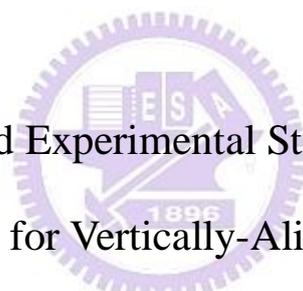


國立交通大學
顯示科技研究所

碩士論文

使用垂直矽奈米線降低熱傳導

之理論分析與實驗結果



Theoretical and Experimental Study of Reduced
Thermal Conductivities for Vertically-Aligned Silicon Nanowires.

研究生：陳亭綱

指導教授：余沛慈教授

中華民國九十八年七月

使用垂直矽奈米線降低熱傳導之理論分析與實驗結果

Theoretical and Experimental Study of Reduced
Thermal Conductivities for Vertically-Aligned Silicon Nanowires.

研究生: 陳亭綱

Student: Ting-Gang Chen

指導教授: 余沛慈 教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

國立交通大學

顯示科技研究所



Submitted to Department of Photonics & Display Institute
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Display

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

使用垂直矽奈米線降低熱傳導之理論分析與實驗結果

研究生:陳亭綱

指導教授:余沛慈

交通大學顯示科技所

摘要

我們研究矽奈米線在矽薄片上的等效熱傳導係數，做為使用矽奈米線來製作熱電元件的第一步研究。應用奈米結構降低熱傳導係數是目前的趨勢，好的熱電材料需要有良好的 Seebeck coefficient、導電率與低的熱傳導係數，當材料尺寸與聲子平均自由路徑相近時，會產生尺寸效應，造成熱傳導值的降低，使熱電優值提升。本文第一部分將簡介熱電材料原理與應用。第二部分介紹使用無電鍍自組裝溼式蝕刻來製作奈米線的方法與結果。第三部分介紹 Hot disk 熱特性量測分析儀的原理與量測結果。第四部分使用聲子輻射方程式來模擬實驗的結果。本文使用無電鍍蝕刻，在硝酸銀與氫氟酸的混合溶液下，銀粒子還原析出在矽晶片，並產生二氧化矽於銀粒子底部，隨後被氫氟酸蝕刻，將矽晶片蝕刻成矽奈米線，長度從數百奈米至上百微米。接著我們使用 Hot disk 2500，利用瞬態平面熱源法量測奈米結構的等效熱傳導係數，發現等效熱傳導係數隨著奈米線的長度增加而降低。可能的原因在於空氣的影響與奈米線本身熱傳導值的降低，我們使用聲子輻射方程式來模擬實際的結構，並討論當材料發生尺寸效應時所能達到的熱傳導降低與僅受空氣影響的熱阻串聯模型的比較。

Theoretical and Experimental Study of Reduced Thermal Conductivities for Vertically-Aligned Silicon Nanowires.

Student: Ting-Gang Chen

Advisors: Prof. Peichen Yu

Display Institute, National Chiao Tung University

Abstract

Since silicon is widely used in the integrated circuit (IC) industry, the ability to tailor the thermoelectric properties of bulk silicon using its nanostructures can enable a variety of exciting applications, such as efficient thermo-photovoltaic devices, and monolithically- integrated electronic and optoelectronic device cooling. In late 2007, scientists have reported that a single silicon nanowire (Si NW) with a diameter less than 52nm exhibits a low thermal conductivity $\sim 1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ and $ZT \sim 1$ at room temperature, suggesting the potential of using Si NWs for efficient thermoelectric energy conversion. In order to realize a practical thermoelectric device based on Si NWs, it is essential to fabricate large-area and highly-oriented Si NW arrays on silicon substrates. In this paper, we demonstrate the preparation of vertically-aligned Si NWs with diameters of tens of nanometers, heights ranging from tens of micrometers to over 100 μm , and most importantly, an area over $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Characterizations using a hot-disk slab-module system show the thermal conductivity reduced for the fabricated Si NW samples, compared to that of bulk silicon. Two-dimensional microscale heat-transfer analyses of Si NWs based on the equation of phonon radiative transfer are presented.

The high-aspect-ratio and vertically-aligned Si NW arrays were fabricated using a silver-induced wet deposition and wet chemical etching method. The surface morphology and the etching length depend on the concentration of both AgNO_3 and HF solution, the etching temperature, and etching time. The concentration of AgNO_3 affects the structure of the nanowire arrays because the porosity is determined by the density of deposited Ag particles. A Hot Disk 2500 slab-module system was then employed to measure the thermal conductivity of the fabricated NWs. During the measurement, the sensor was sandwiched between two samples, while the other side of samples was insulated by a material with a low thermal conductivity in order to reduce the heat losses to the surroundings. The thermal conductivities obtained from Si NW samples were lower than bare Si substrates for all six individual experiments. Then we use equation of phonon radiative transfer to simulate our structure. Compare to thermal resistance model, the equation of phonon radiative transfer consider size effect when the boundary is comparable to phonon mean free path.

In summary, we have successfully fabricated large-area, high-aspect-ratio Si NW arrays, and measured their thermal properties using a Hot Disk system. The Si NW samples exhibit a reduced thermal conductivity, compared to that of bulk Si, showing great potential for next-generation thermoelectric devices.

誌 謝

首先，我要感謝的是余沛慈教授，在一年半前收留我這個突然冒出來的先生。余老師的指導相當的優秀，雖然老師一開始不是很懂我的研究，但可以明顯感受到老師的聰明才智，馬上就可以進入狀況，點出問題點與要做的事，更是在心靈上給我很大的鼓勵，每次與老師談完話總是能化解心中的大石頭，而且當我們受挫時，您總是最樂觀的一位，不斷給我們信心。祝您升等很順利，生產不費力。接著我要感謝郭浩中教授與盧廷昌教授，兩位教授是我剛進交大時最想找的老師，也給了我們實驗室很多的資源與幫助。感謝半導體雷射實驗室的各位，雖然一直不太了解我的定位在哪，感謝珈犛學長在 SEM 的幫忙，您網誌的鋼琴很好聽。還有馬姐是我找教授時第一個見到的人，不知妳補電磁學時有沒有印象有個穿 Lampard 球衣的先生坐你前面。我也要感謝實驗室的各位，與你們的各種回憶對念舊的我來說很重要。這一年半我做了很多以前不會做的事情，讓我改變很多，我也親眼見證到實驗室的茁壯。閔安是我進實驗室第一眼見到的人，家華是第二個，那時老師還叫閔安回家休息，大家都帶口罩，但是兩位的熱情戰勝了陰暗的實驗室與口罩帶來的不安和昌哥的招手，我還沒決定就在春意盎然的洗手檯旁幫我架好坐位，讓我不得不加入這間實驗室。感謝家華初期給我的指導，很可惜之後沒能跟你做太陽能電池的製程，真的是太可惜了。當初要是沒有見到你，我可能也不會進到這間實驗室。華爺真是實驗室的傳奇，每投稿必得獎，祝你可以順利得過下去，藤木都可以當海綿寶寶的配音員，你也一定可以拿到博士。感謝邪惡小蔡和我一起開始做矽奈米線，還有帶給我們歡樂，以前沒有看閔安日報就整天怪怪的，您走後我就每天晚 10 分鐘才到實驗室，頓時失去動力，瓦哥在球場上簡直是移動坦克。感謝昌哥初期的指導，train 我 WB，在我失意時安慰我，我第二次走出實驗室時，昌哥就散發獨特的靈氣跟我說歡迎進入這裡，讓我感到很惶恐。還有我最喜歡的淵哥，講話超好笑，跟昌哥是絕配，和朋友講電話就像和妹講電話一樣。也感謝實驗室的老大瑞晉學長，在模擬上提供幫助，還有工作上的經驗。也要感謝勁生，感謝你讓小弟幫你買便當還有請你吃東西，因為我知道你只是面惡心善，所以很樂意，好險小的提供正確的 28 號龍鞋資訊，凹屋么鳴，謝謝你陪我一起 train 黃光，別忘了我們睡過同一張床喲，圍兜兜防禦+3 氣勢-10。另外感謝學弟妹們，因為我的研究的關係，沒能幫你們甚麼，我真的很難過。感謝彥群，在我肚子痛時只有你出來找我，我在資工系館痛苦的睡覺時彷彿夢到妳穿著婚紗手捧著花在找我，然後就吐了，肚子也好了，所以我認定最疼我的人就是你了，以後我拜拜時會想你的。感謝奈米邱以前陪我玩。也感謝同是巨蟹座的正宇，帥氣的外表與溫柔的個性，這麼不搭的男人哪裡找呀…。當然也要感謝敏翔，你和正宇最讓我有當學長的感覺，和你一起出國的回憶，偶而想起來令我很懷念，哈哈，走在那令人又愛又怕的舊金山街頭，一起像校犬一樣看哪裡可以吃吃，在 Alamo square 你就像膽小狗英雄一樣發抖，還好最後一天有聯絡親人帶你去玩，有個完美的結束。感謝邪惡小孟，果然有妳在旁邊論文寫得比較快。還有感謝紹群，和你一起很輕鬆自在，不過你害我只拍到彩虹屁股。感謝展宏的車載我們去玩。另外感謝潘犀靈教授還有榮華、明吉學長研究上的指導。某天的午夜，我要來實驗室時，半路被野狗釘上，被吼又被追著走，沒想到到了校門口時，校犬們合力把野狗吼回去，讓我第一次有身為交大一份子的感覺。另外也要祝新來的學弟妹能夠順利。我沒什麼野心，如果留下來念博士是單純的因為喜歡你們。

