

氮化鋁薄膜表面結構及感測特性之研究

江榮隆¹ 黃安立²

¹ 中州技術學院電子工程系

² 中州技術學院工程技術研究所
彰化縣員林鎮山腳路三段二巷六號

摘要

本研究係利用射頻濺鍍系統 (R. F. sputtering system) 於工作壓力 10 mTorr，分別以不同溫度 (50°C、100°C 及 150°C) 備製氮化鋁薄膜於氧化銻錫玻璃 (indium tin oxide, ITO)、矽 (silicon) 及二氧化矽 (SiO₂) 三種不同基板上，以形成 AlN_x/ITO Glass、AlN_x/Si 及 AlN_x/SiO₂/Si 之結構，並利用場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 觀察氮化鋁薄膜之表面結構，且於 AlN 薄膜上備製離子選擇物 (ionophores)，以成為氯離子感測膜，利用半導體參數分析儀 (keithley 4200) 於 1 ~ 10⁻⁵ mol/L 之氯化鉀 (KCl)、氯化鈉 (NaCl) 及氯化鋰 (LiCl) 待測溶液中進行測量，以探討氮化鋁薄膜於氯離子感測元件之感測特性。實驗結果顯示氮化鋁薄膜沉積於 ITO Glass 基板晶粒緻密度高，且晶粒平均大小為 100 ~ 150 nm，且應用於氯離子感測元件擁有高感測範圍，置於 KCl 待測液之電壓感測度為 121.48 mV/pCl，置於 NaCl 待測液之電壓感測度為 143.02 mV/pCl，而置於 LiCl 待測液之電壓感測度為 168.72 mV/pCl，且線性度趨近於 1。

關鍵詞：射頻濺鍍、氮化鋁、氧化銻錫玻璃、場發射掃描式電子顯微鏡、氯離子

Structure and Sensing Properties on a Thin AlN Film

JUNG-LUNG CHIANG¹ and AN-LI HUANG²

¹Department of Electronic Engineering, Chung Chou Institute of Technology

²Graduate School of Engineering Technology, Chung Chou Institute of Technology

6, Lane 2, Sec. 3, Shanchiao Rd., Yuanlin Changhua 51003, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

In this study, a thin aluminum nitride (AlN) film was prepared on various sensing structures (e.g., AlN_x/ITO glass, AlN_x/Si and AlN_x/SiO₂/Si) by r.f. sputtering technology. The sputtering pressure was set at 10 mTorr, and the substrate temperatures were maintained at 50 °C, 100 °C, and 150 °C, respectively. Afterwards, a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) was utilized to analyze the surface structure of the AlN_x film. The ionophores were immobilized on the AlN_x surface and the chlorine ion sensor finished. Moreover, the sensor devices were immersed in concentrations between 1 mol/L and 10⁻⁵ mol/L of KCl, NaCl and LiCl buffer solutions, respectively. The sensing-characteristic curves were measured and monitored with a semiconductor parameter analyzer (I-V measurement, keithley 4200). The experimental results revealed that the grain size of

the AlN_x film was about 100~150 nm; moreover, the chlorine ion sensitivities were 121.48 mV/pCl, 143.02 mV/pCl and 168.72 mV/pCl for KCl, NaCl and LiCl solutions, respectively. This sensitivity response is fairly linear, the linear regression being close to 1.

Key Words: r.f. sputtering, AlN, ITO glass, FE-SEM, chlorine ion

一、前言

氮化鋁為 III/V 之材料，亦係一種人工陶瓷材料，為六方晶系之纖鋅礦型 (hexagonal wurtzite) 結構，其氮原子及鋁原子之間主要係以共價鍵結合，由四面體配置之強共價鍵所構成，且氮化鋁之能隙 (energy band gap) (約為 6.2 eV) 為 III/V 族半導體中能隙最高 [15]，且為無色而透光、高熱傳導率 [6]、高硬度、抗高溫、抗化學腐蝕 [12]、壓電性質 [10] 以及生物親合性等特性之材料 [11]。由於氮化鋁擁有與 Si 相近之熱膨脹係數，因此被認定為 IC 封裝之最佳材料，故目前大多應用於散熱體、電子陶瓷基板、電子元件封裝材料與表面聲波 [6]。

