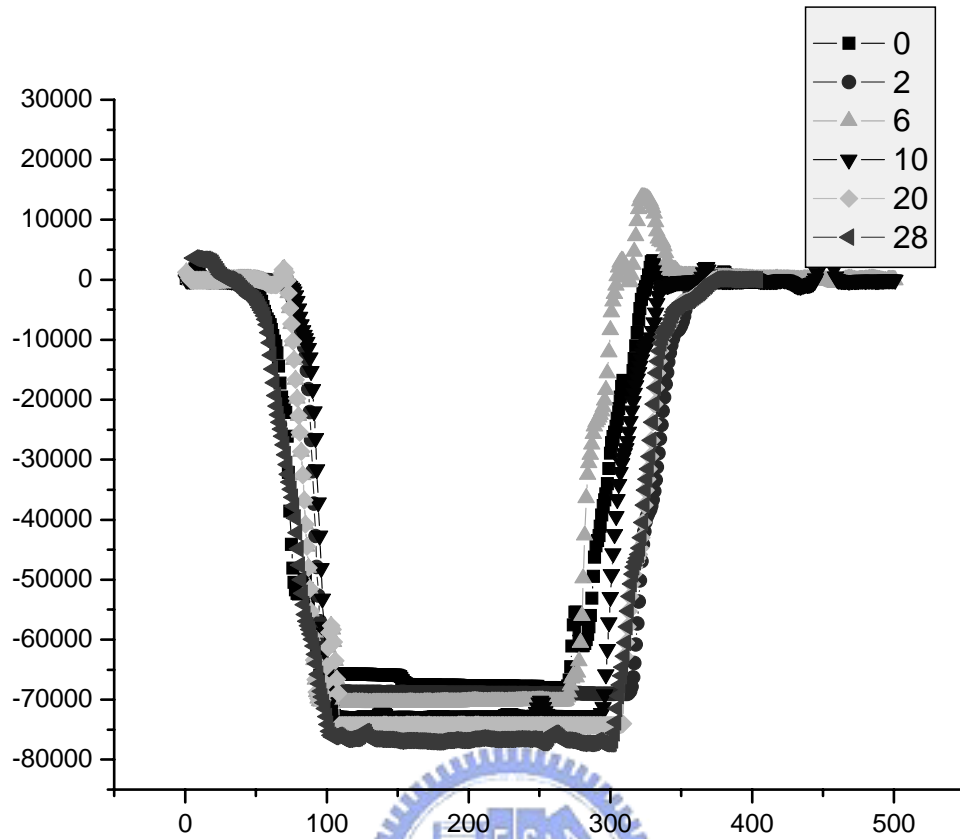


圖 4-2 BOE 分別蝕刻 0、2、6、10、20 以及 28 小時後的表面輪廓圖

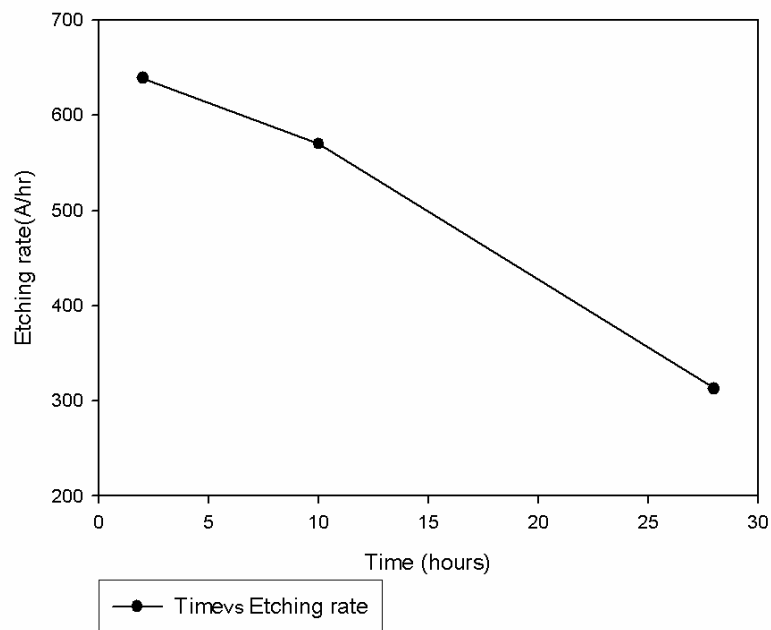


圖 4-3 BOE 蝕刻的蝕刻速率

而以DHF加上少許HCl時，其實驗條件亦在室溫下，分別在1、2、4、6、15.5、29以及52小時後分別取樣5個sample做紀錄，並且對各組數據取平均輪廓作比對分析。

很明顯的，在室溫下利用DHF可以得到較BOE高的蝕刻速率。蝕刻三小時可達到 $5\ \mu\text{m}$ 的深度，蝕刻速率約是BOE的十倍。而由圖中也可得知，蝕刻速率是有逐漸減少的趨勢，由蝕刻前段平均每小時蝕刻 $1.5\ \mu\text{m}$ 到後段平均每小時蝕刻 $0.75\ \mu\text{m}$ 。

由於本實驗並沒有採用提高蝕刻液溫度以及固定更換蝕刻液的做法即可得到不錯的蝕刻效果，因此在採用濕式蝕刻蝕刻石英時，利用DHF是很好的選擇。為了保持其蝕刻速率，可以在每十小時更換一次蝕刻液，預估在相同蝕刻時間下（52小時後），其蝕刻深度可以達到 $100\ \mu\text{m}$ 。