目 錄

摘要(中文).....	i
摘要(英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 序論及實驗動機.....	1
1-1 熱電材料的原理、發展與應用.....	1
1-2 研究動機-矽奈米結構.....	5
第二章 製作大面積矽奈米線.....	12
2-1 利用硝酸銀與氫氟酸無電鍍蝕刻原理.....	12
2-2 矽奈米線製作過程.....	13
2-3 實驗結果.....	15
第三章 Hot-disk 量測熱傳導.....	31
3-1 Hot-disk 量測簡介與原理.....	31
3-2 Hot-disk 量測的條件.....	36
3-3 Hot-disk 量測步驟與結果.....	37
第四章 聲子輻射模擬.....	42
4-1 理論分析.....	42
4-2 數值方法.....	44
4-3 模擬結果.....	44
4-3-1 二微薄膜.....	44
4-3-2 二維奈米孔洞結構.....	45
4-3-3 二維奈米線薄片.....	45

第五章 總結與未來展望.....57

參考文獻.....58



圖 目 錄

圖 1-1.	Seebeck coefficient 定義為單位溫差產生的電壓差	8
圖 1-2.	Seebeck effect 示意圖	8
圖 1-3.	Peltier effect 示意圖	9
圖 1-4.	熱電致冷器	9
圖 1-5.	熱傳導係數物理意義	10
圖 1-6.	300K 下 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 的各種熱電特性與參雜濃度的關係	10
圖 1-7.	目前熱電材料 ZT 值對溫度的關係	11
圖 1-8.	尺寸效應示意圖	11
圖 2-1.	電化學電子能階比較圖	17
圖 2-2.	無電鍍蝕刻示意圖	17
圖 2-3.	無電鍍蝕刻製作流程	18
圖 2-4.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 30 秒的傾斜 45 度 SEM 圖	18
圖 2-5.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 30 秒的剖面 SEM 圖	19
圖 2-6.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 60 秒的傾斜 45 度 SEM 圖	19
圖 2-7.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 60 秒的剖面 SEM 圖	20
圖 2-8.	無電鍍蝕刻頂部為殘留樹枝狀的銀	20
圖 2-9.	無電鍍蝕刻底部有殘留的銀顆粒	21
圖 2-10.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖	21
圖 2-11.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖	22
圖 2-12.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖	22
圖 2-13.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖	23
圖 2-14.	濃度 5M 的氫氟酸與 0.04M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖	23
圖 2-15.	製作出的 3cm × 3cm 試片	24
圖 2-16.	製作出四分之一六吋晶片試片	24

圖 2-17.	30 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖	25
圖 2-18.	30 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	25
圖 2-19.	80 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖	26
圖 2-20.	80 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	26
圖 2-21.	140 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖	27
圖 2-22.	140 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	27
圖 2-23.	220 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖	28
圖 2-24.	220 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	28
圖 2-25.	310 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	29
圖 2-26.	310 μm 奈米線的剖面 SEM 圖	29
圖 2-27.	使用 p-type (111)的晶片所蝕刻出的傾斜奈米線，圖為剖面 SEM	30
圖 2-28.	使用膠帶檔住蝕刻	30
圖 2-29.	使用光阻可以有效阻擋蝕刻，僅有部分側向蝕刻	31
圖 3-1.	Laser Flash 架構圖	39
圖 3-2.	Hot Disk 探頭	39
圖 3-3.	虛擬熱源示意圖	40
圖 3-4.	Hot Disk 儀器架構圖	40
圖 3-5.	Hot Disk Slab	41
圖 4-1.	聲子傳輸座標系統	47
圖 4-2.	二維薄膜聲子方向示意圖	48
圖 4-3.	$Kn=0.1$ 二維薄膜溫度分布	49
圖 4-4.	$Kn=1$ 二維薄膜溫度分布	49
圖 4-5.	$Kn=10$ 二維薄膜溫度分布	49
圖 4-6.	二維薄膜有效熱傳導係數與塊材比值與紐森數作圖	50
圖 4-7.	二維奈米孔洞聲子方向示意圖	50
圖 4-8.	二維奈米孔洞溫度分布 $Kn=0.1$ ，(a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$	51

圖 4-9.	二維奈米孔洞溫度分布 $Kn=1$, (a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$	52
圖 4-10.	二維奈米孔洞溫度分布 $Kn=10$, (a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$...	53
圖 4-11.	不同 Kn 等效熱傳導係數與塊材熱傳導係數的比值對孔洞大小作圖.....	54
圖 4-12.	二維奈米線薄片邊界鏡面反射幾何結構示意圖.....	54
圖 4-13.	模擬與實驗結果.....	55



表 目 錄

表 3-1. Hot Disk 量測結果.....	41
表 4-1. 熱載子的基本性質.....	47
表 4-2. 權重函數與方向餘弦.....	48



第一章 序論及實驗動機

現階段我國能源政策以「能源安全」為核心目標，理念為「永續」、「穩定」、「效率」及「潔淨」。二十一世紀，能源耗竭嚴重，全球約 80%的能源來自傳統石油、煤礦和天然氣，價格的持續上升無法減緩需求。日本的能源組織經過計算，估計依照現在的消耗量，在 68 年之內，世界的石油藏量，就會完全消耗殆盡。而且燃燒這些石油和煤礦的人造二氧化碳，是造成全球暖化的主因，目前全球的溫度變化與二氧化碳含量是同步上升的，大氣和海洋溫度的上升，使得冰山融化造成了海平面上升，淹沒了低海拔的地區，影響到動物的生存空間。溫度升高也使水氣蒸發變快，造成極端的天氣型態。冬季溫度提高造成熱帶地區的傳染病往高緯度地區傳播，也造成低緯度地區缺水嚴重，沙漠化增快。

能源與環境議題是目前全球最重要的議題，替代能源與新的能源轉換科技是不可或缺的。替代能源相對於化石燃料，一般是指非傳統，對環境影響較少的能源。如熱能、生質能、太陽能、風力、潮汐等等。其中熱能與太陽能以及兩者的結合相當重要，兩者的來源都是直接來自太陽輻射。太陽能發電已有相當程度的發展，包含矽太陽能電池、三五族太陽能電池、薄膜太陽能電池、有機太陽能電池、串接式太陽能電池、集光型太陽能電池，可以應用在多種情況及需求。熱電在近年來又逐漸受到重視，因為它可以直接的將熱能轉為電能，而且沒有移動的單位如馬達，較為輕巧且安靜，材料對環境是無污染的。更大的優點在於它們可靠且結構簡單及穩定。由於效率不高，從前被用於太空科技，如利用輻射熱的熱電轉換供應太空船電力，操作超過 20 年，說明了熱電材料極具穩定性。

1-1 熱電材料的原理、發展與應用

熱電材料的發展可追溯到十九世紀，在 1892 年，德國科學家 Seebeck 發現當一個封閉線圈的兩種材料有溫度梯度時，會使指南針偏轉，原因在於線圈產生電流而有磁場。這種因溫差而產生電流的現象被稱為熱電(Thermoelectric)。[1]

熱電現象，物理的解釋為，移動電荷載子如電子電洞，在熱的一端比起冷的一端擁

有比較多的熱能，造成向冷端的靜擴散。而累積的電荷會造成與靜擴散相反的電場，用來平衡擴散的電荷。其電位與溫度梯度有關，此電位被稱為 Seebeck Voltage，而單位溫度梯度產生的 Seebeck Voltage 被稱為 Seebeck coefficient，又稱為 Thermopower。如圖 1-1 所示。

$$S = -V/\Delta T \text{ (V/K)} \quad (1-1)$$

S 為 Seebeck coefficient、V 為 voltage、 ΔT 為溫差，負號是由於加熱的那端電壓較低。此現象為如果接一個負載，則可以產生電流輸出，此即為將熱能轉換成電能。此為 Seebeck effect。如圖 1-2 所示。

