

氧化鋅鋁奈米柱酸鹼感測特性之研究

江榮隆^{1*} 蔡總鞠²

^{1*} 稻江科技暨管理學院行動科技學系

嘉義縣朴子市學府路二段 51 號

² 中州科技大學工程技術研究所

彰化縣員林鎮山腳路三段二巷六號

摘要

本研究是利用水熱法來成長氧化鋅摻鋁之奈米柱，首先利用濃度0.0075M的醋酸鋅(Zinc acetate)旋轉塗佈在矽基板上做不同次數的前處理。再以硝酸鋅(Zinc nitrate)與硝酸鋁(Aluminium nitrate)以及環六亞甲基四胺(Hexamethylenetetramine)，以摻雜2%的鋁分別加入去離子水中，進而調配為成長氧化鋅鋁奈米柱之反應溶液。然後將不同次數前處理的矽基板分別置入於反應溶液中4小時，並將成長反應溫度設為120°C，以形成氧化鋅鋁/矽之結構。此外，亦藉由場發射電子顯微鏡觀察奈米柱成長的尺寸大小與表面形貌，然後將氧化鋅鋁奈米柱/矽之結構備製為延伸式閘極離子感測場效電晶體之感測頭，再利用半導體參數分析儀(Keithley 4200)測量其電流電壓特性曲線及酸鹼感測趨勢。實驗結果發現，經12次前處理的奈米柱平均柱徑較細，而以6次前處理成長之氧化鋅鋁奈米柱進行電流電壓感測特性曲線之量測有較佳的酸鹼感測趨勢，線性度佳(~1)，其感測度高達73.96 mV/pH。

關鍵詞：水熱法、氧化鋅鋁、奈米柱、延伸式閘極離子感測場效電晶體、酸鹼感測

Study of pH Sensing Properties Based on the Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanorods

JUNG-LUNG CHIANG ^{1*}, SUI-CHU TSAI ²

^{1*} Department of Mobile Technology, Toko University, Chiayi County 61363, Taiwan

² Graduate School of Engineering Technology, Chung Chou University of Science and Technology, Changhua 51062, Taiwan

ABSTRACT

In this study, the growth of aluminum-doped zinc oxide nanorods by hydrothermal method. First, the pre-treatment procedures were included the 0.0075 M zinc acetate solution was spin-coated on Si substrates for different number of times. Secondary, the Si substrate was submerged horizontally in zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), diethylenetriamine (DETA), and doped the solution of aluminium nitrate, nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) at about 120 °C for 4 h. The AZO nanorods/Si sensing structure based on the extended-gate ion sensitive field-effect transistor(EGFET) was finished. Accordingly, the size and surface morphology of the Al-doped ZnO nanorods were examined by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and the current-voltage characteristics curves and pH sensing response were measured by the semiconductor parameter

analyzer (Keithley 4200). The experimental results found that the smaller diameter of AZO nanorods can be obtained at 12 times pre-treatment. In addition, the superior pH sensing response in pH 7~12 buffer solutions at 6 times pre-treatment, the pH sensitivity is 73.96mV/pH, and the pH response is very linearity (~1).

Key Words: Hydrothermal method, Al-doped ZnO, Nanorods, Extended-gate ion sensitive field-effect transistor(EGFET), pH sensing

一、前言

氧化鋅(zinc oxide, ZnO)是一種寬禁止帶且直接能隙的 II-VI族半導體材料，室溫下禁止帶寬為3.37 eV，其電子束縛能高達60 meV[1]，並且有抗氧化、耐高溫及良好的化學穩定性等優越特性，近幾年來，奈米化之氧化鋅材料(奈米線、奈米柱、奈米片狀或管狀)受到廣泛的研究，尤其是在高科技應用領域，從太陽電池、感測器、光觸媒、光電元件到表面聲波等[2-4]。