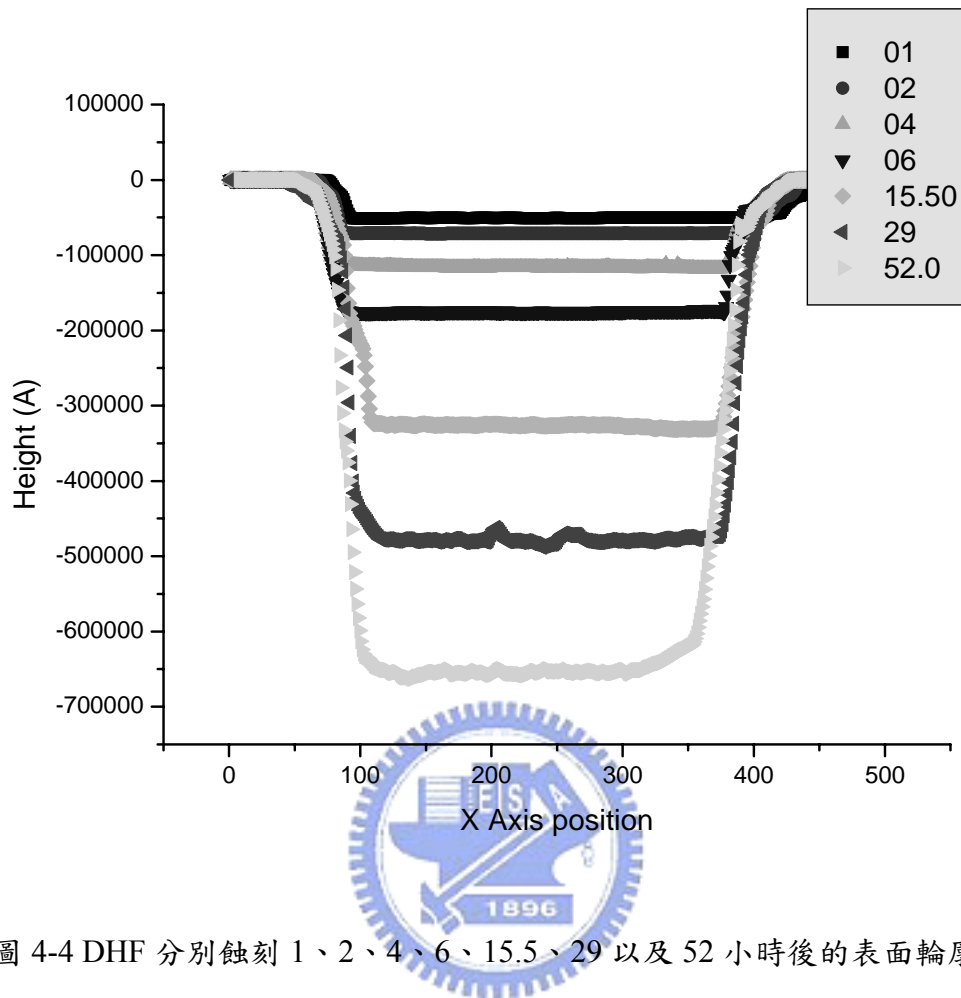


圖 4-4 DHF 分別蝕刻 1、2、4、6、15.5、29 以及 52 小時後的表面輪廓圖

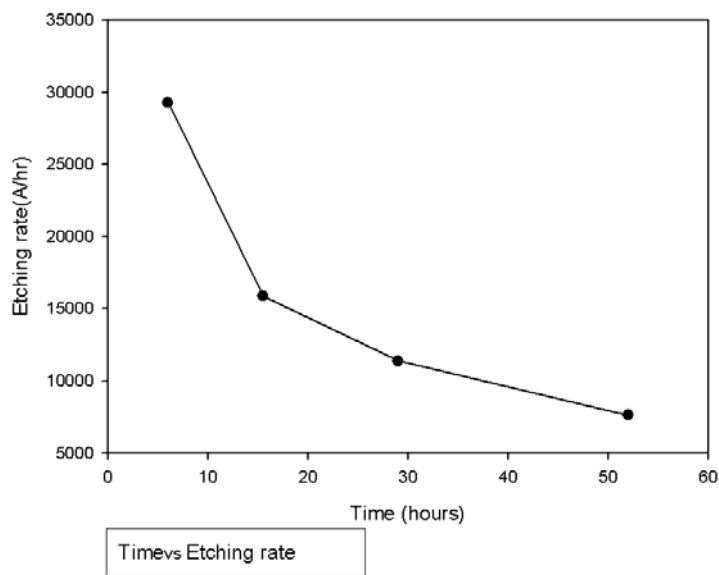


圖 4-5 BOE 蝕刻的蝕刻速率

#### 4.1.1.2 表面粗糙度

但是製作石英感測器時，表面粗糙度亦是影響頻率穩定度的重要條件，因此除了蝕刻深度外，也需要考慮濕蝕刻對表面粗糙度的影響。因此以下將討論對蝕刻表面的比較。

首先，兩者的表面粗糙度皆因蝕刻時間越長而呈現增加的趨勢。比較可知，DHF雖然蝕刻速率較BOE快，但其表面粗糙度亦較嚴重（注意兩者的Y軸刻度單位不同）。兩者在相同蝕刻時間下（6小時），其表面粗糙度約為 20A（BOE）與 450A（DHF），長時間後比較更為明顯。



由以上可知，若是嘗試進行濕式蝕刻石英，可以利用階段式蝕刻的方式進行。意即先採用DHF蝕刻達成快速蝕刻的目的，再更換蝕刻液，以BOE進行較緩和的蝕刻，期以減小蝕刻後的表面粗糙度。若是以蝕刻 $100\ \mu\text{m}$ 為目標，可以先以DHF蝕刻十小時後，更換BOE進行六小時的緩蝕刻，重複進行三次，應可以得到較佳的蝕刻結果。

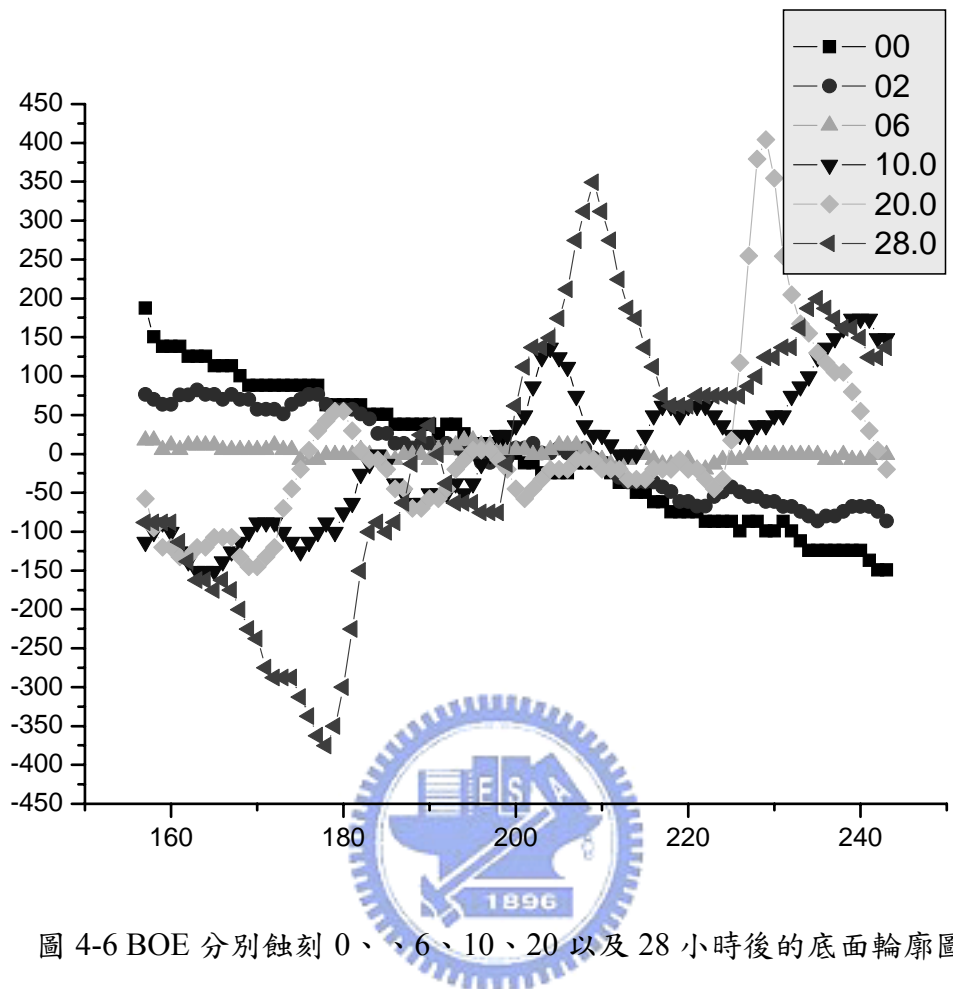


圖 4-6 BOE 分別蝕刻 0、6、10、20 以及 28 小時後的底面輪廓圖

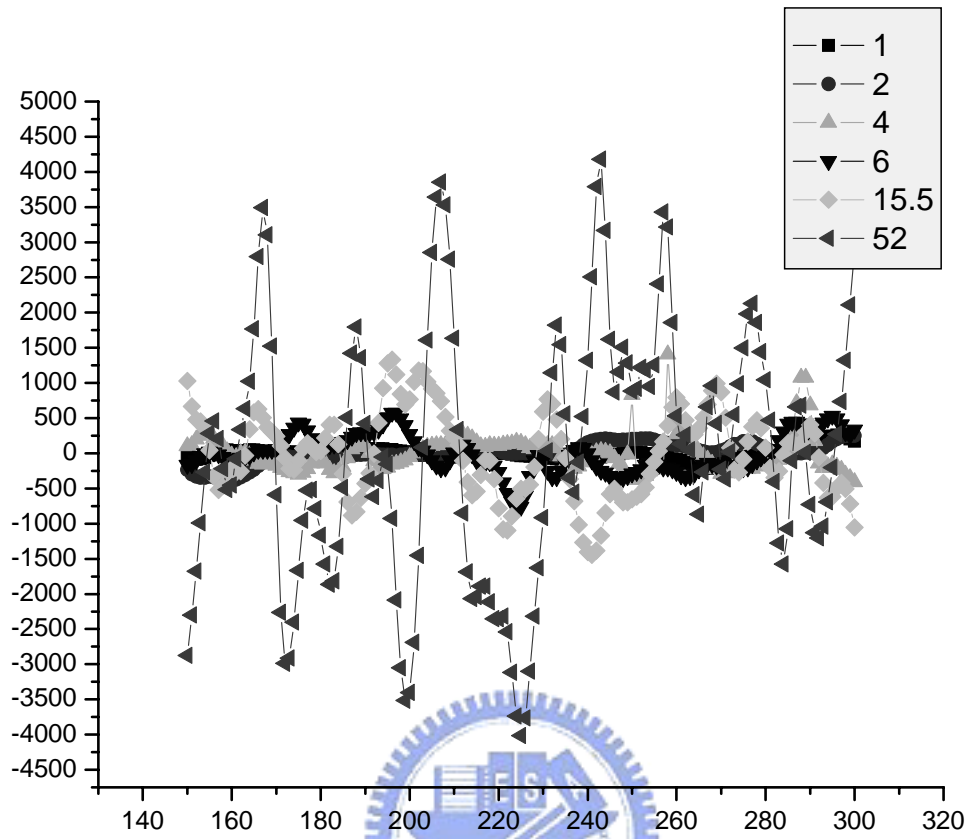


圖 4-7 DHF 分別蝕刻 1、2、4、6、15.5、29 以及 52 小時後的底面輪廓圖



#### 4.1.2 乾蝕刻

一般而言，若是想得到較佳的蝕刻縱深比，通常利用乾式蝕刻能得到較佳的結果。通常在蝕刻矽晶圓時，為了得到較佳的蝕刻縱深比，有文獻是採用Bosch Process的製程，意即利用SF系列的氣體進行Si蝕刻後，更換蝕刻氣體為CF系列，在蝕刻表面形成polymer的層積，藉以保護側面結構，之後重複此步驟進行蝕刻。

因為Si-Si的鍵能為 $222\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，小於Si-O鍵能 $452\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，意即蝕刻石英遠較蝕刻矽困難，一方面蝕刻的時間需要較長的時間，另一方面電漿的強度也需要比較強大。若是採用Bosch Process對於蝕刻機台在切換每個製程時是極大的負擔，因此本實驗不採用類似的作法。

因此，實驗目標為找到適當的單一製程深蝕刻條件，再配合濕式蝕刻或是緩和乾式蝕刻得到較佳的結果。本文討論乾蝕刻的參數條件如下表所示：

表 4-1 乾蝕刻的參數條件

| Sample | SF <sub>6</sub><br>(sccm) | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub><br>(sccm) | Ar<br>(sccm) | O <sub>2</sub><br>(sccm) | Pressure<br>(mtorr) | ICP<br>power<br>(W) | RIE<br>power<br>(W) |
|--------|---------------------------|---|--------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A      | 45                        | 0                                       | 10           | 0                        | 10                  | 800                 | 100                 |
| B      | 45                        | 0                                       | 10           | 0                        | 15                  | 1600                | 100                 |
| C      | 0                         | 15                                      | 0            | 8                        | 15                  | 900                 | 25                  |
| D      | 40                        | 0                                       | 0            | 15                       | 15                  | 1600                | 100                 |