熱電材料亦可應用於熱幫浦，提供熱或用來冷卻，方法是外接的一個電流 I 通過熱電元件，此電流會使 n-type 的主要載子電子以及 p-type 的主要載子電洞攜帶熱流量，定義為單位時間的能量 dQ/dT ，會等於電流乘上 Π ，

$$dQ/dT = \Pi \times I \quad (1-2)$$

其中 Π 為 Peltier coefficient，電子和電洞離開的那端會被冷卻，而另一端則會升溫。此現象由法國科學家 Peltier 在 1834 年發現，稱為 Peltier effect，如圖 1-3 所示，可用來做以電控制熱的儀器[2]，如果材料挑選的好，可以達到 50 度的溫度調控範圍。一般熱電致冷器為 n-type 與 p-type 串聯，如圖 1-4 所示。

熱電材料可以用 ZT(Thermal figure of merit)來評斷其好壞，定義為

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (1-3)$$

其中 S 為 Seebeck coefficient、 σ 為導電率、k 為熱傳導係數、T 為環境溫度。由於熱電材料在熱生電或電生熱的兩種操作下都需要有電流，因此好的導電率是有利的。並且我們希望單位溫差能產生的電壓差大一點，所以高的 Seebeck coefficient 也是好的。另外我們希望材料能維持溫差，所以低的熱傳導係數是必要的。熱傳導係數(Thermal conductivity)單位為 $W/m \cdot k$ ，W 為瓦特、m 為公尺、k 為絕對溫度。

$$k = \frac{\Delta Q}{A \Delta t} \frac{x}{\Delta T} \quad (1-4)$$

熱傳導可視為熱流量(單位面積、單位時間)除以溫度梯度($x/\Delta T$)，如圖 1-5 所示。

做為熱電元件，ZT 值越高越好，然而自然界很少存在這樣的材料，ZT 值的每個參數都不是完全獨立而是會互相影響的，金屬擁有高的導電率卻也有高的熱傳導係數，玻璃則是相反，擁有低的熱傳導係數卻也有低的導電係數。我們需要的材料是 Phonon glass, electron crystal [3]。要同時優化所有的參數是一件困難的事，如果發現材料的導電率太低，我們會想要增加載子濃度，然而增加載子濃度雖然能提高導電率，卻會降低 Seebeck coefficient，也會增加電子對熱傳導係數的貢獻。對一個特性的改變會影響到另一個特性的改變，因此需要找到一個平衡點讓 ZT 值達到最大。圖 1-6 為參雜濃度對 ZT、S、 σ 與 k 的影響[4]。

一般冷卻系統效率可用 coefficient of performance(COP)表示，為冷卻的量除以供應的瓦數，最高的值稱為卡諾效率(Carnot efficiency)。其值為

$$T_c / (T_h - T_c) \quad (1-5)$$

實際的儀器效率用卡諾效率的百分比表示，熱電元件的效率約為 10% 的卡諾效率，廚房的冰箱約有 30% 的卡諾效率，而大型冷氣約有 90% 的卡諾效率，可說是與體積成正比。目前室溫下的熱電材料 ZT 值約為 1，自 1950 年來只有不到 2 倍的成長，ZT=1 的熱電冷卻效率約為 10% 的卡諾效率，無窮大的 ZT 可達到 100% 的卡諾效率，而 ZT=4 則可以有接近傳統壓縮式冷氣的 30% 卡諾效率。

經過實驗發現，混合型的半導體塊材材料(Alloy)配上高的載子濃度，擁有較高的效率。較高的載子濃度擁有較好的導電性，其電性也可以由載子濃度來調控。聲子，是晶格振動的量子化，用來傳遞熱量，而 Alloy 可以降低聲子的傳遞，以降低晶格熱傳導(lattice thermal conductivity)。另外晶格熱傳導也可藉由較重速度慢的元素來降低，例如:Bi、Te、Pb，一般常見的熱電材料如室溫下的 Bi_2Te_3 、以及合金 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ，這是被廣為使用的熱電致冷氣的主要材料，溫度低於 450 度。中等溫度下的 PbTe 以及合金 PbTe-PbSe，這是熱電產生器的主要材料，最佳操作溫度約 1000 度，還有高溫下的合金 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ ，約操作在 1300 度。 Bi_2Te_3 為主要的熱電材料，為共價鍵結的五原子網狀結構，層跟層之間為微弱的凡德瓦力。圖 1-7 為近年的熱電 ZT 值對溫度的關係。

目前對熱電材料的研究分為兩種，第一種是尋找和創造新的熱電材料，例如混合材

料製造複雜的晶體結構，達到降低熱傳導係數的目的。另外一種研究是使用現有的熱電塊材材料，以奈米結構的形式降低其熱傳導，使其達到比塊材還低的熱傳導。在 1993 年，理論上發現較低尺度的結構可以增加材料的導電性[5]。另外晶格熱傳導係數在奈米結構下也有所下降，如 2D 的超晶格結構、1D 的奈米線結構、0D 的量子點結構[6][7]。隨後高 ZT 值的薄膜超晶格結構與量子點超晶格被提出，以及矽奈米線做為熱電材料 [8][9]。

Nanocomposite 原始是指奈米顆粒嵌入一個主材料上或是異質幾何結構的兩種不同物質奈米顆粒的混合物[10]。對異質幾何結構來說，如果材料一樣，則其 nano-composite 就是一種擁有 nanometer 大小 grain 的材料。 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 的 grain size 只有 10-20nm，因為這樣的奈米結構比聲子的平均自由路徑還小，但比電子和電洞的平均自由路徑還大，聲子比電子電洞有較強烈的界面散射，所以整體的 ZT 值有所提升。當今的 nano-composite 材料有 n-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 和 p-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ ，還有 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 。在製造 nano-composite 遇到的困難就是如何使用塊材的製程製作奈米結構，以及不同製程對其材料 ZT 值為何有不同的影響。最後的挑戰是如何將 nanocomposite 熱電材料製成熱電元件，如果奈米結構在製程與操作下會分解，則其熱電特性會回到塊材的熱電特性。製作熱力學穩定的奈米結構相當困難，因為奈米結構形式不是穩定的狀態，界面的擴散常導致 nanocomposite 的變化。例如 PbTe 在高溫下其 nano-sized grain 會分解，無法長時間操作在高溫之下。儘管如此，科學家還是成功利用塊材製程製造出穩定的奈米結構，而且有較好的熱電特性。其中一種方式是利用 ball milling，首先將 Bi 和 Te 或 Si 和 Ge 使用 ball milling 機器製成奈米顆粒，接著用熱壓法在適當的溫度與壓力下，可以製作出有 nano-sized grain 的固態材料。此法已成功使用在 n-type 和 p-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 以及 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ，而且製作方式簡單且便宜。[11]

雖然 nanocomposite 可以成功被製作且擁有比塊材還低的熱傳導係數，但要更進一步發展，仍需要掌握控制設計的能力，需要能夠預測奈米結構的影響，還有基本的載子傳輸理論。在製作奈米材料之前，科學家研究合金可以比塊材擁有更低的熱傳導係數，而此熱傳導係數維持了近 50 年，直到奈米結構的出現，使熱傳導係數更進一步的降低

[12]。科學家指出，聲子是有頻譜分佈的物質，不同波長的聲子分別貢獻到全部的熱傳導係數。合金的材料會使得短波長的聲子因雜質原子而散射，而對中長波段的聲子影響較低，可以繼續傳熱，而對矽塊材來說，中長波段的聲子用來傳遞大部分的熱。而奈米結構的界面則可使中長波段的聲子散射，所以能夠有比合金更低的熱傳導係數。[13]

熱電材料的應用很廣泛，除了提供太空船的電力，由於它較傳統壓縮式的冷卻系統輕巧安靜，不需有害環境的冷媒，所以攜帶式熱電冰箱相當受到商業上的使用。另外由於熱電的溫度控制較傳統的溫控系統精確，精確度可以達到 0.1 度，所以也被使用在實驗儀器如控制半導體雷射的溫度，以及冷卻光檢測器。由於熱電元件體積小，也可用於電子元件如 CMOS 的冷卻，因為如果遵循 Moore's Law，則傳統的風扇將不夠冷卻功率密度越來越大的電子元件，然而，熱電元件可以達到 0 度以下的冷卻，很適合用來冷卻電子元件。另外利用熱生電也漸漸受到重視，像是輻射熱、水力熱、偏遠地區使用木材燃燒的熱、還有汽車工業使用廢氣的熱來充電。甚至還有利用體熱來發電的熱電手錶如 Seiko Thermic TM wristwatch。[14]

目前為止，商業上熱電科技在冷卻、熱電冰箱和太空船供電方面取得了成功，在 2006 年，熱電模組約銷售 2 億美金，一般消費產品占 35%，電信業占 16%，汽車業占 14%，實驗上，生醫產業占 12%，半導體業占 8%，防禦和太空科技占 6%。[15]