鋅在地球含量豐富，價格相對上比ITO便宜，氧化鋅本身亦無毒性，且在氫電漿中具高化學穩定及低成長溫度等特點，故氧化鋅透明導電電極近年來引起廣泛之研究[5]。未添加雜質的氧化鋅電阻率(resistivity)通常在1~100 $\Omega\cdot\text{cm}$ 之間，其導電度仍不足以作為電極，因此通常會再摻雜雜質降低電阻率，最常使用的摻雜包括鋁(Aluminum Doped Zinc Oxide, AZO)、鎵(Gallium Doped Zinc Oxide, GZO)、銦(Indium Doped Zinc Oxide, IZO)[6]等，所摻雜的雜質可取代鋅的晶格位置，提高了載子濃度；但並非所有的摻雜原子都是屬於此種置換型態，也有可能以中性原子存在晶格中或偏析在晶界及表面上，因此導致電子移動率(Mobility)下降。

而製程AZO的方法有很多，像熱蒸鍍[7]、水熱法製程[8]、化學氣相沈積(CVD)[9]等，而在本研究裡則是使用成本低、製程方法較為方便以及容易的水熱法[10]來製程AZO。

本研究以水熱法製程方法來成長AZO奈米柱，並以前處理的次數不同來觀察不同前處理次數的影響對於其表面形貌、組成成份[11]，並且用半導體參數分析儀來分析不同次數的電流電壓特性曲線及酸鹼感測之應用。

其中，離子感測場效電晶體(Ion-Sensitive Field-Effect Transistor, ISFET)係於70年代發表並迅速發展之微型化學感測器。最早係由P. Bergveld於1970年提出[12]，其結構與金屬-氧化物-半導體場效電晶體(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET)相似，其差異在於ISFET係

將MOSFET之閘極被取代為感測特性佳之氧化物或氮化物薄膜，再將此一元件置於不同離子濃度之待測液中，藉由感測膜與待測溶液中之離子形成吸附鍵結的特性，改變感測膜表面之電位變化，使其通道電流產生改變，進而檢測溶液中離子濃度。然，ISFET因尚有溫度效應、遲滯等不穩定因素存在，故Spiegel 等人於1983年提出延伸式閘極感測場效電晶體(Extended-Gate Field-Effect Transistor, EGFET)之結構[13]，此EGFET保留MOSFET之金屬閘極，並將感測區域自MOSFET之閘極分離，二者之間藉由一導體連接，故稱之為EGFET。延伸式係針對ISFET之缺點進行改良，而且感測頭之形狀選擇更具有相當高之彈性，易於封裝且具有較佳之長時間穩定性，適合於酸鹼離子[14-17]與其他離子濃度量測[18-21]。故本研究利用水熱法成長AZO奈米柱於矽基板上，以形成延伸式感測頭結構進行酸鹼感測之量測，並分析其應用於氫離子感測計之可行性進行研究與探討。

二、實驗方法

本研究係使用大小約為 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的矽晶片作為基板，基板的清潔是使用乙醇、丙酮和去離子水分別交替以超音波震盪清洗，最後並用氮氣吹乾。完成矽基板的清潔工作後，氧化鋅摻雜鋁奈米柱採用一種簡單的兩階段方式進行成長：一為旋塗醋酸鋅薄膜層於矽基板表面；另一為使用水熱法製程氧化鋅摻雜鋁奈米柱材料。

(1) 第一階段(醋酸鋅前處理)：將醋酸鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加入到乙醇，調配成0.0075 M醋酸鋅溶液，然後將調配好的醋酸鋅溶液滴在矽基板上，利用旋轉塗佈的方式，成長晶種層，旋轉時間約10秒，旋轉後將矽基板放置磁石攪拌機上烤乾，約為30秒(溫度135 $^\circ\text{C}$)用以去除多餘的水分和有機物質，整個旋轉塗佈與烤乾步驟持續重複至所需膜厚，最後將基板置於鋁製小平台(如圖1所示)，以利後續使用，而圖2則為第一階段簡易流程圖。