#### 4.1.2.1 蝕刻結果

首先對A、B兩組數據做比較。兩者的差異在於B的物理性轟擊較A強。由兩者的SEM圖比較，兩者的蝕刻速率皆隨著深度的增加而減少，表面粗糙度亦隨時間增加而加遽。但由圖中可發現兩者在蝕刻面所造成的表面結構有所不同；condition A 雖然其物理性轟擊不若，但是其蝕刻表面卻較B好，表示其化學蝕刻與物理性蝕刻的比例平衡較B為佳。

不過兩者皆有嚴重的 shadow mask 產生。shadow mask 產生的原因在於蝕刻過程中產生的particle回降到蝕刻面，形成帶有遮蔽效果的mask，減少其發生的方法，可以考慮減少腔體壓力，藉以增加物理性轟擊的比例，相對來說即是減少化學性反應（此因是造成B之表面的主要因素），但需要考慮伴隨而來self-bias有可能過大的問題。

而 condition C 即為考慮用較緩和的蝕刻條件下所進行的。可以發現其表面遠較condition A、B好。但是其最大的缺點即是其蝕刻速率實在太慢了（蝕刻1小時約蝕刻300nm），對於考慮機台的操作成本實在太大，但其表面幾乎沒有產生shadow mask。

實驗後期嘗試利用添加氣體分子量比例的方式做為調整，參考文獻所提：若視將蝕刻氣體與惰性氣體的流量莫爾數比調整為1:1的情況，可以得到較和緩的表面。因此嘗試condition D，SF<sub>6</sub>與Ar的流量比為40 sccm : 10 sccm。

由SEM可以得到，蝕刻速率約為每小時2 μm，較condition A為佳。另外，表面亦沒有形成shadow mask，因此是頗適合的蝕刻條件。但是需要考慮的是，由於其增加了物理性轟擊的程度，因此在蝕刻過程中，hard mask的損耗亦比其他條件嚴重。一般而言，在蝕刻矽晶圓時Al是不錯的hard mask材料，因為Al幾乎不與化學氣體離子反應，只

會受到物理性轟擊而損失。但在本實驗中，採用5000Å的Al當hard mask，卻在1到1.5小時內被消耗完。

由此可以得到以下結論：在乾蝕刻石英時，condition D為一適當的蝕刻條件，但須找到適合的hard mask材料（例如：W），或是採用分次蝕刻的方式進行，每蝕刻一小時，取出wafer另外進行限定蝕刻區域pattern的製程。而condition C 不適合做為進行深蝕刻的條件，但其可以考慮做為深蝕刻後，緩和表面粗糙度，做為表面修飾的條件。