1-2 研究動機-矽奈米結構

ZT=1 的熱電材料約維持了 50 年，直到最近才有許多技術使 $ZT > 1$ 的材料產生，大都是靠著奈米製程科技的發展，例如：超晶格(superlattices)、量子點(quantum dots)、奈米線(nanowires)以及奈米合成物(nanocomposites)。圖 1-7 為近年的熱電 ZT 值對溫度的關係。藉由奈米尺度的效應，從大規模商業化生產的角度來看，這些方法卻不切實際，因為他們是靠著原子等級的沉積，如原子束磊晶，速度較慢價格也昂貴。真正具有商業化潛力的是奈米化的塊材熱電材料，它可以使用一般的塊材製程以及塊材的組裝方式。目前為止，也只有奈米的塊材有足夠的產能來做熱電元件。例如 multi-quantum well 很薄，有機會用在電子晶片上，但如果做為家用冰箱的熱電系統，則需要 millimeter

的厚度，因此高效率的塊材熱電材料是研究的重點。幸運地，超晶格結構下的聲子模型告訴科學家奈米結構最大的好處為降低熱傳導係數，並且不需要原子級完美的排列或是確切的幾何結構，需要的是高密度的界面(interface)，幾何結構並不那麼重要。這個想法使得奈米混合物(nanocomposite)受到重視，他保留了高密度的界面，而沒有特定的幾何結構，大幅度的簡化其製程，並且可大量生產。

2003年，科學家發現矽奈米線在直徑小於聲子平均路徑時，其熱傳導值會大幅降低，室溫下，使用VLS方式成長的直徑115nm矽奈米線熱傳導係數約為42W/mk，而使用無電極蝕刻成長的直徑115nm矽奈米線熱傳導係數小於10W/mk[16]。2008年，更進一步量測矽奈米線的ZT值，發現其ZT在室溫之下可接近1[8][9]。

欲提昇熱電材料ZT值的方式一般有兩種，一為提高其功率因子(power factor = $S^2\sigma$)，或降低其熱傳導係數(k)。影響功率因子的物理機制包括散射參數(scattering parameter)，態密度(the density of states)，載子移動度(mobility)及費米能階(the position of the Fermi level)等四項。前面三項一般被認為是材料的本質性質(intrinsic properties)，只能藉由長更好更純的樣品來改進，而實驗上能控制功率因子的物理量即藉由改變摻雜濃度(doping concentration)來調整Fermi level以達到最大的 $S^2\sigma$ 值。

如果不考慮電子對熱傳導的貢獻，則晶體中的熱傳導主要依靠聲子來完成。在沒有溫度梯度時，各種聲子在各方向上作無規運動。存在溫度梯度時，由聲子把能量從高溫端傳遞到低溫端，能流密度 $Q \neq 0$ 。聲子不是暢通無阻地由高溫端行進到低溫端，在通過樣品的擴散過程中遭到頻繁地碰撞。通常把聲子的前後兩次碰撞間走過的平均距離 Λ 稱為聲子的平均自由程。

固體材料熱傳導係數(k)包括了晶格熱傳導係數(k_L)及電子熱傳導係數(k_e)，即 $k = k_L + k_e$ 。熱電材料之熱傳導大部份是藉由聲子(phonons)來傳導。晶格熱傳導係數(k_L)正比於樣品定容比熱(C_V)，聲速(sound velocity)及平均自由徑(mean free path)等三個物理量。同樣前二個物理量為是材料的本質無法改變，而平均自由徑則隨材料中雜質(impurities)或缺陷(defects)或晶界(grain boundaries)的多寡而改變。奈米結構的塊材之特徵在於具有奈米層級或具有部份奈米層級的微結構，當晶粒大小減小到奈米尺寸時就會

產生新的界面，此界面上的局部原子排列為短程有序，有異於一般均質晶體的長程有序狀態或是玻璃物質的無序狀態，因此材料的性質不再僅僅由晶格上原子間的作用來決定，而必須考慮界面的貢獻。平均自由路程 Λ 與溫度 T 的關係決定於在晶體中發生的碰撞（散射）過程，如聲子之間的散射、聲子受晶體中的點缺陷（雜質、空位等）的散射、聲子受樣品邊界的散射，其中當聲子的平均自由程與樣品的尺寸可以比擬時，會增加邊界散射，造成熱傳導的改變，這就是尺寸效應(size effect)。圖 1-8 為尺寸效應示意圖，當材料尺寸小於平均自由路徑，邊界將會較大得影響聲子散射。

矽是地表含量第四多的元素，成本便宜，其也是工業界最常用的半導體材料，其製程技術相當成熟。在金屬中，自由電子是主要的熱載子，而在半導體裡，自由電子數目小於金屬，主要的熱載子為聲子。而電子的平均自由路徑只有幾個 nm，因此想要靠著尺寸效應降低熱傳導值，應選擇半導體材料，而半導體材料也可藉由參雜，而決定多數載子。

太陽光照射到地球表面時，除了可見光波段的光能，在遠紅外光波段，因為光子能量較小，通常會被吸收轉成由聲子(phonon)所主宰的熱能，這部份的能量往往只能散失掉，又因為溫度對於太陽能電池的轉換效率有很顯著的影響，因此在集光型太陽能電池則更是需要去進行散熱的設計，造成額外能量的損失，倘若我們能發展一種新型熱電元件，將熱能轉換成電能，即可避免原先熱能對電池轉換效率的影響，也能更進一步提升整個太陽能光電模組的轉換效率。

由於矽的各項優點以及可與 CMOS、Solar cells 等等材料結合，所以研究奈米結構的矽薄片為本論文的主要動機，本論文主要探討矽奈米結構對熱傳導係數的影響。