圖1 鋁製小平台

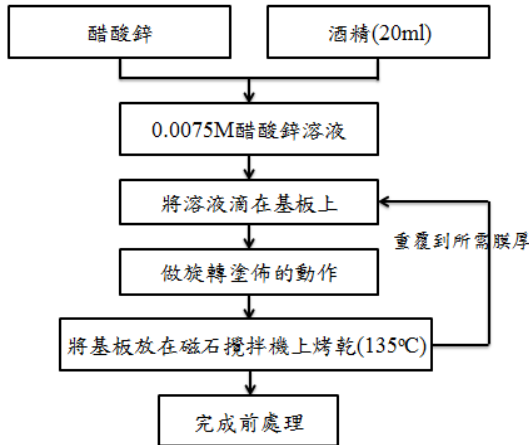


圖2 醋酸鋅前處理流程圖

(2)第二階段(氧化鋅鋁奈米柱之成長): 首先將硝酸鋅加至25 ml去離子水中, 調配成所需濃度; 其次將圖六甲基四胺加至25 ml去離子水中, 調配成所需濃度; 再將硝酸鋁加至25 ml去離子水中, 調配成所需濃度, 隨後將硝酸鋅、硝酸鋁及圖六甲基四胺溶液進行混合動作, 並設定轉速率為200rpm之磁石攪拌機進行充分混合, 隨後再將第一階段前處理過的矽基板放在鋁製平台上用雙面膠帶固定後, 再把基板朝下置入混合溶液中, 接著再將燒杯用鋁箔紙完全密封溶液, 再用膠帶將鋁箔紙外層完全密封後, 置入烤箱烘烤4小時(溫度120 °C)。上述步驟完成後, 將基板取出, 再以去離子水清洗, 最後將矽基板放於磁石攪拌機上烤乾(溫度135 °C), 即完成AZO奈米柱之成長, 圖3則為第二階段之簡易流程圖。

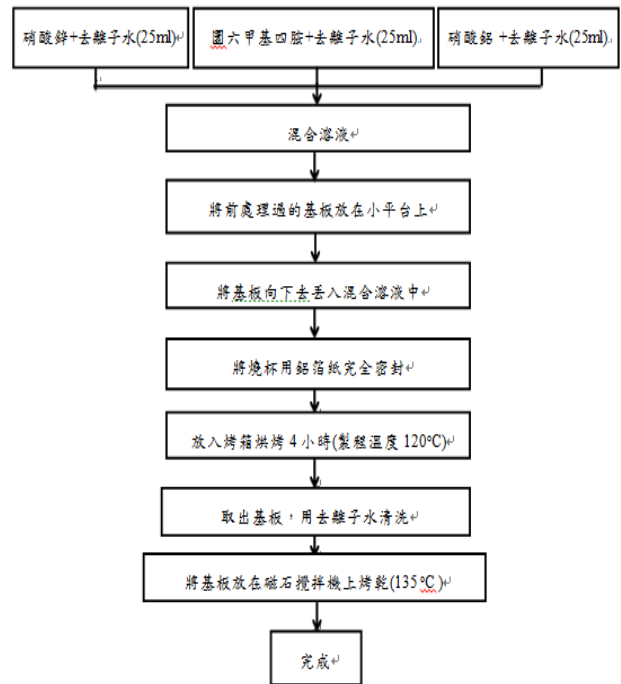


圖3 氧化鋅鋁奈米柱成長流程圖

(3)將備製完成之AZO奈米柱利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察表面形貌。此外, 亦將AZO奈米柱/矽基板感測結構作為延伸式閘極場效電晶體(EGFET)之閘極, 並進行封裝。首先剪取一段適當長度導線, 並利用銀膠將導線固定於AZO奈米柱/矽基板上, 置入烤箱以120 °C烘烤30分鐘, 待銀膠與基板完全固定後, 再利用環氧樹脂將銀膠加以固定, 再置於120 °C烤箱中烘烤30分鐘。待環氧樹脂固化後將導線穿入毛細管中進行封裝, 留下約 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 大小之感測窗口, 置於120 °C烤箱烘烤30分鐘, 使環氧樹脂完全固化。亦使元件於水溶液中進行量測時有良好防水及絕緣效果, 此即完成感測元件之封裝。

(4) 量測架構與系統之建置: 本研究係將MOSFET元件(CD4007UB)之閘極(Gate, G)以金屬導線連接至備製完成之氧化鋅鋁奈米柱/矽基板離子感測元件之感測頭, 以形成延伸式閘極感測元件之架構。如圖4所示。之後, 本研究之量測架構係利用Keithley 4200半導體參數分析儀建構電流-電壓(I-V)量測系統, 對氧化鋅鋁奈米柱之感測元件進行酸鹼離子電性分析與感測響應曲線之分析。