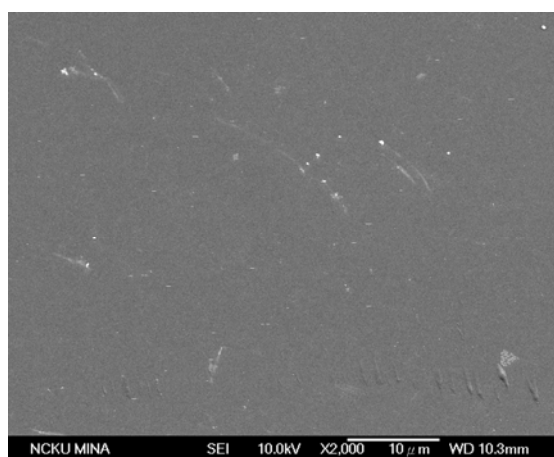


圖 4-8 Before etching

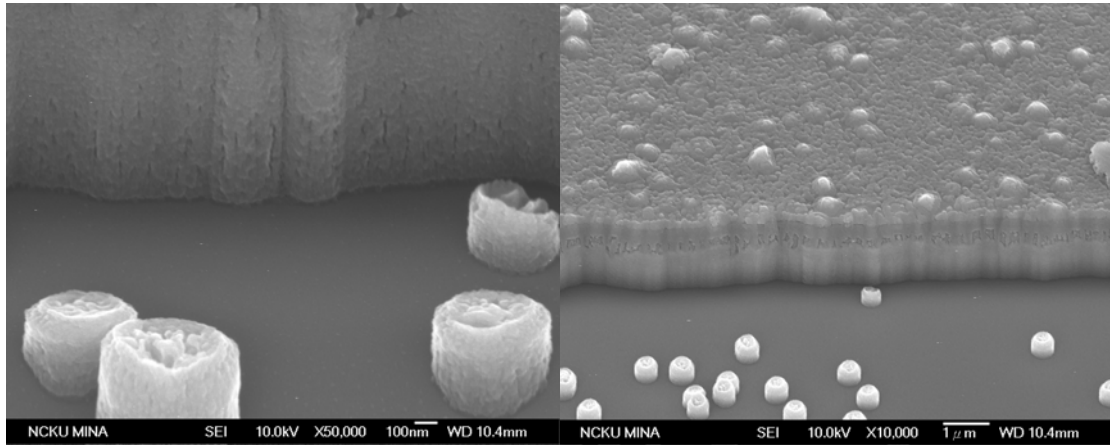


圖 4-9 (A) Condition A:0.5hr

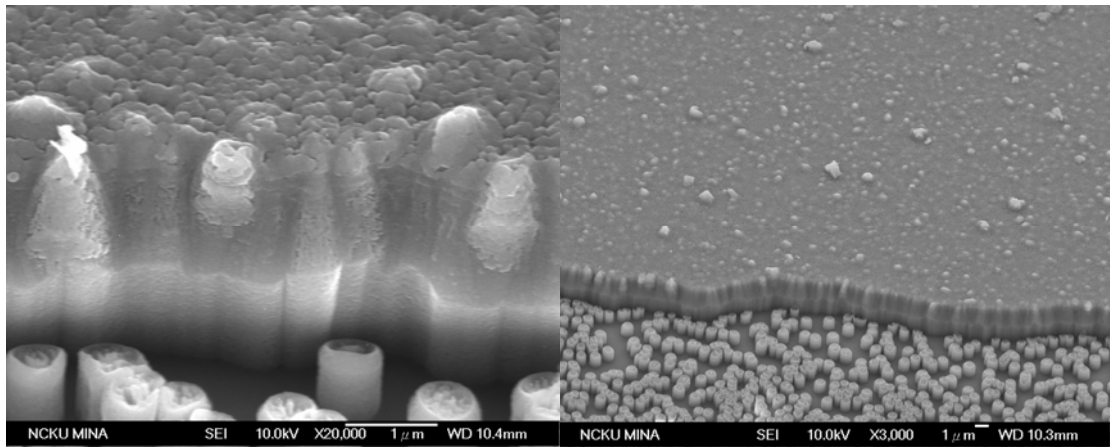


圖 4-9 (B) Condition A:1hr

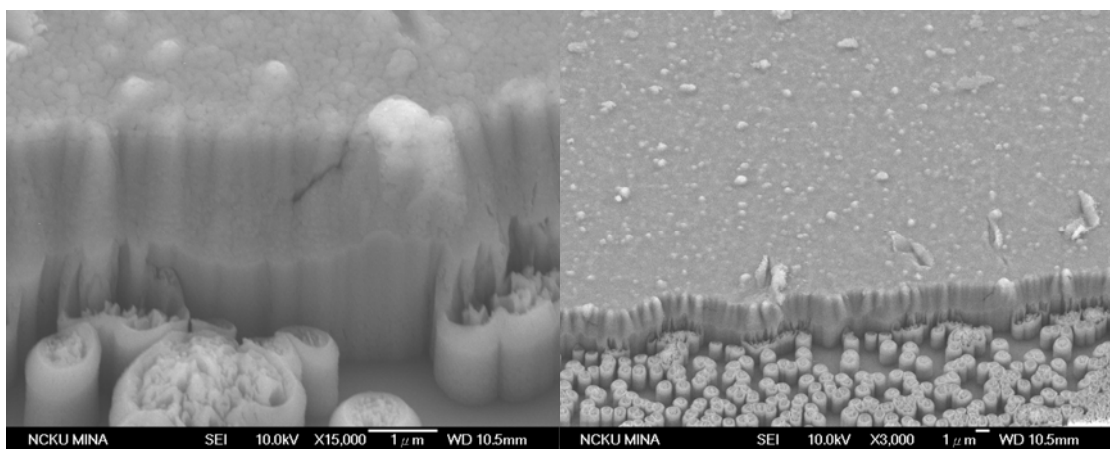


圖 4-9 (C) Condition A:1.5hr

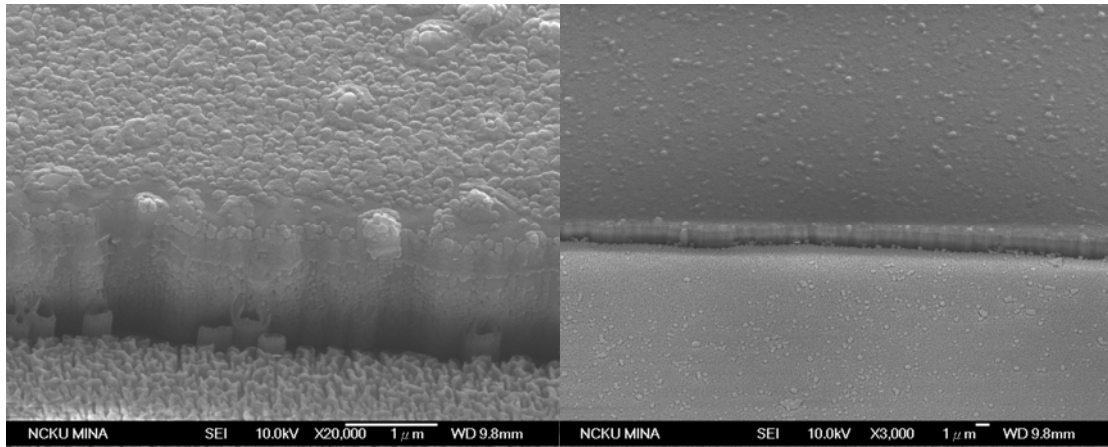


圖 4-10 (A) Condition B:0.5hr

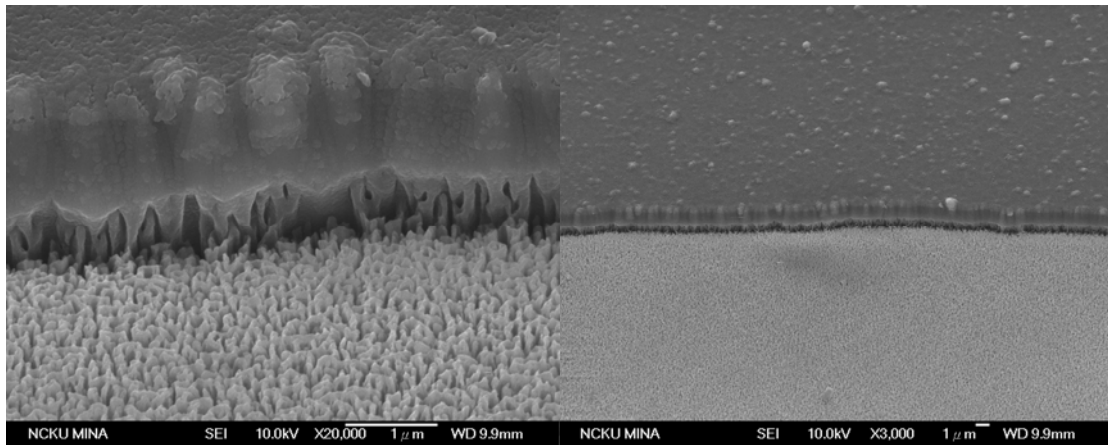


圖 4-10 (B) Condition B:1hr

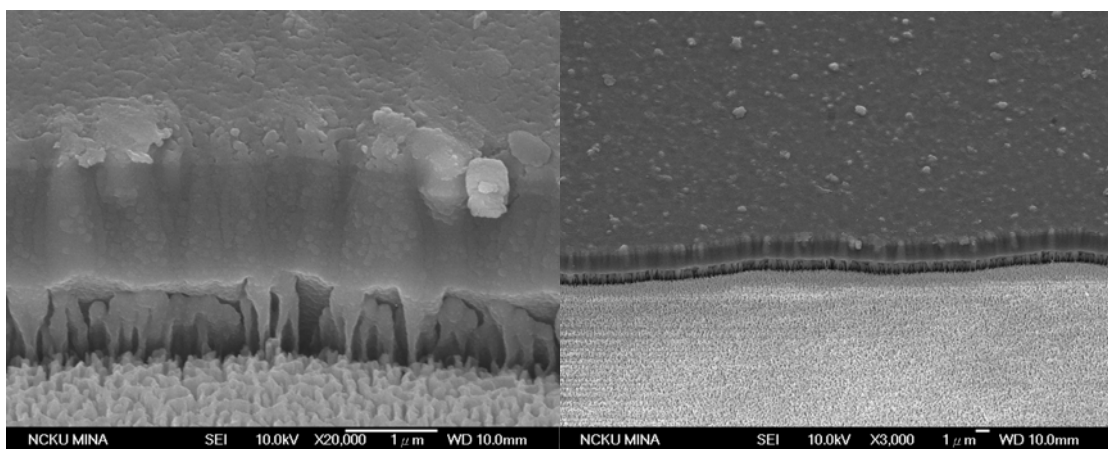


圖 4-10 (C) Condition B:1.5hr

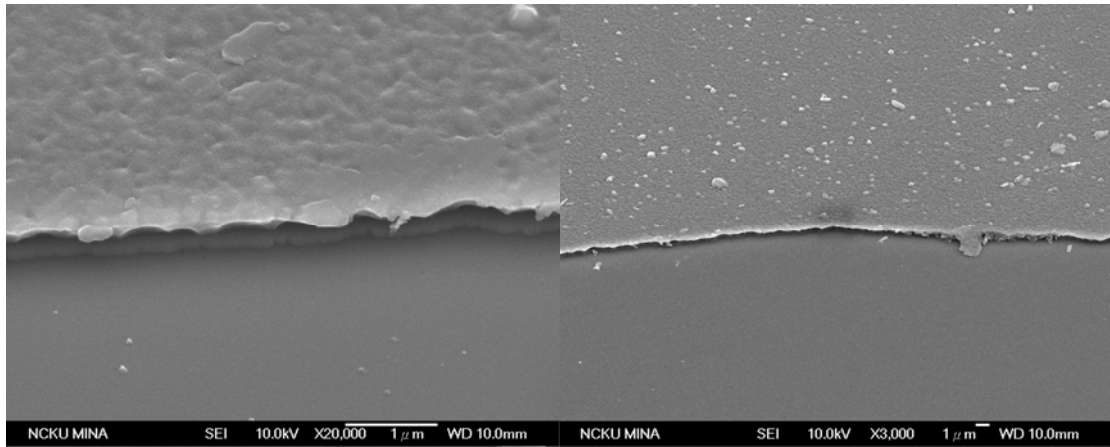


圖 4-11 (A) Condition C:0.5hr

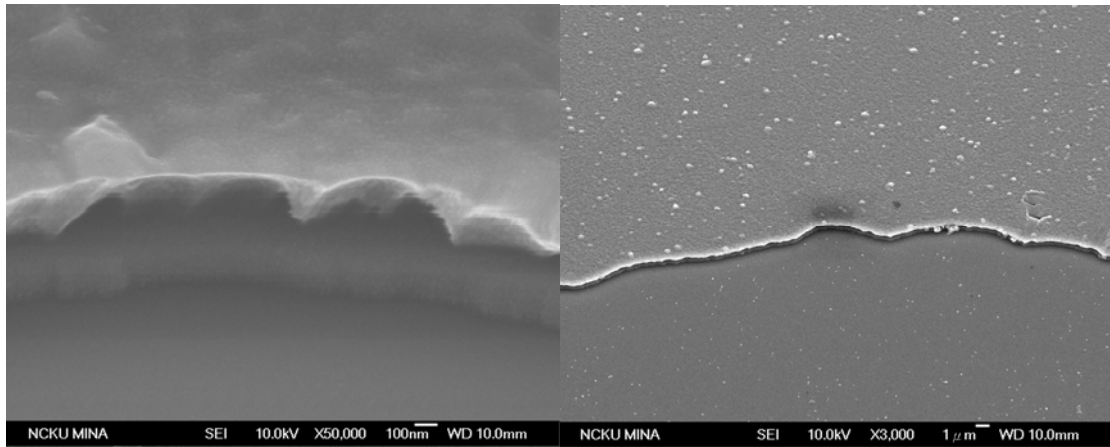


圖 4-11 (B) Condition C:1hr

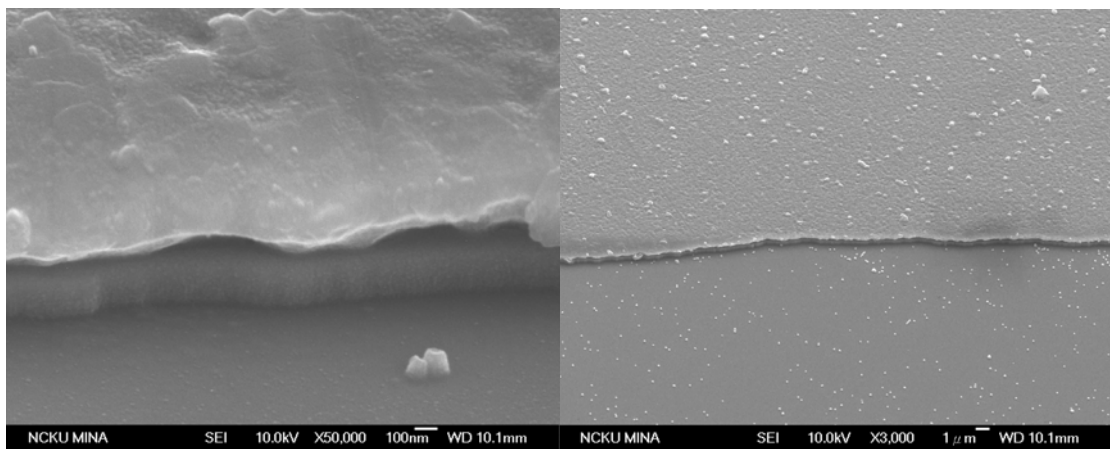
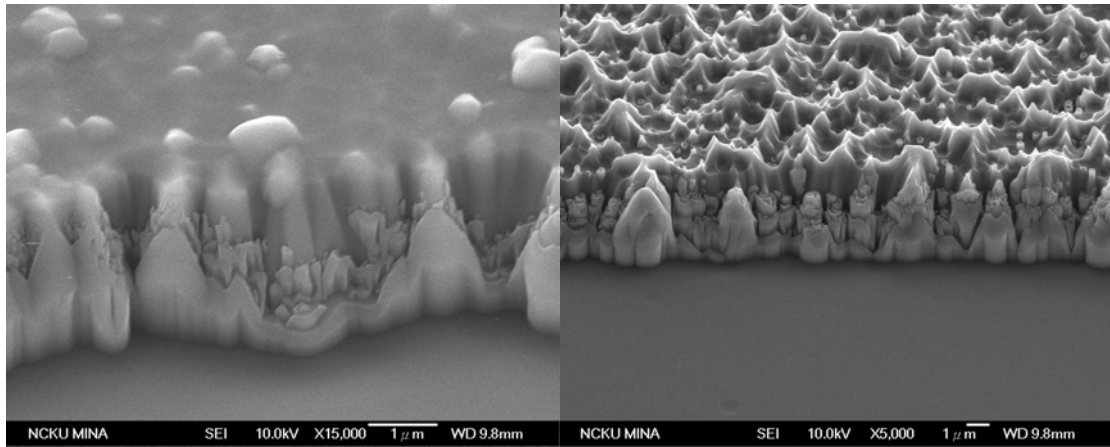


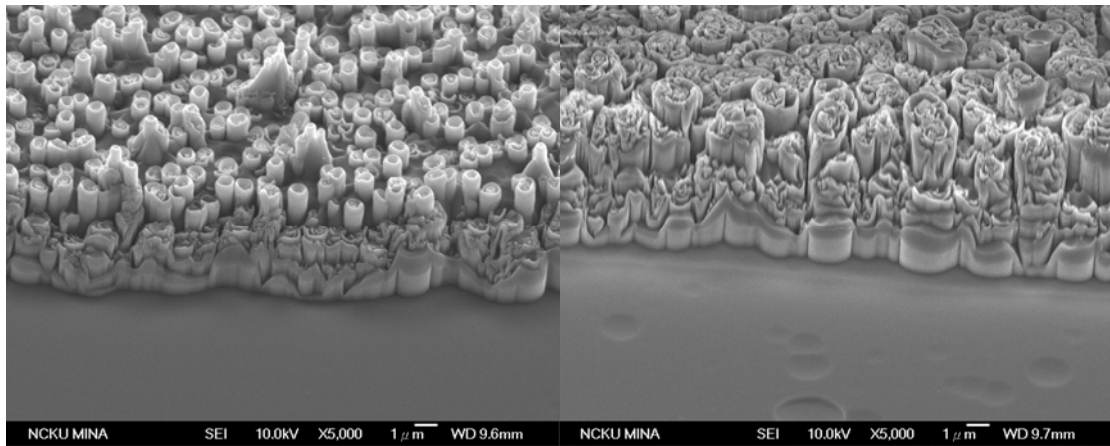
圖 4-11 (C) Condition C:1.5hr





(A)

(B)



(C)

(D)

圖 4-12 Condition D (A) 0.5 hr ; (B) 1.0 hr ; (C) 1.5 hr ; (D) 2.0 hr



### 4.1.3 元件設計分析

#### 4.1.3.1 電極結構不同對頻率的影響

##### 4.1.3.1.1 單一電極結構對頻率的影響

在元件設計時，因為感測面積的大小會影響其感測靈敏度，為了確立之後實驗的標準電極，因此分別對五個不同尺寸的感測電極面積做測量，個別做五組數據取其平均值。其結果如表4-2所列。

若比較其感測面積與頻率之關係，可以發現其震盪頻率與感測面積恰為反比關係，意即「當感測面積越小，其震盪頻率越大」。其結果可用吸附質量的觀點來解釋：若視石英裸片為基本震盪基準，當吸附質量越大（電極面積越大），其震盪頻率減少越多。

除了考慮頻率高低外，亦應注意其頻率的穩定性。比較之前五組數據中，待其達到穩定之後的數據，各取1000點（秒），計算出標準差，並加以比較。由表中可以發現，其標準差值似乎在直徑為 $100\ \mu\text{m}$ 的整數時較為穩定（與之後做軸向轉換的數據相符），但其值差異並不是很大，因此以標準差的結果以及實驗的方便進行，取感測面積直徑為 $1000\ \mu\text{m}$ 的樣本進行感測即為一適當條件。

表 4-2 感測電極區域大小與頻率比較

| Diameter( $\mu\text{m}$ ) | area( $\mu\text{m}^2$ ) | Frequency<br>(MHz) | S. D.<br>(Hz) |
|---------------------------|-------------------------|--------------------|---------------|