本研究係利用射頻濺鍍法備製氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板上，並分別對基板加溫 50°C、100°C 及 150°C 以探討於不同溫度沉積氮化鋁薄膜之表面結構。同時亦將氮化鋁薄膜應用於延伸式閘極場效電晶體 (extended-gate field-effect transistor, EGFET) [14] 結構，並於此結構上備製一層離子選擇物，以形成氮化鋁氯離子感測元件。就離子選擇物 (ionophores) 而言，其大多屬於冠狀醚，而其與金屬離子接合之選擇性受環洞大小、異種原子種類、異種原子數目、環上異種原子之平面性對稱性、離子之電荷數及溶劑之作用力等因素影響 [5, 9]。為了製造具有實用價值之氯離子感測器，如何將辨識物質適當地固定於感測膜中且附著於換能器上係十分重要，此過程稱為固定化技術，可大致分為吸附 (adsorption)、微粒包覆 (encapsulation)、包埋 (entrapment)、交聯 (cross-linking)、共價鍵結 (covalent bonding) 等五種 [3, 4]，如圖 1 所示。以上五大類之固定化技術，可分為物理性與化學性二種，化學性固定化方式之優點係辨識物質與載體 (carrier) 間形成非常強韌之化學鍵結，但其缺點則係固定步驟相當繁瑣且昂貴。另一物理性之固定化方式則是較為簡單方便，但於固定化過程中，因辨識物質與載體間無形成共價鍵結，故易發生辨識物質流失之問題，各種固定化方式皆有其優缺點，可互相搭配取其最佳狀態。本研究係利用高分子聚合物聚氯乙烯 (polymer vinyl chloride, PVC) 包埋氯離子選擇物，聚氯乙

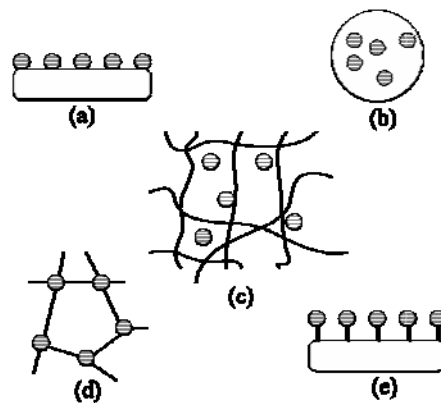


圖 1. 固定化方式 (a) 吸附；(b) 微粒包覆；(c) 包埋；(d) 交聯；(e) 共價鍵結

烯與聚乙烯 (polymer ethylene, PE) 最大之不同處在於聚氯乙烯存在氯原子，可增加鏈結間之吸附力，故感測膜之硬度與勁度較佳。

而延伸式閘極場效電晶體結構為針對離子感測場效電晶體 (ion-sensitive field-effect transistors, ISFET) [7] 之缺點進行改良，其中 ISFET 元件最早係由 P. Bergveld 於 1970 年提出，其為電化學與微電子學相結合之產物，其具有離子選擇電極之功能，又具有場效電晶體之特性，係與傳統離子選擇電極截然不同之新型離子感測元件 [2]，而其為將傳統金氧半場效電晶體 (MOSFET) 之金屬閘極去除後，以 SiO_2 絕緣層作為感測膜。而由 J. Van Der Spiegel 等人於 1983 年提出之 EGFET 結構 [14]，則將 MOSFET 之金屬閘極保留，並將感測區域自 MOSFET 之閘極分離，二者之間藉由一導線連接，以減少非理想效應對元件之影響，如溫度效應與光效應等。本研究係將氮化鋁薄膜沉積於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板作為感測元件，以探討氮化鋁薄膜之表面結構及其應用於延伸式閘極場效電晶體感測膜之特性分析。

二、研究方法

(一) 氮化鋁薄膜之備製

本研究係利用射頻濺鍍方式，分別備製氮化鋁薄膜於氧

化銦錫玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板上。其濺鍍靶材為鋁靶，通入氬氣 (Ar) 及氮氣 (N₂) 流量比為 3:1，濺鍍功率 80W，濺鍍工作壓力為 10 mTorr 之環境下以基板溫度 50°C 沉積氮化鋁薄膜於氧化銦錫玻璃、矽及二氧化矽/矽基板上，此外亦分別以 100°C 及 150°C 之基板溫度沉積薄膜於上述三種基板上，以形成 AlN_x/ITO Glass、AlN_x/Si 及 AlN_x/SiO₂/Si 之結構，其備製氮化鋁薄膜之條件如表 1 所示。備製完成之氮化鋁薄膜利用場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 觀察其表面結構形態。