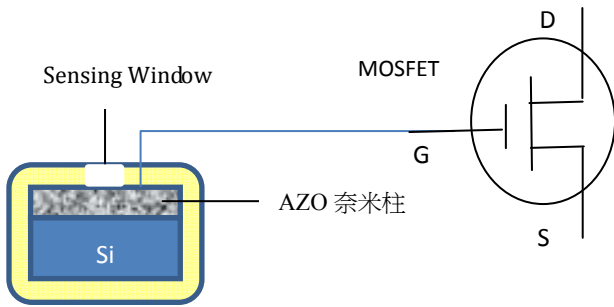


圖4 延伸式閘極感測元件之架構

三、結果與討論

(一)表面形貌分析

本研究之氧化鋅鋁奈米柱係利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM；Model：HITACHI S4800-1)進行表面形貌之分析。

實驗結果得知，由圖5至圖9，我們可以明顯發現，從SEM圖中看出前處理旋塗次數越多的則AZO奈米柱徑則會越來越小，旋塗12次之前處理步驟可獲得較佳奈米柱柱徑大小以及奈米柱之密集度係均勻分散。

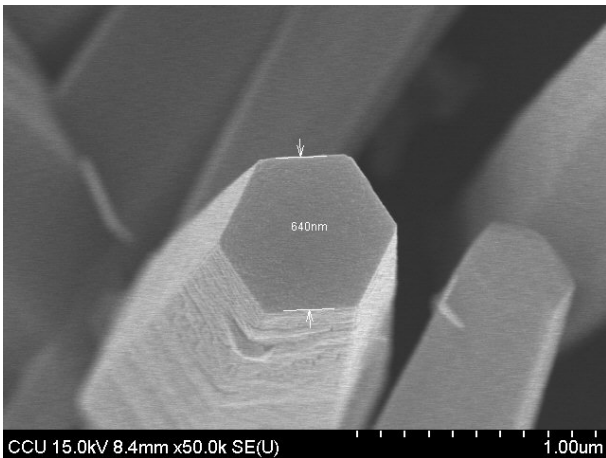


圖5 前處理旋塗1次

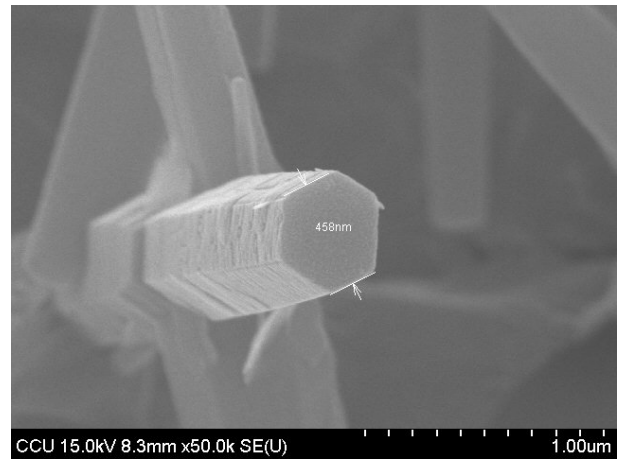


圖6 前處理旋塗3次

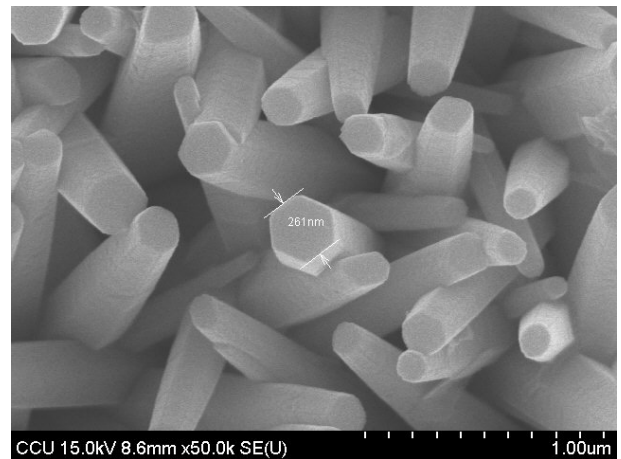


圖7 前處理旋塗6次

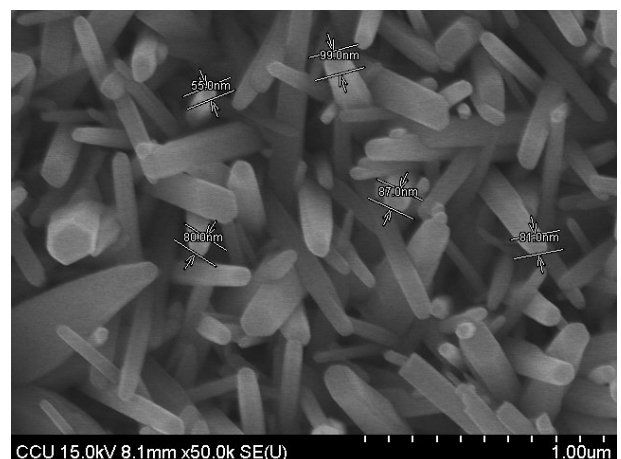


圖8 前處理旋塗9次

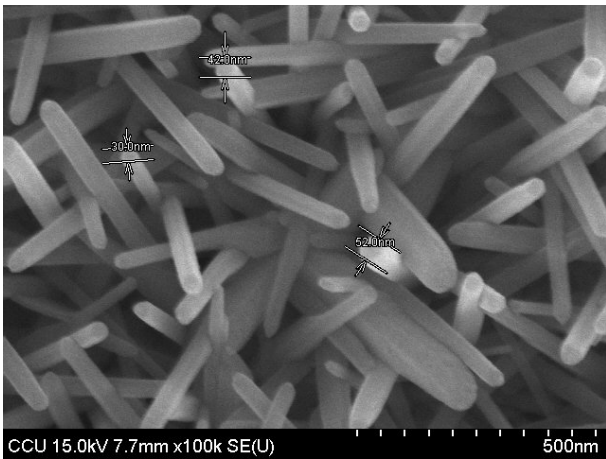


圖9. 前處理旋塗12次

(二)離子感測特性量測與分析