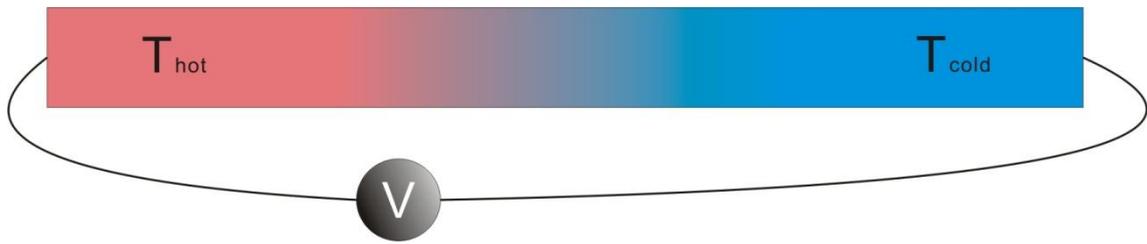


圖 1-1. Seebeck coefficient 定義為單位溫差產生的電壓差。

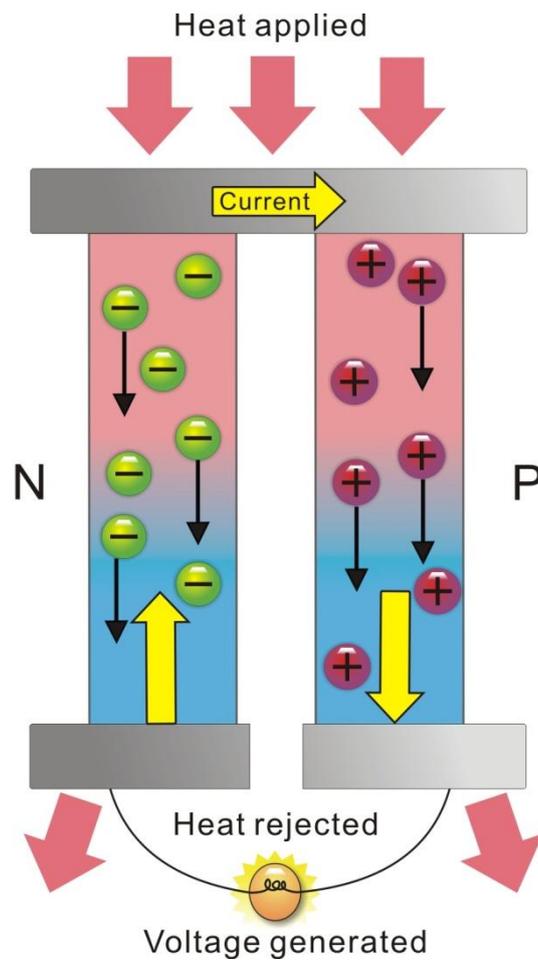


圖 1-2. Seebeck effect 示意圖。

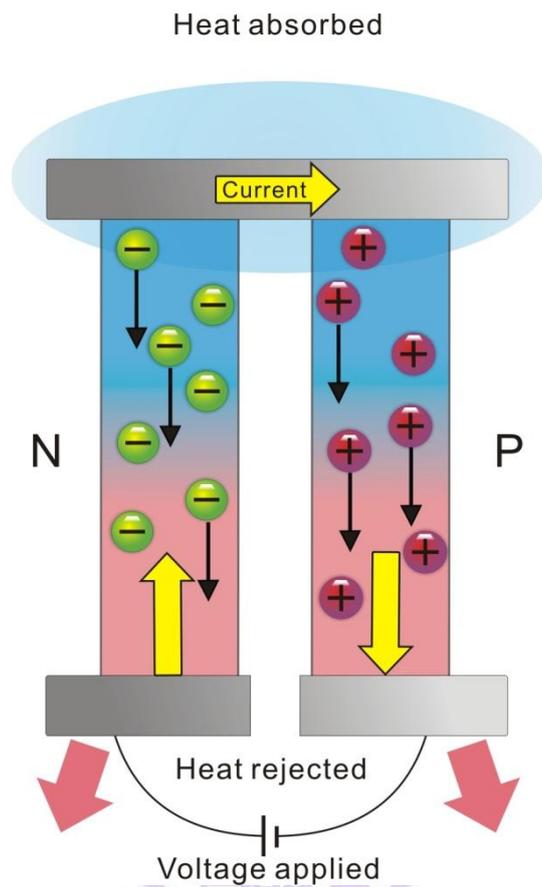
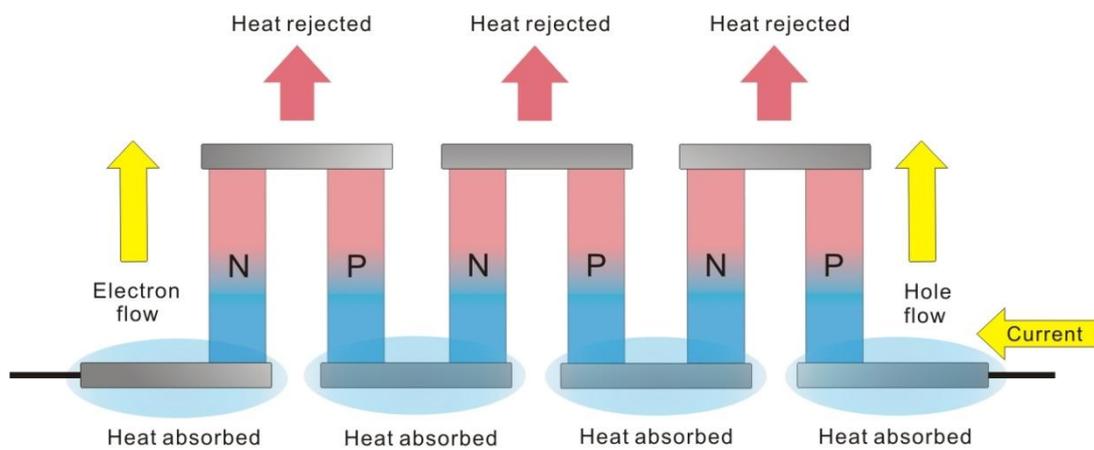


圖 1-3. Peltier effect 示意圖。



Multi-couple thermoelectric cooler

圖 1-4. 熱電致冷器，下端材料吸熱，溫度降低。

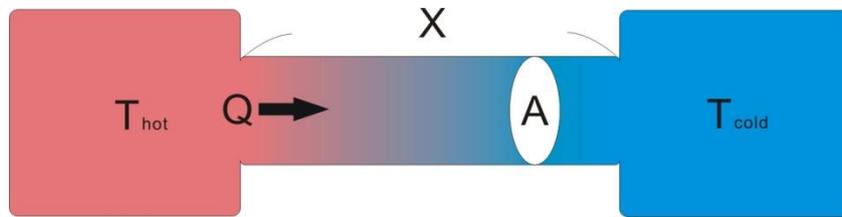


圖 1-5. 熱傳導係數物理意義。

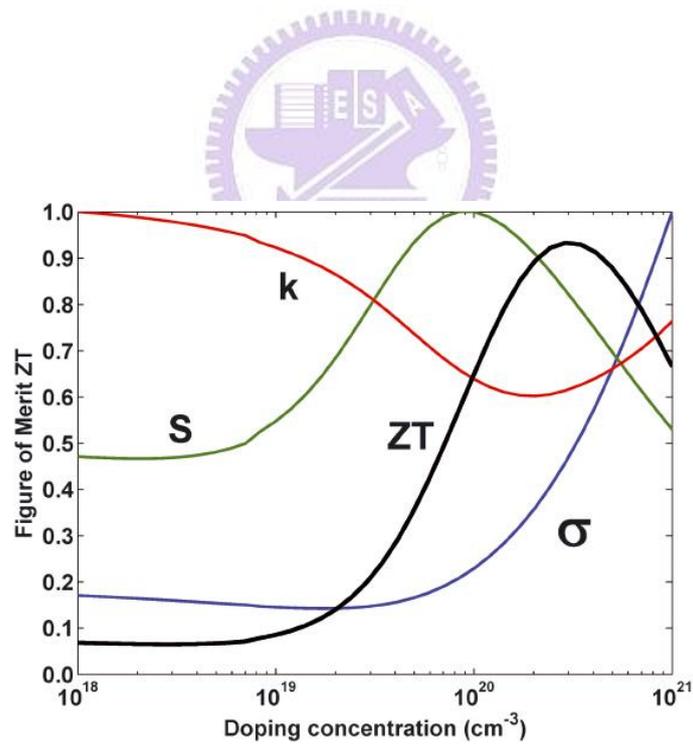


圖1-6. 300K下 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 的各種熱電特性與參雜濃度的關係[4]。

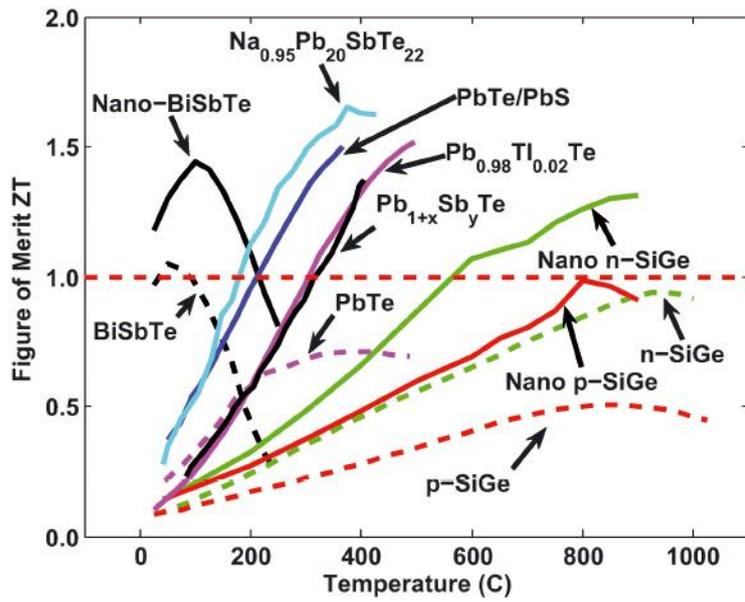
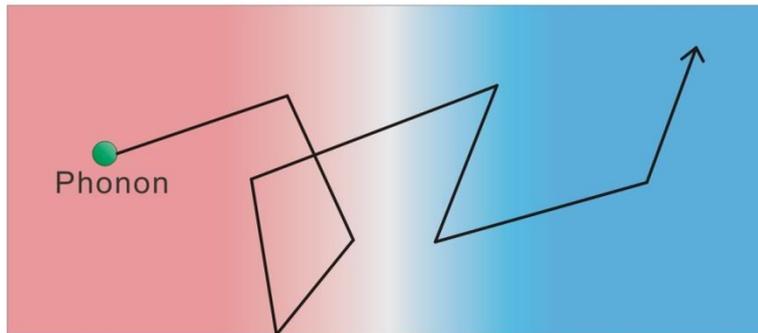


圖 1-7. 目前熱電材料 ZT 值對溫度的關係，
虛線為塊材的 ZT，實線為目前提出的 ZT 值[4]。



Nanowire



圖 1-8. 尺寸效應示意圖。

第二章 製作大面積矽奈米線

2-1 利用硝酸銀與氫氟酸無電鍍蝕刻原理

本文使用一種 2002 年發表的無電鍍蝕刻方法(electroless etching)來蝕刻矽晶片 [17]。此法是使用氧化還原將金屬沉積在矽晶片做為催化劑，並產生二氧化矽，接著被酸蝕刻，使得有金屬的地方慢慢被蝕刻，與沒被蝕刻的區域形成孔洞奈米結構。可用的金屬如 Ag、Pt、Au、等等[18]。