(二) 離子選擇膜之備製

本研究氯離子感測膜之備製方式係利用聚氯乙烯 (polymer vinyl chloride, PVC)、癸二酸二辛酯 (bis (2-ethylhexyl) sebacate, DOS)、四氫呋喃 (tetra hydro furan, THF)、汞有機離子載體 ((u-(4,5-dim-ethyl-3,6-bis (dodecyloxy)-1,2-phenylene))bis (mercury chloride), ETH9033) 與陰離子交換劑 (tridodecylmethy-lammonium chloride, TDDMACl) [1, 8, 13] 等材料依重量百分比 PVC : DOS : ETH9033 : TDDMACl = 33 : 66 : 2 : 10 之比例進行氯離子感測膜之調配。其整體備製流程如圖 2 所示。

(三) 實驗架構

本研究係利用射頻濺鍍系統備製 AlN 薄膜於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板，以形成 AlN_x/ITO Glass、AlN_x/Si 及 AlN_x/SiO₂/Si 之感測架構，並將此感測結構結合 MOSFET 之閘極，以形成氮化鋁延伸式閘極離子場效電晶體感測元件，且搭配半導體參數分析儀 (keithley 4200) 於 pH1~pH11 之緩衝溶液中進行氮化鋁感測元件對氯離子之感測特性。且於氮化鋁感測元件之感測窗口上備製一層離子選擇物，以形成氮化鋁氯離子感測元件，並將其置入

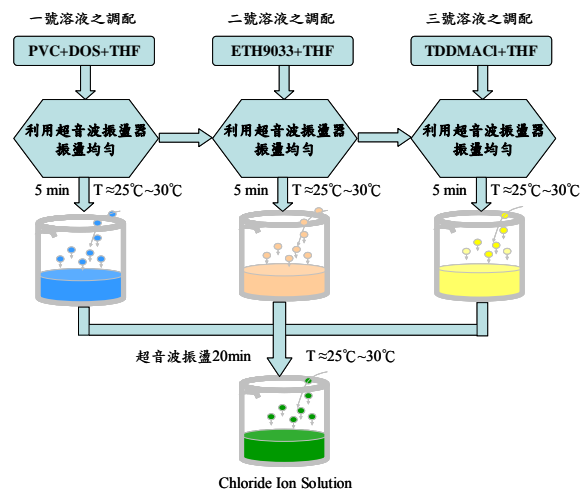


圖 2. 離子選擇膜備製流程圖

於 1~10⁻⁵ mol/L 之 KCl、NaCl 及 LiCl 待測溶液中進行量測，以探討氮化鋁氯離子感測元件對氯離子之感測特性。其實驗架構如圖 3 所示。

三、結果與討論

(一) 氮化鋁表面結構形態之探討

本研究之氮化鋁薄膜係利用場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)，(model : JEOL JSM-6700F) 以 3.0 KV 加速電壓，工作距離於 3.0 mm，進行表面形態之分析。

1. 基板溫度 100°C 備製氮化鋁薄膜於不同基板之表面形態分析

本研究係利用射頻濺鍍法以工作壓力 10 mTorr，基板加溫至 100°C 將氮化鋁薄膜備製於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板，圖 4 係氮化鋁沉積於 ITO 玻璃基板以場

表 1. 備製氮化鋁薄膜之濺鍍條件

Substrate	ITO Glass、Si、SiO ₂ /Si		
Substrate temperature	50°C、100°C、150°C		
Substrate-to-target distance	~6 cm		
Target	Al		
Gas	Ar	24	sccm
	N ₂	8	sccm
Sputtering time	1 hr		
RF power	80 W		
Sputtering pressure	10 mTorr		
Pre-sputtering time	10 min		