本研究係利用半導體參數分析儀(Keithley 4200)測量不同前處理次數的AZO奈米柱延伸式感測元件之電流電壓特性曲線及酸鹼感測趨勢。而根據參考文獻中得知氧化鋅鋁薄膜易溶於酸性水溶液中[11]，而無法於酸性溶液中呈現較佳的感測特性。然而，氧化鋅鋁薄膜則較不易溶於中性與鹼性水溶液中，且擁有較佳之感測特性。故本研究係將探討氧化鋅鋁奈米柱感測元件於pH 7 ~ pH 12緩衝溶液中之感測特性趨勢。

如圖 10 至圖 14 係氧化鋅鋁奈米柱感測元件於 pH 7 ~ pH 12 緩衝溶液中之 I_{DS} - V_{GS} 量測特性曲線，所有量測過程皆於暗箱中進行。實驗結果顯示，當 pH 值增大時，元件之起始電壓隨之增大，此為當 pH 值增大時， $[H^+]$ 之濃度減少，感測層之表面電位降低，為使半導體之表面建立反轉層 (Inversion Layer)，必須施加更大之閘極電壓，而導致起始電壓之變化，在這可以從圖中看到曲線則是會由左向右偏移。並利用繪圖軟體計算其元件於酸鹼溶液中之閘極電壓感測度及線性度，如表 1 所示。

表 1 則為不同前處理旋塗次數之 I_{DS} - V_{GS} 感測度與線性度比較表，從表中可以清楚地分析不同前處理次數的感測度與線性度，表中可以看出以前處理次數 6 次具有較佳的感測度，而線性度則為前處理 12 次為較佳，不同前處理次數的線性度則都趨近於 1。整體而言，以前處理 6 次所成長之 AZO 奈米柱具有較佳的酸鹼感測特性。