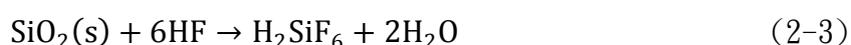
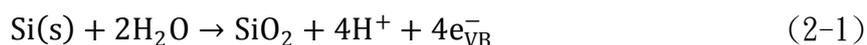
氧化的定義為物質與氧結合的反應，為失去電子的反應。還原的定義為從氧化物中移去氧的反應，為獲得電子的反應。氧化劑(oxidant)為一種藉自身獲得電子來協助他物進行氧化的物質，還原劑(reductant)則為一種能藉自身失去電子使得他物被還原的物質。將物質失去電子的趨勢或物質獲得電子的趨勢稱為電位，前者為氧化電位，後者為還原電位。由於氧化還原必同時發生，所以無法測出單一半電池的電位，只能測其相對電位，測量標準為溫度攝氏 25 度，離子濃度 1M，氣體為 1 atm，固液體為攝氏 25 度下最穩定態之純物質做為參考標準，並選擇氫的還原電位為 0V，還原電位大於 0V 表示獲得電子的趨勢大於 H^+ ，還原電位小於 0V 表示獲得電子的趨勢小於 H^+ 。

在沒有催化劑的情形之下，Si 晶片在氫氟酸與雙氧水下的蝕刻速度很低，但如果 有金屬做為催化劑，則可以大幅提升蝕刻速度。由於銀的還原電位(Ag^+/Ag^0 , +0.8V)小於 白金(Pt^{2+}/Pt^0 , +1.19V)以及黃金(Au^{3+}/Au^0 , +1.50V)[19][20]，在酸下氧化速度較快，因此我們選擇銀做為催化金屬。圖 2-1 為矽的能階與五種物質系統還原電位的比較圖。

使用無電鍍蝕刻方法的好處在於方便以及低成本。一般 VLS(vapor-liquid-solid)，需要高溫爐管以及有毒氣體，且成本昂貴，其矽奈米線是成長在晶片上。而無電鍍蝕刻則是蝕刻矽晶片形成矽奈米線，他是屬於溼式蝕刻的方法，不需使用昂貴的機台或使用有毒氣體，製作過程相當方便。

此實驗以硝酸銀 ($AgNO_3$) 及氫氟酸 (HF) 混合液，蝕刻矽晶片生成矽晶奈米線。以無電鍍的方式使用硝酸銀和氫氟酸溶液沉積銀粒子在矽晶片上，是基於取代直流電的反應(galvanic displacement reaction)，在矽晶片表面上同時發生兩種反應。一個為金屬從溶液還原析出的陰極反應(cathodic reaction)，另一個為矽原子被氧化的陽極

反應(anodic reaction)，電子在矽表面轉移。在硝酸銀及氫氟酸混合液的系統中， Ag^+/Ag 的能階低於矽的價電帶邊緣，銀離子的還原不受少數載子濃度的影響。將矽晶片放入氫氟酸與銀離子的溶液，兩種化學反應同時在矽表面發生。陽極反應為矽表面被氧化(2-1式)，並提供電子給銀離子還原析出，此為陰極反應(2-2式)，氧化的矽則被氫氟酸蝕刻(2-3式)。其中矽的氧化和蝕刻會發生在銀粒子的下面。



反應一開始時，在矽晶片表面附近的銀離子會從矽的價電帶捕捉電子，並且以銀金屬成核的奈米等級大小沉積在矽晶片表面。銀離子與矽的電子交換較傾向發生在一些缺陷。這些附著在矽表面的銀比較帶負電(electronegative)，會強烈吸引矽的電子，使得銀更帶負電，並催化銀離子的還原以及矽的氧化。隨後更多的銀離子從沉積的銀獲得電子而非從矽，並沉積在銀的附近，使得沉積的銀越來越多，形成樹枝狀。同時，在銀底下的矽釋放出許多電子提供銀還原，使得在銀下的矽被氧化，形成氧化矽。這些氧化矽會被氫氟酸蝕刻，而銀粒子會沉入矽晶片，形成奈米孔洞結構。這些沉入的銀大部分被限制只能往下而不能側向蝕刻。圖 2-2 為示意圖。

影響蝕刻的因子包含硝酸銀和氫氟酸的濃度和量，以及反應溫度、蝕刻時間等等，硝酸銀的濃度越大，則銀離子還原的銀越多，所以蝕刻後的孔洞密度越大，而硝酸銀和氫氟酸的濃度越大，蝕刻的速率也越大，過量的濃度會使蝕刻出來的奈米結構為較大的孔洞，沒辦法形成奈米線，而濃度太小也有可能使銀沉入矽晶片後很快就耗損，造成奈米線深度不足。溫度越高則是反應越快，但過高也會造成較大的孔洞甚至側向蝕刻，而無法形成奈米線。蝕刻時間越長則奈米孔洞結構越深，也會使孔洞大小變大，而如果銀反應完後，蝕刻時間再長也不會繼續蝕刻[21][22][23][24]。

2-2 矽奈米線製作過程

使用硝酸銀和氫氟酸製作矽奈米線第一步驟為清洗晶片，本文使用標準RCA clean。

RCA 清洗步驟：

DI water rinse, 5 min.

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$, (10 min, 75~85°C) -----分解、氧化有機物

DI water rinse, 5 min.

$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1:100$ (RT) -----去除chemical oxide

DI water rinse, 5 min.

$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:4:20$ (SC1), (煮10 min, 75~85°C) -----去除微小粒子

DI water rinse, 5 min.

$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:6$ (SC2), (煮10min, 75~85°C) -----去除鹼金族離子

DI water rinse, 5 min.

$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1:100$ (RT) -----去除chemical oxide

DI water rinse.

H_2O_2 在晶圓表面形成chemical oxide (氧化作用)，同時 NH_4OH 會溶解oxide。由於微粒子是以凡得瓦力吸附於晶圓表面，SC1 氧化加蝕刻的作用，會拉開微粒子與silicon 表面的距離，降低兩者接觸面積，進而減弱凡得瓦力，最終微粒子會因吸附力不足，脫離表面而被溶液帶走。

我們使用單面拋光硼參雜的p-type矽晶片，阻值約10-100Ω，方向為(100)，厚度650 μm，破片成適當大小。並調配好硝酸銀與氫氟酸的濃度，此過程須使用鐵弗龍的燒杯以抵抗氫氟酸的腐蝕。隨後將清洗後的晶片放入調配好的溶液，輕微搖晃使銀沉積均勻，此時晶片會開始變色，之後再用封口膜避免雜質污染，放置一段時間。時間到了之後，將蝕刻後的矽晶片放入硝酸溶液，硝酸溶液可把樹枝狀的銀和銀粒子溶解，最後再把晶片使用DI water清洗，並用氮氣槍吹乾。為了避免晶片背面的蝕刻，我們使用3M膠帶抵擋，過程中只要在最後清洗加入浸泡丙酮步驟即可消除殘膠。製作流程如圖2-3。

我們使用莫耳濃度來表示濃度，莫耳濃度的定義為溶質的莫耳數除以溶液的公升數。而使用的溶液標示為重量百分率濃度。我們使用的是硝酸銀粉末以及重量百分率濃度49%的氫氟酸，分別調配到需要濃度。

$$\text{莫耳濃度}(M)=\text{溶質莫耳數}/\text{溶液公升數} \quad (2-4)$$

$$\text{莫耳數}=\text{質量}/\text{分子量} \quad (2-5)$$

$$\text{重量百分率濃度}=(\text{溶質公克數}\times 100\%)/\text{溶液公升數} \quad (2-6)$$

2-3 實驗結果

首先，我們使用 1cm × 1cm 的矽晶片，濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀。蝕刻時間分別為 30 秒與 60 秒，並沒有將銀洗去。30 秒的 SEM 圖為圖 2-4、圖 2-5，60 秒的 SEM 圖為圖 2-6、2-7。可以看出 30 秒時銀離子已還原析出於矽基板上，其顆粒直徑約 100nm，從剖面圖可看出其銀粒子已沉入矽基板約 100nm。而蝕刻 60 秒後，從傾斜 45 度的 SEM 圖可以看到隨後還原的銀粒子，沉積在原来的銀上形成神經樹枝狀(dendrite)，而剖面圖也可看出沉積的銀遠較 30 秒時多。

接著我們提高蝕刻時間，沒有將銀用硝酸洗去，來驗證是否為銀粒子沉於矽孔洞中。使用濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 24 小時。圖 2-8、圖 2-9 為蝕刻結果，可看出矽奈米線的頂端有許多銀，而底端確實有銀粒子沉入。殘留的銀經過浸泡硝酸的步驟則會被洗掉。