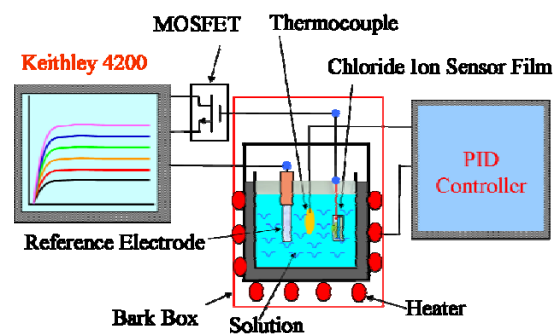


圖 3. 電流-電壓量測系統架構圖

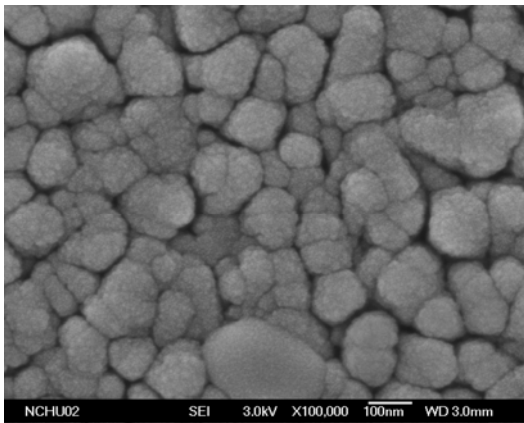


圖 4. 氮化鋁薄膜沉積於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面結構

發射掃描式電子顯微鏡放大 10 萬倍之表面結構圖，其平均晶粒大小約為 100 ~ 150 nm，且緻密度性佳。圖 5 係以放大倍率 20 萬倍觀察氮化鋁薄膜沉積於矽基板上之 SEM 表面結構圖，由圖可知其氮化鋁薄膜之表面晶粒緻密性佳，且非常平坦。圖 6 係將氮化鋁沉積於二氧化矽/矽之基板，亦以放大倍率 20 萬倍觀察氮化鋁薄膜沉積於此基板上之表面結構圖，由圖可知其氮化鋁薄膜之表面晶粒緻密性佳，且非常平坦。實驗結果顯示氮化鋁薄膜沉積於 ITO 玻璃基板晶粒已成核，故將其應用於氯離子感測元件具有高感測範圍，且線性度佳。而沉積於矽及二氧化矽/矽基板上之成核效果較差。

2. 氮化鋁薄膜以不同溫度沉積於 ITO 玻璃基板之表面形態分析

本研究以其基板溫度 50°C、100°C 及 150°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板，以探討溫度對氮化鋁薄膜沉積於 ITO 玻璃基板之表面結構差異，且探討溫度對氮化鋁應用於氯離