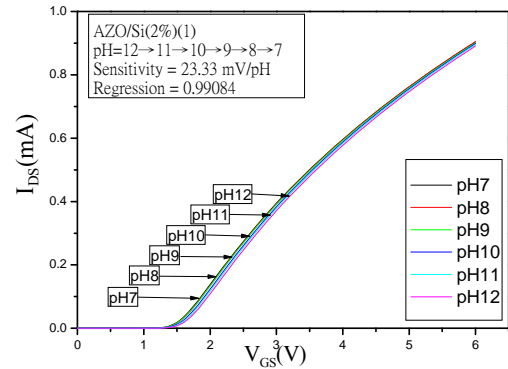


圖10. AZO/Si於pH7 ~ pH12溶液之 I_{DS} - V_{GS} 響應趨勢，前處理次數為1次

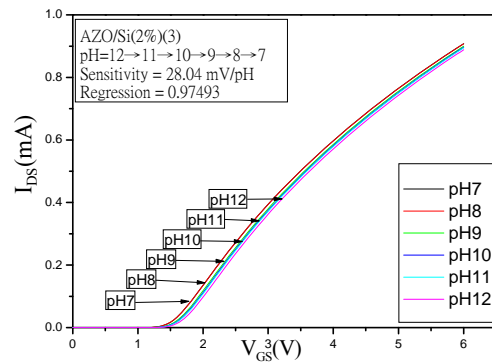


圖11. AZO/Si於pH 7 ~ pH 12溶液之 I_{DS} - V_{GS} 響應趨勢，前處理次數為3次

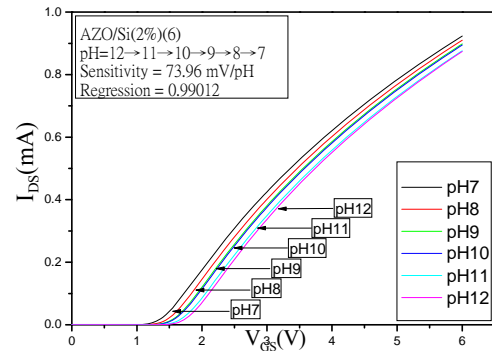


圖12. AZO/Si於pH7 ~ pH12溶液之 I_{DS} - V_{GS} 響應趨勢，前處理次數為6次

四、結論

1. 本研究之氧化鋅鋁奈米柱係利用場發射掃描式電子顯微鏡進行表面形貌之分析，從SEM照片中則可清楚分析前處理12次的AZO/Si奈米柱其柱徑較細，表面分散較為均勻。
2. 利用半導體參數分析儀量測不同前處理次數成長之AZO/Si奈米柱感測元件於pH 7 ~ pH 12緩衝溶液的感測度與線性度，實驗結果發現，前處理6次成長之AZO/Si奈米柱感測元件測量之感測特性較佳，其感測度為73.96 mV/pH，則線性度為0.99012。
3. 綜合以上參數分析，雖然前處理次數12次的奈米柱為較細，但在離子感測特性分析中之感測度與線性度則為前處理6次成長之AZO奈米柱特性較佳。若以製程成本與製程時間為考量，前處理6次則會為是最佳的酸鹼離子感測元件製程參數。

致謝

本研究感謝國科會 (NSC102-2221-E-464-006-) 與 (NSC102-2120-S-005-003)經費之支助，得以完成其相關研究成果。

參考文獻

1. Lee, Hee Kwan, Myung Sub Kim, Jae Su Yu (2011) Effect of AZO seed layer on electrochemical growth and optical properties of ZnO nanorod arrays on ITO glass, *Nanotechnology* **22**, 1-8.
2. Yumoto, H., T. Inoue, S. J. Li, T. Sako, K. Nishiyama (1999) Application of ITO films to photocatalysis. *Thin Solid Films* **345**, 38 -41.
3. Rodriguez, J. A., T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D.Fischer (2000) Reaction of NO₂ with Zn and ZnO: photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO₃, *J. Physical Chemistry B* **104**, 319-328.
4. Hara, K., T. Horiguchi, T. Kimoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa (2000) Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide

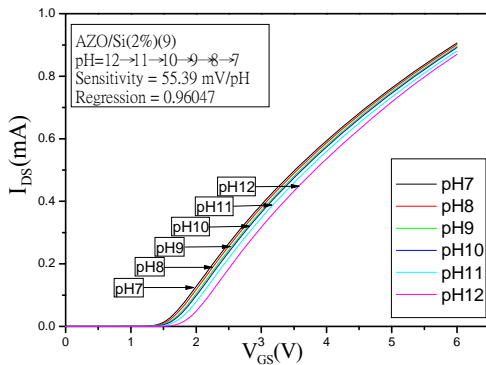


圖13. AZO/Si於pH7 ~ pH12溶液之 I_{DS} - V_{GS} 響應趨勢，前處理次數為9次

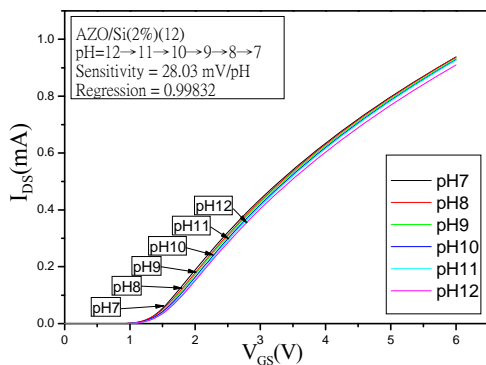


圖14. AZO/Si於pH7 ~ pH12溶液之 I_{DS} - V_{GS} 響應趨勢，前處理次數為12次

表1 不同前處理旋塗次數之 I_{DS} - V_{GS} 感測度與線性度比較表

	1次	3次	6次	9次	12次
感測度	23.33 mV/pH	28.04 mV/pH	73.96 mV/pH	55.39 mV/pH	28.03 mV/pH
線性度	0.99084	0.97493	0.99012	0.96047	0.99832

- semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **64**, 115-134.
5. Raimondi, D. L., E. Kay (1969) High resistivity transparent ZnO thin films, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 96-99.
 6. Peic, A., T. Dimopoulos, R. Resel, S. Abermann, M. Postl, E. J. W. List, H. Bruckl (2012) Effect of AZO substrates on self-Seeded electrochemical growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays and their optical properties. *J. Nanomaterials* **2012**, 457904/1-14.
 7. Huang, H., Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang (2001) Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials* **13**, 113 -116.
 8. Chen, Y., R. Yu, Q. Shi, J. Qin, F. Zheng (2007) Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters. *Materials Letter* **61**, 4438-4441.
 9. Wu, C. L., Li Chang, H. G. Chen, C. W. Lin, T. F. Chang, Y. C. Chao, J. K. Yan (2006) Growth and characterization of chemical-vapor-deposited zinc oxide nanorods. *Thin Solid Films* **498**, 137-141.
 10. Xia, Q. X., K. S. Hui, K. N. Hui, D. H. Hwang, Y. R. Cho, S. K. Lee, W. Zhou, Y. G. Son (2012) High quality p-type N-doped AZO nanorods arrays by an ammonia-assisted hydrothermal method. *Materials Letters* **78**, 180-183.
 11. 江榮隆、蔡總鞠(民101)，氧化鋅摻鋁之奈米柱特性分析，2012奈米技術與材料研討會，彰化
 12. Bergveld, P. (1970) Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering* **17**, 70-71.
 13. Van Der Spiegel, J., I. Lauks, 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.
 14. Liao, C. W., J. C. Chou, T. P. Sun, S. K. Hsiung, J. H. Hsieh (2007) Preliminary Investigations on a Glucose Biosensor Based on the Potentiometric Principle. *Sensors and Actuators B* **123**, 720-726.
 15. Guerra, Elidia Maria, Glaucio Ribeiro Silva, Marcelo Mulato (2009) Extended gate field effect transistor using V₂O₅ xerogel sensing membrane by sol-gel method. *Solid State Sciences* **11**, 456-460
 16. Liao, Y. H. and J. C. Chou (2008) Preparation and characteristics of ruthenium dioxide for pH array sensors with real-time measurement system. *Sensors and Actuators B: Chemical* **128**, 603-612.
 17. Liao, Y. H. and J. C. Chou (2009) Preparation and characteristics of the Titanium dioxide thin films used for pH electrode and procaine drug sensor by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* **114**, 542-548.
 18. Kim, D. S., J. E. Park, J. K. Shin, P. K. Kim, G. Lim and S. Shoji (2006) An extended gate FET-based biosensor integrated with a Si microfluidic channel for detection of protein complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **117**, 488-494.
 19. Chiang, J. L., C. Y. Kuo, A. L. Huang (2011) Characteristics of chlorine ion sensing devices based on different conducting oxide thin films. *Sensor Letters* **9**, 767-772.
 20. Asif, M. H., O. Nur, M. Willander and B. Danielsson (2009) Selective calcium ion detection with functional ized ZnO nanorods-extended gate MOSFET. *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 3379-3382.
 21. Singh, M., N. Verma, A. K. Garg and Niha Redhu (2008) Urea Biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **134**, 345-351.