| 1000                      | 3141593                 | 35.55612975        | 1079.4        |
| 750                       | 1767146                 | 35.74189211        | 1378.8        |
| 500                       | 785398.2                | 36.03915126        | 1110.2        |
| 250                       | 196349.5                | 36.07724087        | 1237.2        |
| 100                       | 31415.93                | 36.18059249        | 963.5         |

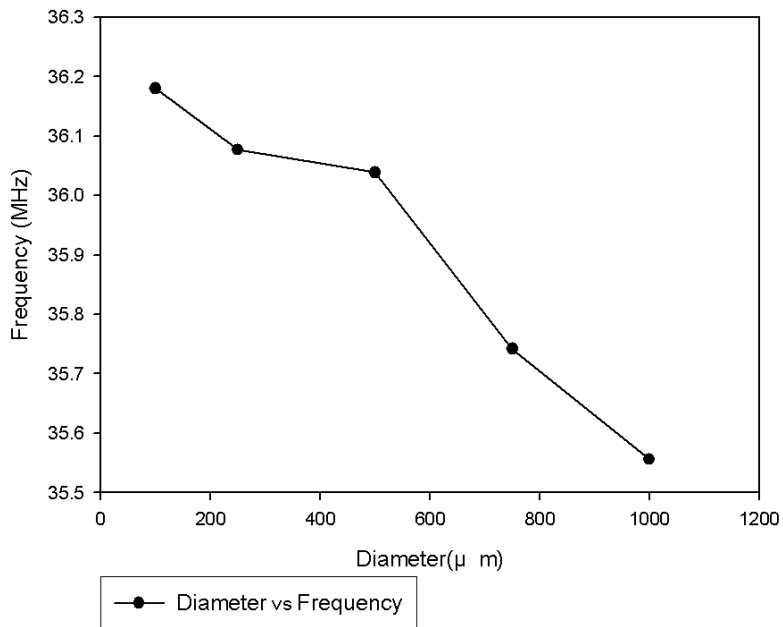
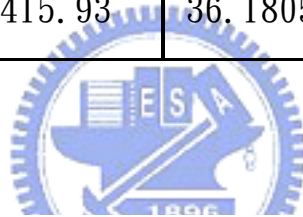


圖 4-13 感測電極區域大小與頻率比較做圖

#### 4.1.3.1.2 軸向轉換對頻率的影響

首先對軸向轉換前與後兩者在頻率上之差異來比較。分別對五個不同尺寸的感測電極面積在軸向轉換後做測量，個別做五組數據取其平均值。其結果如表4-5所列。

其結果與未做軸向轉換之趨勢相仿，除了750  $\mu\text{m}$  偏離趨勢頗多外，亦是其震盪頻率與感測面積為反比關係。推測其原因可能在做軸向轉換處理時，其轉換區域擴散到感測區域所致。

進一步比較兩者的標準差時，亦發現了和未做軸向轉換相似的趨勢。但是特別需注意的是，兩者的標準差值的差異；在做軸向轉換之後的標準差值明顯的改變了(變小)，意即「做了軸向轉換的處理後，其穩定度高於未做軸向轉換的震盪器」。其理由推測為軸向轉換有助於震盪能量的集中。

同時比較兩者的震盪頻率亦可發現，做了軸向轉換後的共振頻率皆大於未做處理的(表4-6)。因此可以得到證明，若利用石英震盪器做為感測器時，利用軸向轉換的處理能得到較佳的感測元件與結果。

表 4-3 軸向轉換後頻率比較

| diameter( $\mu\text{m}$ ) | area( $\mu\text{m}^2$ ) | RS frequency<br>(MHz) | S. D.<br>(Hz) |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------|
| 1000                      | 3141593                 | 35.86595932           | 850.4         |
| 750                       | 1767146                 | 36.47357937           | 1103.7        |
| 500                       | 785398.2                | 36.16030331           | 960.1         |
| 250                       | 196349.5                | 36.67237221           | 804.9         |
| 100                       | 31415.93                | 36.67478806           | 539.2         |