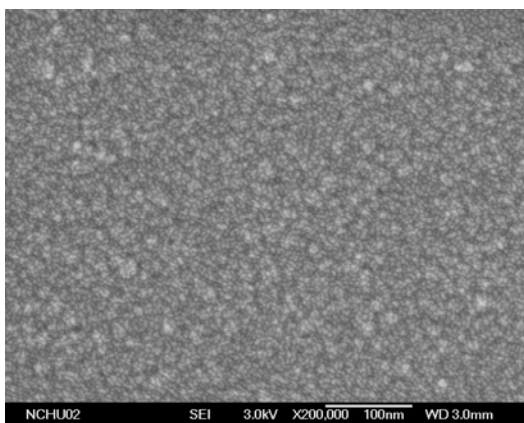


圖 5. 氮化鋁薄膜沉積於矽基板之 SEM 表面結構

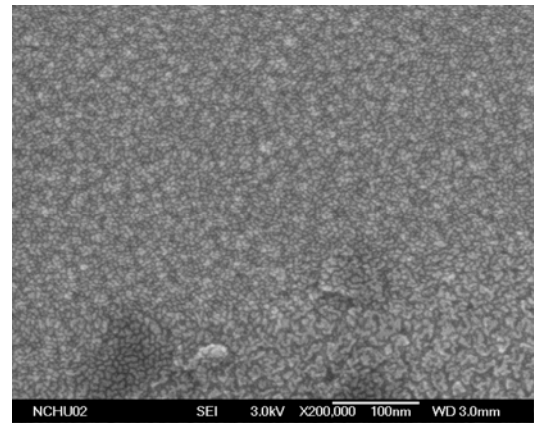


圖 6. 氮化鋁薄膜沉積於二氧化矽/矽基板之 SEM 表面結構

子感測元件之感測特性趨勢。圖 7 係基板溫度 50°C 沉積氮化鋁於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面結構形態。圖 8 係基板溫度 100°C 沉積氮化鋁於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面形態。圖 9 係基板溫度 150°C 沉積氮化鋁於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面形態。實驗結果顯示以射頻濺鍍法備製氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板其溫度對表面結構形態所造成之影響並不大，其晶粒大小平均約為 100 ~ 150 nm，且緻密性佳，其中以基板溫度 100°C 所沉積之薄膜應用於酸鹼離子及氯離子感測元件之感測特性較佳。基板溫度 50°C 沉積氮化鋁薄膜之 SEM 表面形態較不明顯，且晶粒邊界亦不明確。

(二) 氮化鋁延伸式閘極離子場效電晶體之感測特性

本研究係利用射濺鍍系統備製氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板，以形成 AlN_x/ITO Glass、 AlN_x/Si 及 $\text{AlN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 結構，並將此結構延伸連接至 MOSFET 之閘極，以形成氮化鋁離子感測元件，並搭配

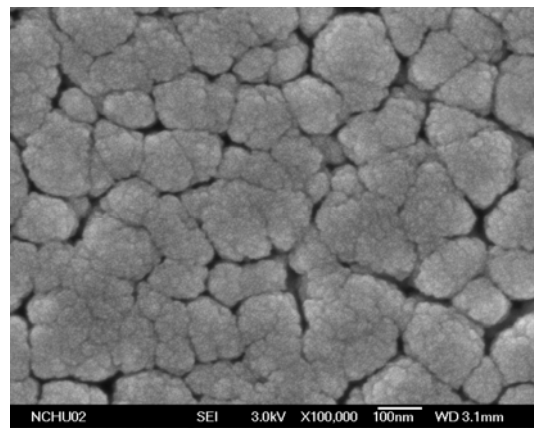


圖 7. 基板溫度 50°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面形態

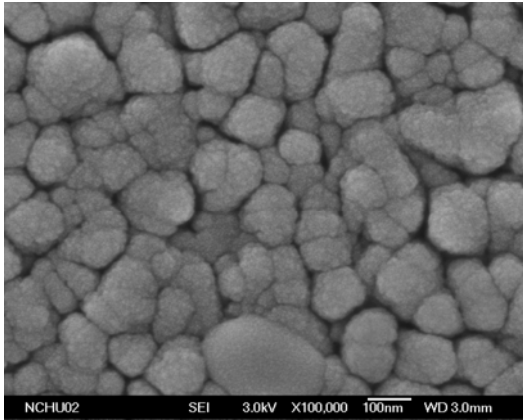


圖 8. 基板溫度 100°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面形態

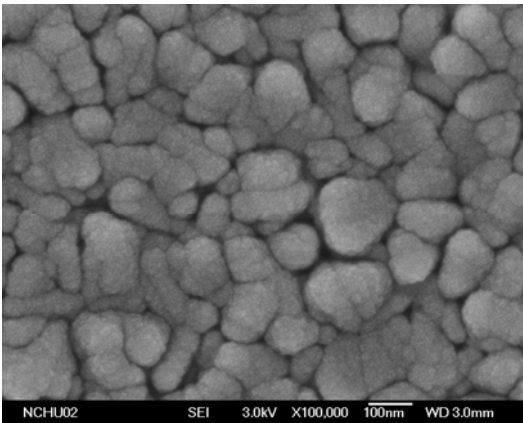


圖 9. 基板溫度 150°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板之 SEM 表面形態

半導體參數分析儀 (keithley 4200) 以探討感測元件於 pH1 ~ pH11 緩衝溶液中之感測特性趨勢。表 2 係氮化鋁薄膜應用於延伸式離子場效電晶體之感測特性比較表，實驗結果顯示隨著基板溫度升高，備製而成之氮化鋁薄膜應用於氫離子感測元件於 pH1 ~ pH11 緩衝溶液的感測度將隨之升高，當基板溫度為 100°C 及 150°C 時，其感測度較高，線性度佳。而將氮化鋁薄膜分別沉積於矽及二氧化矽/矽基板上，應用於離子感測元件其電流電壓感測輸出響應並不穩定，如圖 10 與 11 所示，故本研究係以氮化鋁/氧化銻錫玻璃之結構作為離子感測元件的量測架構。圖 12 係利用基板溫度 150°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃，以形成 $\text{AlN}_x/\text{ITO Glass}$ 結構，並將此感測結構置入於 pH1 ~ pH11 緩衝溶液中之 I-V 感測特性趨勢圖。