我們使用濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時，來觀察其蝕刻的奈米線。圖 2-10 為傾斜 45 度 SEM 圖，圖 2-11 與圖 2-12 顯示其奈米線直徑變化範圍很大，約為 50-300nm 之間。圖 2-13 為其刮倒的地方，可看出其結構是由許多奈米線集合而成。然後，我們測試將硝酸銀濃度增加 2 倍，觀察其結構如圖 2-14，從圖中可看出與圖 2-11 比較，由於硝酸銀濃度較高使得沉積的銀較多，故產生的奈米結構孔洞較多，其奈米線頂部因為靜電影響而會聚集在一起。

由於熱傳導量測的需求，我們加大製做的尺寸，並適當的調整溶液的濃度與量，製作出 3cm × 3cm、5cm × 5cm 以及四分之一的六吋晶片，如圖 2-15 與圖 2-16，其表面為黑色是因為奈米結構有抗反射效果，故也有人研究將其做為太陽能電池。

我們加大溶液的量與濃度，以便在大面積上製作較深的奈米結構。圖 2-17、圖 2-18 為 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀蝕刻 2.5 小時製作出的 30 μm 奈米線。圖 2-19、圖 2-20 為

6.7M的氫氟酸與0.027M的硝酸銀蝕刻24小時製作出的 $80\ \mu\text{m}$ 奈米線。圖2-21、圖2-22為5M的氫氟酸與0.03M的硝酸銀蝕刻18小時製作出的 $140\ \mu\text{m}$ 奈米線。圖2-23、圖2-24為6.5M的氫氟酸與0.028M的硝酸銀蝕刻24小時製作出的 $220\ \mu\text{m}$ 奈米線，由圖可知其奈米結構深度一致，約占 $650\ \mu\text{m}$ 晶片的三分之一。圖2-25、圖2-26為5.5M的氫氟酸與0.028M的硝酸銀蝕刻24小時製作出的 $310\ \mu\text{m}$ 奈米線，約占矽晶片厚度的二分之一。

此種溼式蝕刻方式屬於非等向性蝕刻，使用(100)的矽晶片蝕刻出來會是 $\langle 100 \rangle$ 方向的奈米線。而使用(111)的矽晶片，加入少量的雙氧水(0.4M)下，也會蝕刻 $\langle 100 \rangle$ 方向，如圖2-27，方向與基板夾約40度，與鑽石晶體 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 所夾的45度角相近。

實驗中測試使用3M膠帶(圖2-28)與光阻(圖2-29)，做為阻擋層，由圖可知皆能有效阻擋溼式蝕刻，故本實驗皆以膠帶貼住背面，只讓正面被蝕刻。



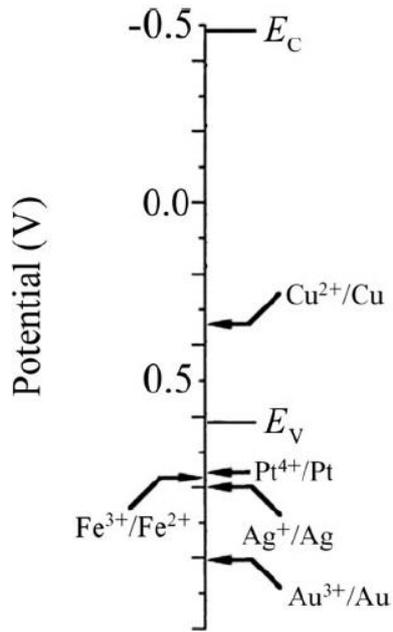


圖 2-1. 電化學電子能階比較圖。 E_c 為矽的傳導帶邊緣， E_v 為矽的價電帶邊緣。另外分別為 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 、 Ag^+/Ag 、 Cu^{2+}/Cu 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在氫氟酸溶液下的電位[19]。