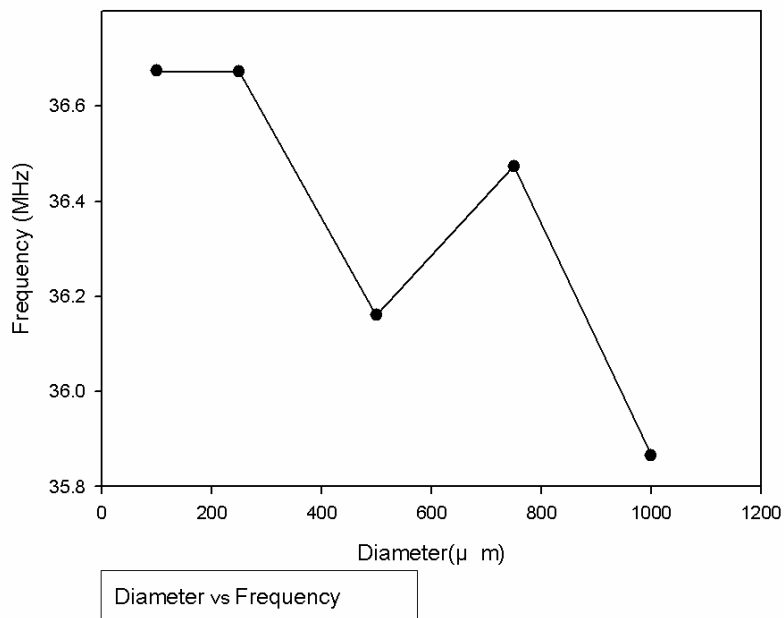


圖 4-14 軸向轉換後頻率比較做圖

表 4-4 軸向轉換前後頻率比較

| area( $\mu\text{m}^2$ ) | AT-A<br>frequency(MHz) | RS<br>frequency(MHz) |
|-------------------------|------------------------|----------------------|
| 3141593                 | 35.55612975            | 35.86595932          |
| 1767146                 | 35.74189211            | 36.47357937          |
| 785398.2                | 36.03915126            | 36.16030331          |
| 196349.5                | 36.07724087            | 36.67237221          |
| 31415.93                | 36.18059249            | 36.67478806          |

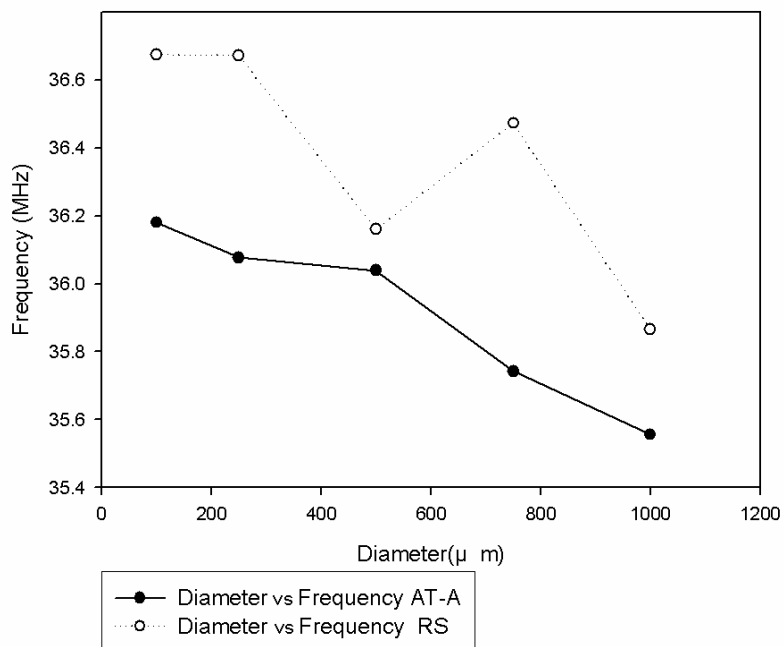


圖 4-15 軸向轉換前後頻率比較做圖

#### 4.1.3.2 感測重量與頻率比較

分別利用外插數據(滴D.I.Water)與內差數據(稀釋的BSA溶液)兩者，每組數據做五次重複實驗，並求出其平均值比較求出合理的感測的範圍。由圖4-14、15、17、18可比較出，不管軸向轉換前或是後，其感測極限約皆在 $10^{-12\sim-13}$ g左右。但需要注意的是：比較兩者的頻率改變值。以兩者同樣滴入 $0.5\ \mu\text{g}$ 的D.I.Water來比較即可發現，在軸向轉換前其頻率改變值為37351.6 Hz，而軸向轉換後其頻率改變值為138334.8 Hz，兩者差異約為一個order。

操作上來說，對於可分辨的穩定頻率的準確值約為1000 Hz，意即可以達到分辨頻率改變值為2000 Hz的變化，那麼，依理論而言，軸向轉換後的感測極限可以較軸向轉換前提升五個order達到 $10^{-17}$ g左右的敏感度，但結果卻只有相仿的敏感度。其原因推測為兩者對於容許的雜訊比程度不同。軸向轉換之後雖然其靈敏度提高了，但是相對於其雜訊亦相對的提高了，因此若要得到更好的檢測結果，則應該考慮減少外在環境的影響(例如：恆溫、恆濕箱)，以及對於震盪器本體做封裝的動作，借強化其機械結構的方式，達成更穩定的感測條件，期以完全發揮感測器的感測極限。

表 4-5 軸向轉換前感測重量與頻率比較

| Mass ( $\mu\text{g}$ ) | $\Delta f$ (Hz) |
|------------------------|-----------------|
| 2.0                    | 481130.3        |
| 1.8                    | 455811.8        |
| 1.5                    | 155170.8        |
| 1.3                    | 42647.8         |
| 1.0                    | 41332.4         |
| 0.8                    | 37351.6         |

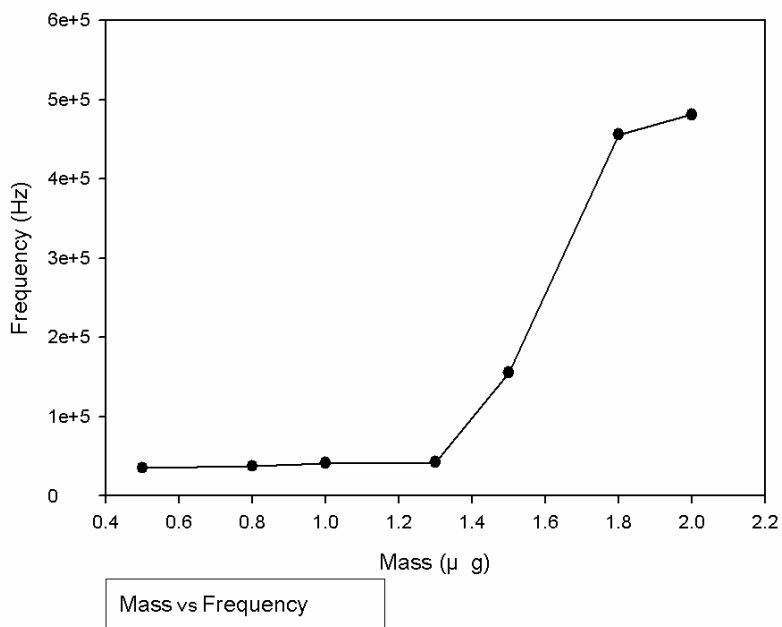


圖 4-16 軸向轉換前感測重量與頻率比較做圖

表 4-6 軸向轉換前感測重量極限與頻率比較

| Mass (g) | $\Delta f$ (Hz) |
|----------|-----------------|
| 1.00E-08 | 9605.6          |
| 1.00E-10 | 4378.6          |
| 1.00E-12 | 3643.1          |
| 1.00E-14 | 1637.1          |
| 1.00E-16 | 109.7           |