表 2. 不同基板溫度下備製氮化鋁薄膜之感測特性比較表

Substrate		50°C	100°C	150°C
ITO Glass	感測度 (mV/pH)	36.99	48.62	73.7
	線性度	0.98931	0.99758	0.99007
Si		Unstable	Unstable	Unstable
SiO_2/Si		Unstable	Unstable	Unstable

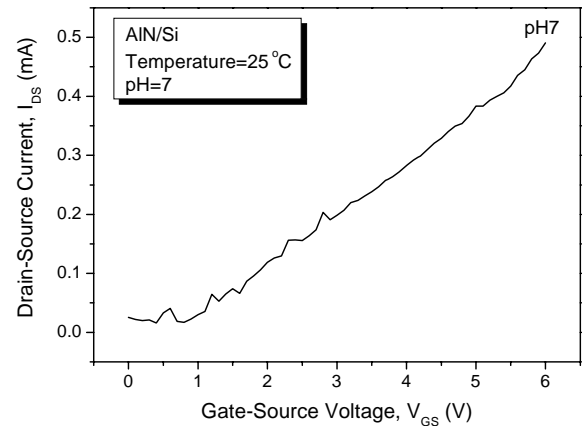


圖 10. 氮化鋁/矽基板離子感測元件之電流電壓輸出響應趨勢

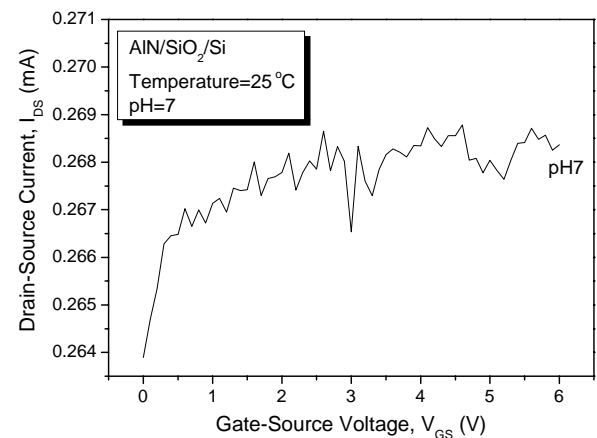


圖 11. 氮化鋁/二氧化矽/矽基板離子感測元件之電流電壓輸出響應趨勢

(三) 氮化鋁氫離子感測特性之探討

待氮化鋁離子感測元件完成對氫離子之感測特性分析後，並於此感測結構之窗口上備製一層離子選擇物，以形成氮化鋁氫離子感測元件，並將其感測元件置入於 $1 \sim 10^{-5}$ mol/L 之 KCl、NaCl 及 LiCl 待測溶液中測量，以探討氮化鋁氫離子感測元件之感測特性趨勢。表 3 係以基板溫度

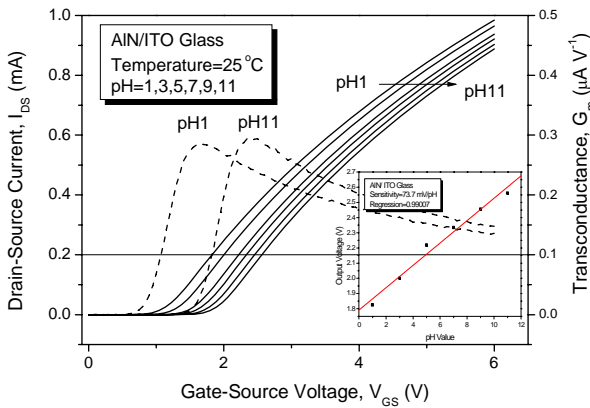


圖 12. 氮化鋁感測元件於 pH 緩衝溶液之 I_{DS} - V_{GS} 感測趨勢

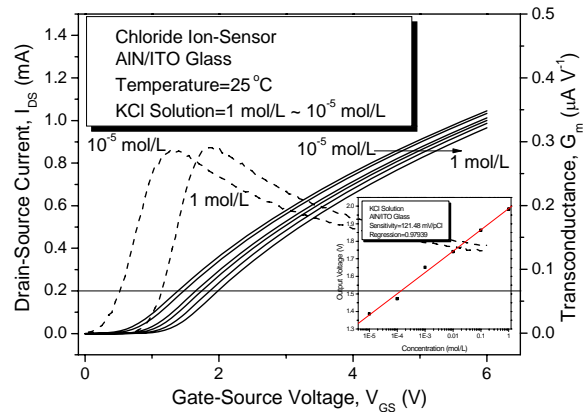


圖 13. 氯離子感測元件於 KCl 待測溶液之 I_{DS} - V_{GS} 感測趨勢

表 3. 氮化鋁薄膜於不同基板之感測特性比較表

Substrate		KCl	NaCl	LiCl
ITO Glass	感測度 (mV/pCl)	121.48	143.02	168.72
	線性度	0.99679	0.98383	0.98146
Si		Unstable	Unstable	Unstable
SiO ₂ /Si		Unstable	Unstable	Unstable

100°C 備製氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃、矽及二氧化矽/矽三種不同基板之感測特性比較表，實驗結果顯示以基板溫度加溫至 100°C 備製氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃基板應用於氯離子感測元件測量 KCl、NaCl 及 LiCl 待測溶液之感測特性佳，其感測度分別為 KCl = 121.48 mV/pCl、NaCl = 143.02 mV/pCl 及 LiCl = 168.72 mV/pCl。而薄膜備製於其他兩種基板其感測特性較差，且無線性響應趨勢。圖 13 係將 AIN_x/ITO Glass 結構置入於 KCl 待測溶液中之 I-V 感測特性趨勢圖。圖 14 係將氯離子感測元件分別置於氯化鉀、氯化鈉與氯化鋰待測液之電壓響應輸出感測趨勢，實驗結果顯示，當氯離子感測元件置於氯化鋰待測液中之整體電壓輸出感測度較高於其他兩者待測液，其感測度如表 3 所示。

四、結論

本研究係利用射頻濺鍍系統以工作壓力 10 mTorr，分別以 50°C、100°C 及 150°C 沉積氮化鋁薄膜於 ITO 玻璃、矽、二氧化矽/矽三種不同基板上，以形成 AIN_x/ITO Glass、AIN_x/Si 及 AIN_x/SiO₂/Si 結構，並利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察其氮化鋁薄膜之表面結構，並於此結構上備製一層離子選擇物以形成氮化鋁氯離子感測元件，搭配半導體參數