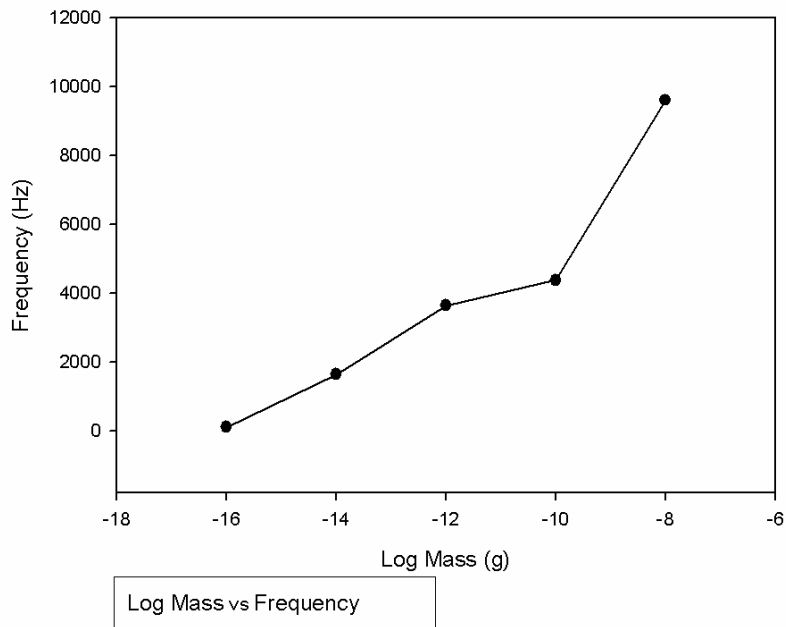


圖 4-17 軸向轉換前感測重量極限與頻率比較做圖



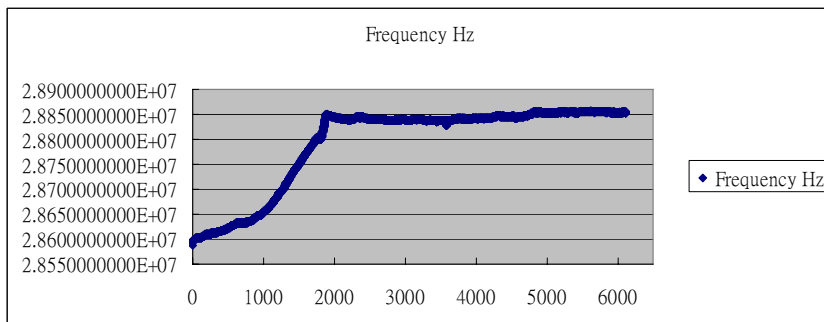
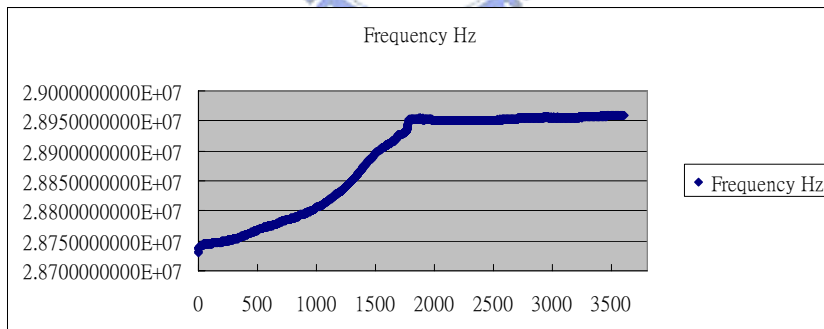
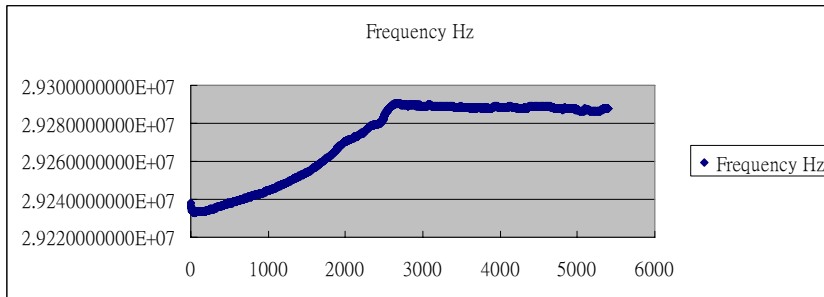
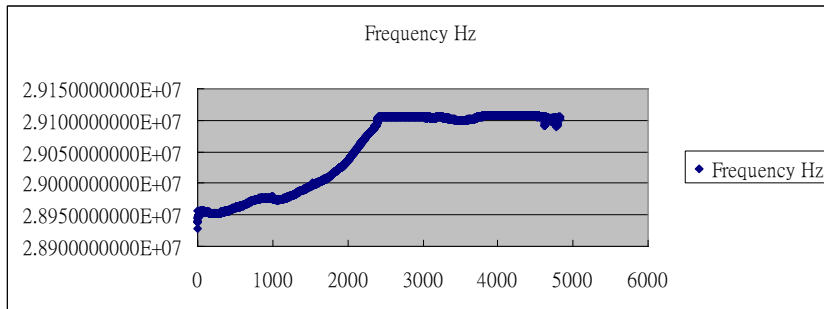
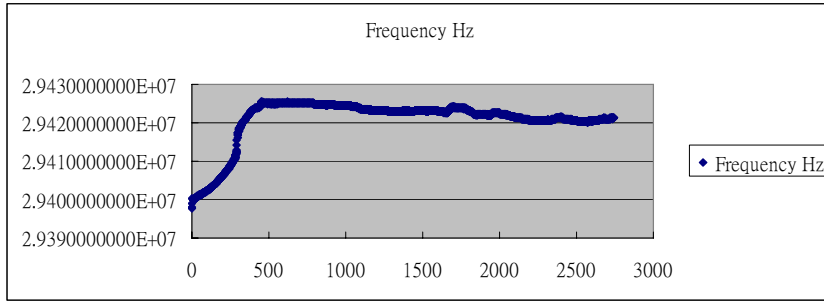


圖 4-18 分別滴入 0.5、1.0、1.3、1.5、2.0 $\mu$ g 的頻率改變圖

表 4-7 軸向轉換後，感測重量頻率比較

| Mass<br>( $\mu\text{g}$ ) | $\Delta f$<br>(Hz) |
|---------------------------|--------------------|
| 2.0                       | 298183.3           |
| 1.5                       | 228447.2           |
| 1.3                       | 205819.2           |
| 1.0                       | 179753.3           |
| 0.8                       | 170546.1           |
| 0.5                       | 138334.8           |

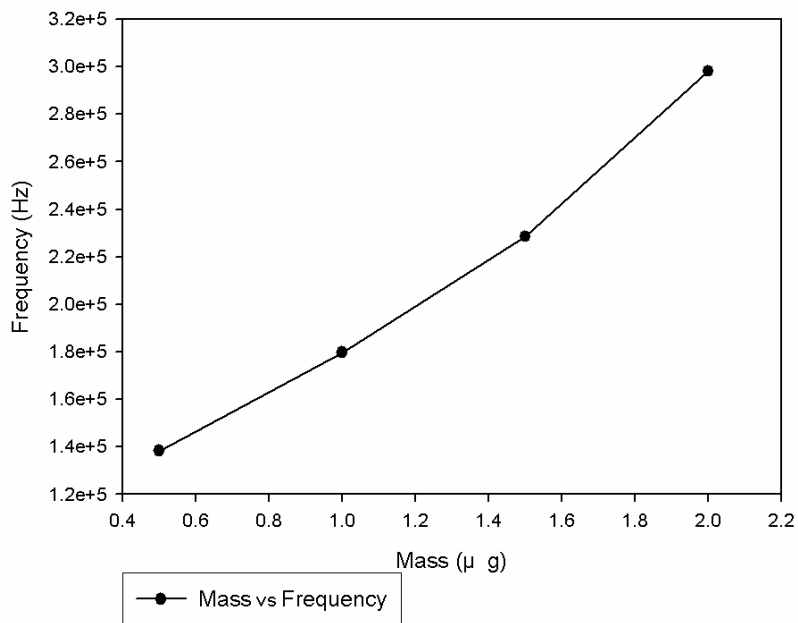


圖 4-19 軸向轉換後，感測重量頻率比較做圖

表 4-8 軸向轉換後，感測重量極限頻率比較

| Mass(g)  | $\Delta f$ (Hz) |
|----------|-----------------|
| 1.00E-08 | 543822.1        |
| 1.00E-10 | 76014.3         |
| 1.00E-11 | 45148.1         |
| 1.00E-12 | 44118.4         |
| 1.00E-13 | 42326.6         |
| 1.00E-14 | 41518.7         |
| 1.00E-15 | 40396.2         |

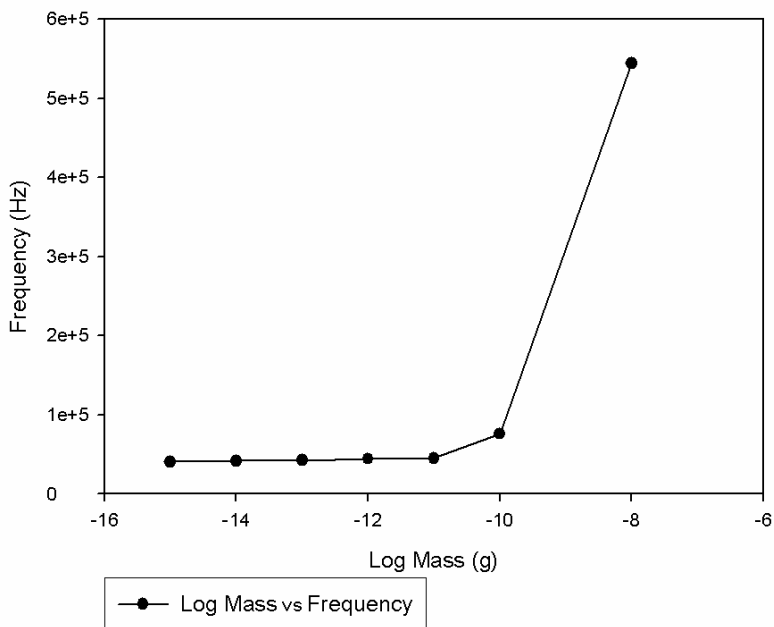


圖 4-20 軸向轉換後，感測重量極限頻率比較做圖

## 4.2 生物分子感測結果與討論

### 4.2.1 偵測系統最佳條件之確立

#### 4.2.1.1 最適 Glutaraldehyde (GA) 作用時間之確立

以 2.5% 的 Glutaraldehyde，來進行固定化時間之探討，偵測頻率變化，做三重覆，取其平均值，取得最佳 Glutaraldehyde 固定化時間。

為找出最佳 glutaraldehyde 反應時間，於室溫下先於電極上滴加 1.5 $\mu$ l 2.5% 的 glutaraldehyde 溶液(pH 7.4)，接下來量測並記錄晶片頻率隨時間的改變後，由頻率變化找出最佳 GA 反應時間。

由結果看來，隨著反應時間的加長，有越來越多的 glutaraldehyde 可和晶片表面反應而共價鍵結於 QCM 表面，因此在後續反應時可固定更多的抗體，但是當反應時間過長時，已經接上的大量 glutaraldehyde 分子反而容易與再次碰撞反應形成環狀分子，因而減少可用來與生物分子架接的醛基數量。

圖4-19 是頻率隨時間變化的 2.5% GA 實驗所得的結果。可得到 600秒的固定化時間，頻率變化差於此時產生一轉折點，推測在此時，達到單一層 (single layer) 的吸附。而600到700秒之間的第二段變化，推測為GA開始互相反應形成環狀分子，因此吸附速率趨緩，而到了

700秒後頻率改變趨於平緩，意即不再有吸附產生。因此推測GA的理想吸附時間為600秒。

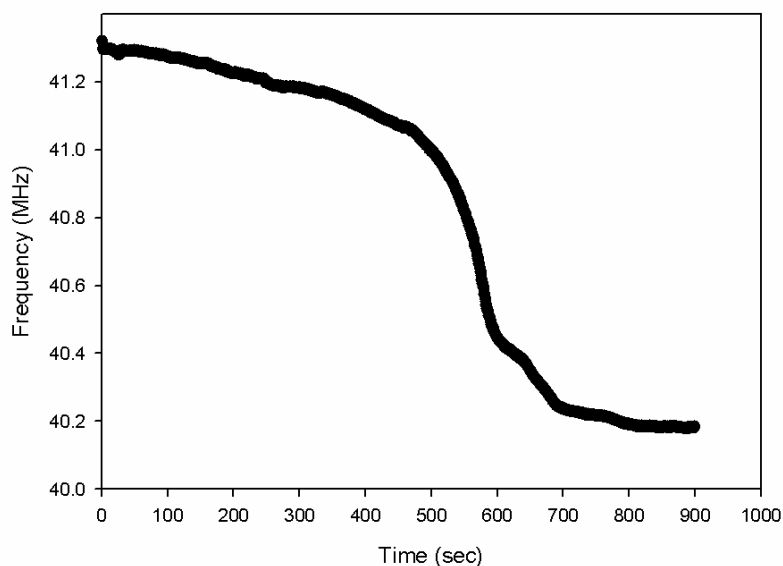


圖 4-21 頻率隨時間變化的 2.5% GA 實驗結果

#### 4.2.1.2 最適抗體固定時間之確立

酵素與擔體上官能基間的鍵結時間亦是一重要影響因素，一般而言，若鍵結時間太短則酵素未能完全的鍵結於擔體上，而鍵結時間越長酵素鍵結越完全，增加其與擔體上官能基碰撞鍵結的機會，因此酵素濃度越高則鍵結於擔體上的酵素也應越多，但並非所有酵素分子皆可與擔體上官能基鍵結成固定化酵素，這與擔體表面官能基之立體結構有關。

隨著時間紀錄固定  $25 \mu\text{g/mL}$  st- $\beta$ -Gal 的頻率變化，來進行固定化時間之探討。做三重覆，取其平均值，取得最佳抗體固定化時間。

圖4-20為  $25 \mu\text{g/mL}$  st- $\beta$ -Gal 抗體經歷不同時間所得的結果。由結果可知固定抗體的量會隨著時間的增加而上升（頻率隨時間變小），頻率改變在3400秒後趨於平緩。而3400秒後頻率發生一連串的不穩定現象，推測原因為3400秒後表面以經達成動態平衡的狀態，因此在堆積平衡後，仍會尋求最密堆積使st- $\beta$ -Gal不斷產生脫附以及吸附交相作用的情況。但因為其吸附量的差異已經不大，爾後則以  $25 \mu\text{g/mL}$  st- $\beta$ -Gal 固定3400秒為準。

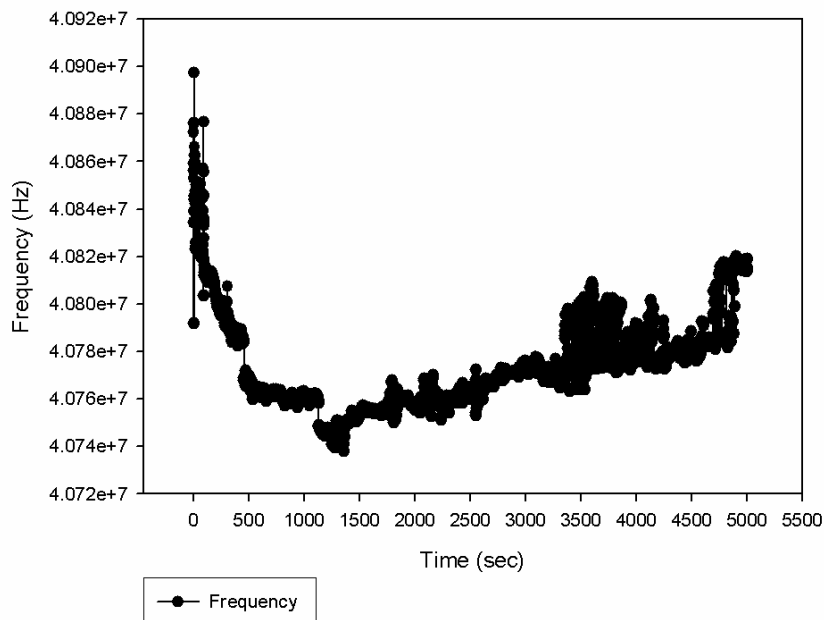


圖 4-22  $0.25 \text{ mg/mL}$  st- $\beta$ -Gal 抗體經不同時間後所得的結果

### 4.3 感測器之感測

在確立了最適修飾化、GA 濃度、抗體濃度與固定時間各種條件後，以 NaOH 與 HCl 清洗晶體，2.5% 的 Glutaraldehyde 固定 10 分鐘，操作溫度 22°C，與 25  $\mu$ g st- $\beta$ -Gal 於作用 50 分鐘。根據這些最適條件來偵測 8.475E-08 g 的 Biotin-DNA 可以得到圖 4-21 的感測曲線。

實驗是在位置點 100 時將感測物注入，頻率在位置點 180 時產生變化，而頻率漸漸減低的原因，推測是因為 DNA 在液相中是柔軟纏繞狀，並非固相存在，因此在感測時是漸漸被抓住，而不是同時被抓住，所以才會有如此的變化型態。

取位置點 125 到 175 與 250 到 300 兩段的頻率平均值相減做為感測頻率差，得到頻率差為 6.9304E+03 Hz。造成其值與空片量測時頻率的差異，主要是因為量測時的 flow cell 需要對 wafer 施壓，並且在 flow cell 中亦存在液相給予感測器的壓力，此兩因素影響了感測頻率。未來可能需要由電路設計著手，減小以上所產生的誤差。

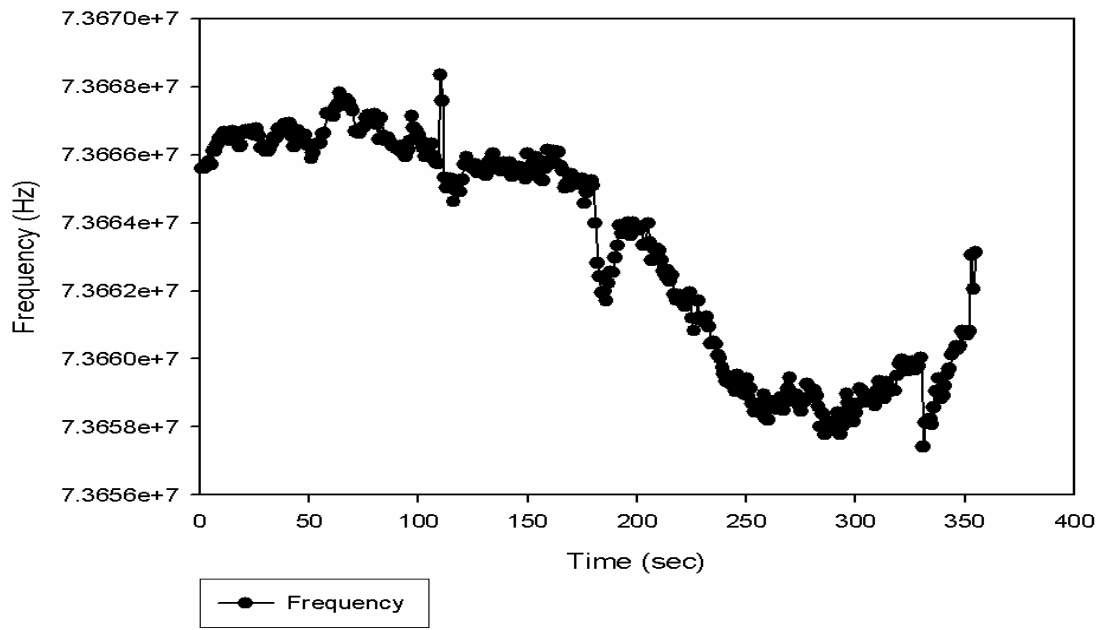


圖 4-23 Biotin-DNA 感測曲線