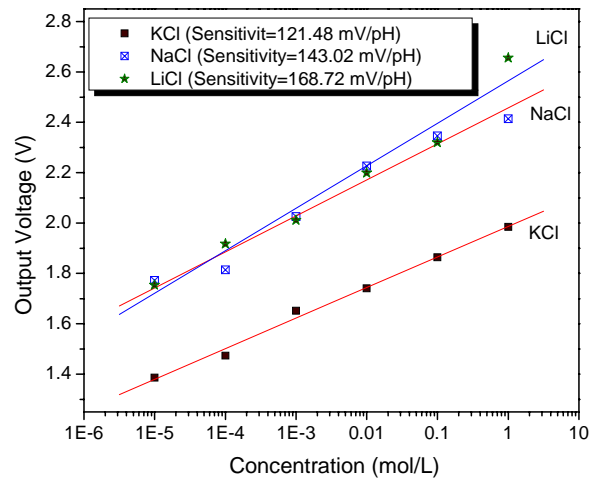


圖 14. 氯離子感測元件分別置於氯化鉀、氯化鈉與氯化鋰待測液之電壓輸出感測趨勢

分析儀以測量氮化鋁氯離子感測元件於 KCl、NaCl 及 LiCl 待測溶液中之感測特性趨勢。實驗結果顯示氮化鋁薄膜沉積於 ITO 玻璃其晶粒大小平均約為 100 ~ 150 nm，緻密度高。隨著基板溫度升高備製而成之氮化鋁薄膜應用於氯離子感測元件測量 pH1 ~ pH11 緩衝溶液之感測度會隨之升高，當基板溫度升高至 150°C 其感測度高達 73.7 mV/pH，且線性度佳。而薄膜備製於其他兩種基板其感測特性較差，且無線性響應趨勢。氮化鋁薄膜應用於氯離子感測元件亦擁有寬感測範圍 10⁻⁵ ~ 1 mol，其電壓感測度分別為 KCl = 121.48 mV/pCl、NaCl = 143.02 mV/pCl 及 LiCl = 168.72 mV/pCl，且線性度佳。而氮化鋁薄膜備製於矽及二氧化矽/矽之結構上，雖薄膜緻密度高，但應用於氯離子感測元件其特性較差。氮化鋁薄膜備製於 ITO 玻璃基板以形成 AIN_x/ITO Glass

結構之晶粒密度高且應用於氫離子及氯離子感測元件亦擁有高感測度之特性，可適用於人體及水質檢測，亦可應用於對氫離子及氯離子之監測。

誌謝

感謝國科會（計畫編號：NSC94-2215-E-235-003）於經費上資助，使本研究得以順利完成。

參考文獻

1. 江榮隆、林宜彥、謝國暉（民 94），氮離子感測膜備製於氧化銻鋅與氧化銻錫之特性，九十四年度生物醫學工程科技研討會暨國科會醫工學門成果發表會論文集，中壢。
2. 武世香、虞惇、王貴華（民 79），化學量傳感器，感測器技術，1，頁 57-62。
3. 周佩蘭（民 93），以延伸式閘極場效電晶體應用於氯離子感測之研究，國立雲林科技大學電子工程系實務專題報告。
4. 陳國誠（民 88），微生物酵素工程學，頁 264-267，藝軒圖書出版社，台北。
5. 黃郁芬（民 86），電化學感測器量測鈉/鉀/離子之研究，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。
6. Belyanin, A. F., L. L. Bouilov, V. V. Zhirnov, A. I. Kamenev and K. A. Kovalskij (1999) Application of aluminum nitride films for electronic devices. *Diamond and Related Materials*, 8, 369-372.
7. Bergveld, P. (1970) Development of an ion sensitive solid state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 17, 70-71.
8. Chiang, J. L., Y. Y. Lin and J. C. Chou (2006) Novel sensors for chlorine ion based on IZO EGFET. *Proceedings of the 2nd International Meeting on Microsensors and Microsystems (IM μ ² 2006)*, Tainan, Taiwan.
9. Hiraoka, M. (1992) Crown Ethers and Analogous Compounds, 100-101. Elsevier Science & Technology, Amsterdam.
10. Ishihara, M., S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi and Y. Ide (1998) Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method. *Thin Solid Film*, 316, 152-157.
11. Morosanu, C., T. A. Stoica, T. F. Stoica, D. Necsoiu and M. Popescu (1995) Optical, electrical and structure properties of AlN thin films. 1995 International Semiconductor Conference, CAS'95 Proceedings, Sinaia, Romania.
12. Raveh, A., M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen and G. Kimmel (1999) Graded Al-AlN, TiN, and TiAlN multilayers deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering. *Surface and Coating Technology*, 114, 269-277.
13. Rothmaier, M., U. Schaller, W. E. Morf and E. Pretsch (1996) Response mechanism of anion-selective electrodes based on mercury organic compounds as ionophores. *Analytica Chimica Acta*, 327, 17-28.
14. Spiegel, J. Van der, I. Laukes, P. Chan and D. Babic (1983) The extended gate chemical sensitive field effect transistor as multi species microprobe. *Sensors and Actuators B*, 4, 291-298.
15. Wang, B., Y. N. Zhao and Z. He (1997) The effects of deposition parameters on the crystallographic orientation of AlN films prepared by RF reactive sputtering. *Vacuum*, 48(5), 427-429.

收件：96.03.22 修正：96.08.08 接受：96.09.27