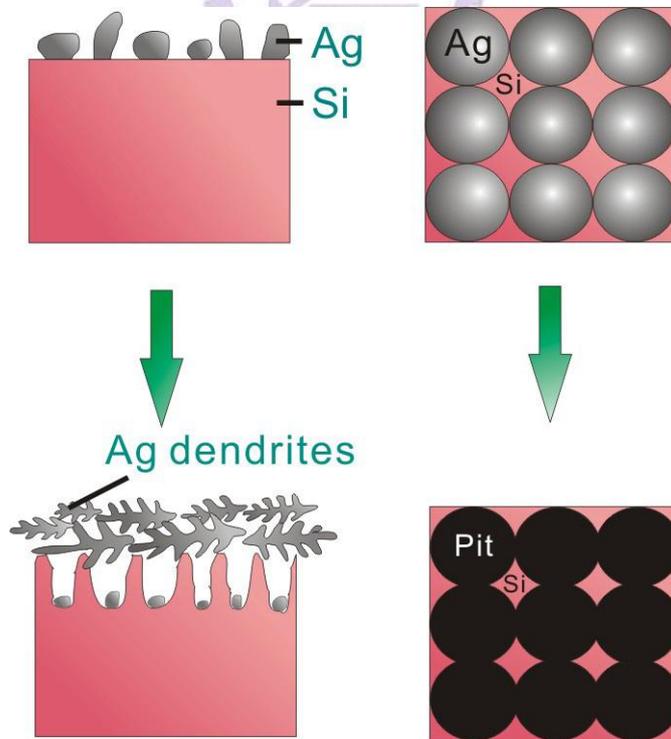


圖 2-2. 無電鍍蝕刻示意圖。

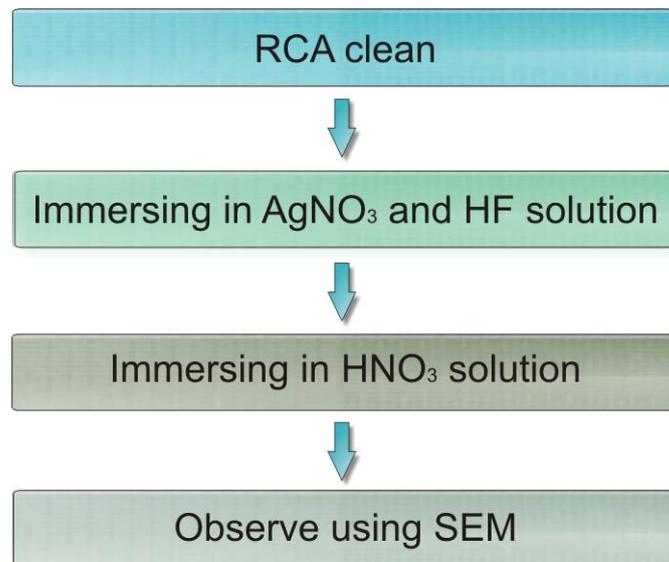


圖 2-3. 無電鍍蝕刻製作流程。

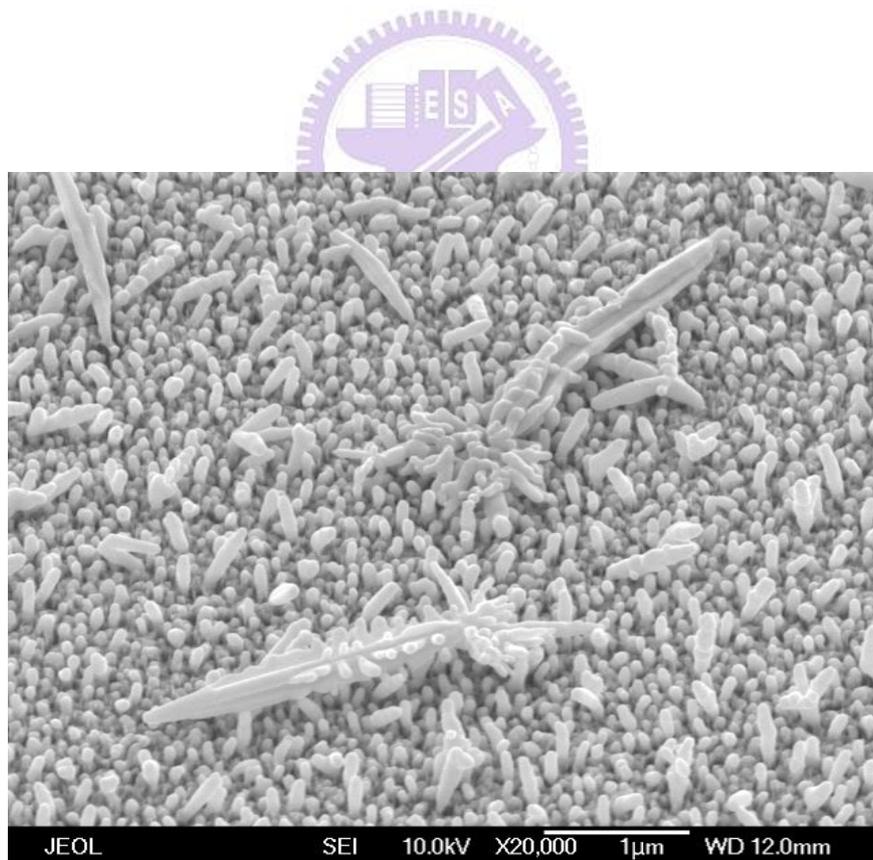


圖 2-4. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 30 秒的傾斜 45 度 SEM 圖。

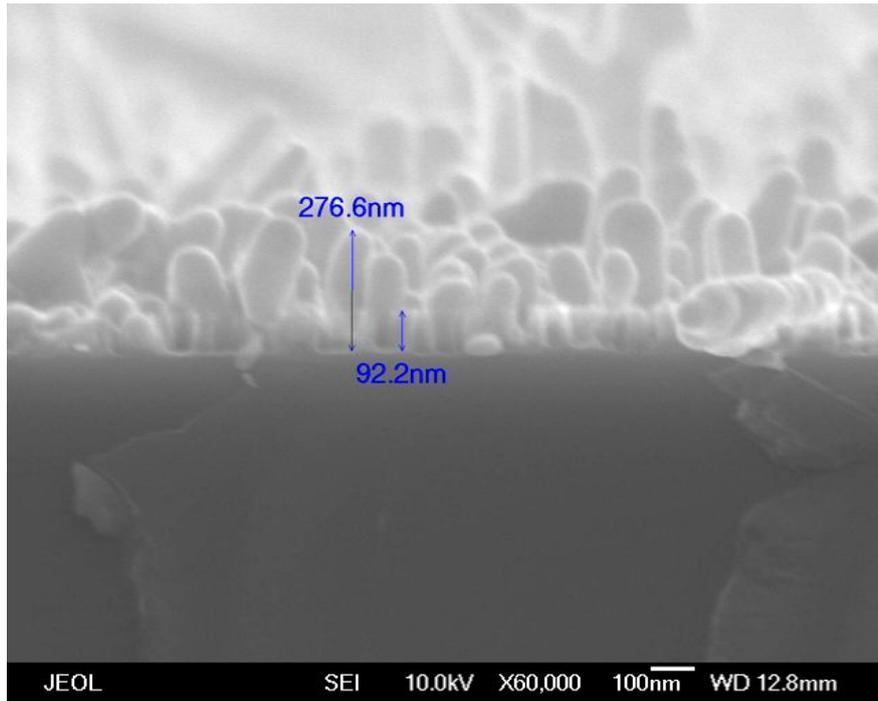


圖 2-5. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 30 秒的剖面 SEM 圖。

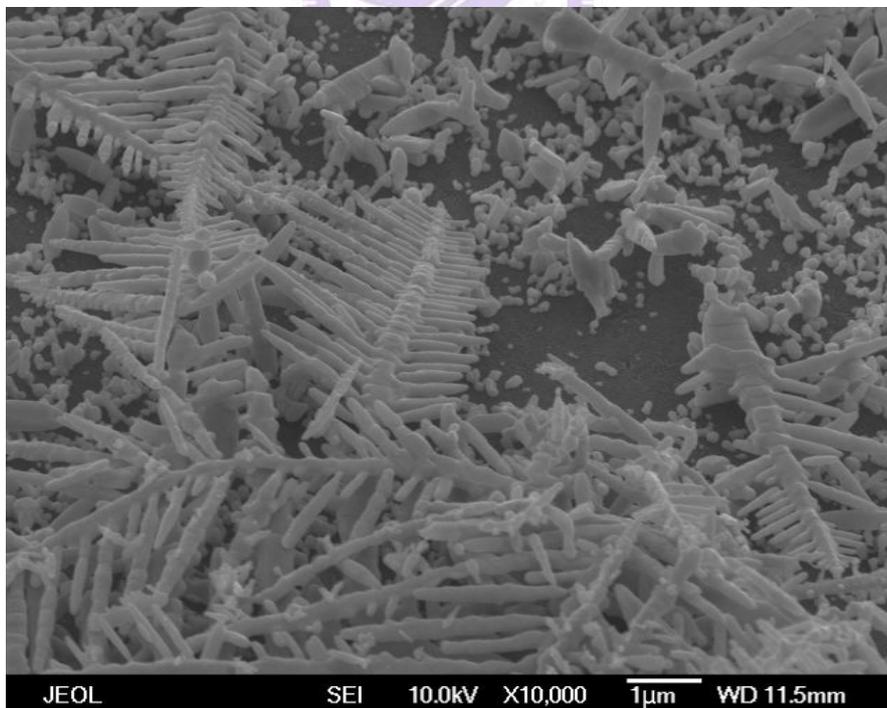


圖 2-6. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 60 秒的傾斜 45 度 SEM 圖。

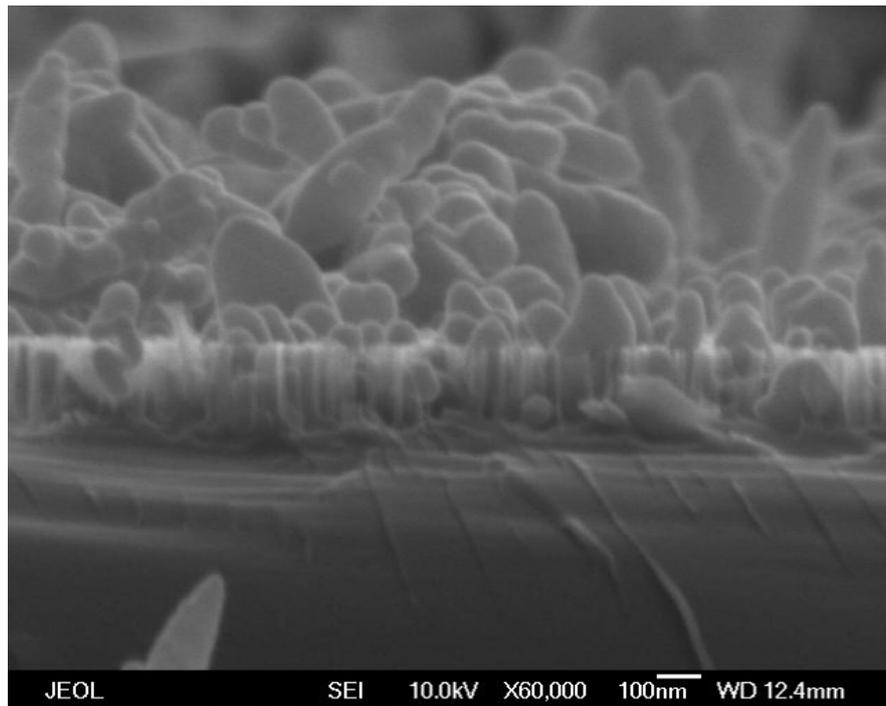


圖 2-7. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 60 秒的剖面 SEM 圖。

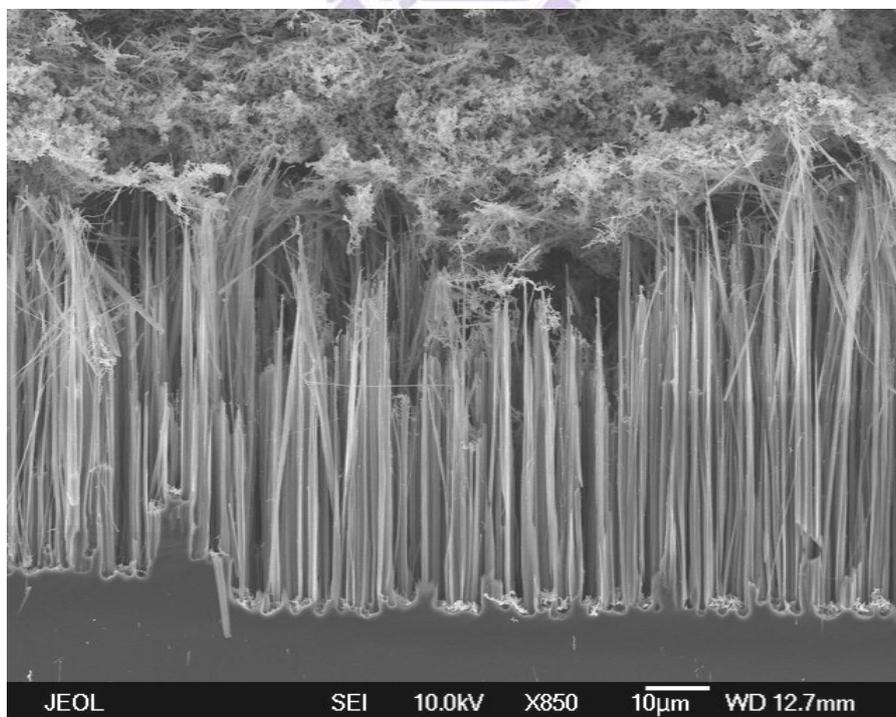


圖 2-8. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 24 小時的 SEM 圖。頂部為殘留樹枝狀的銀。

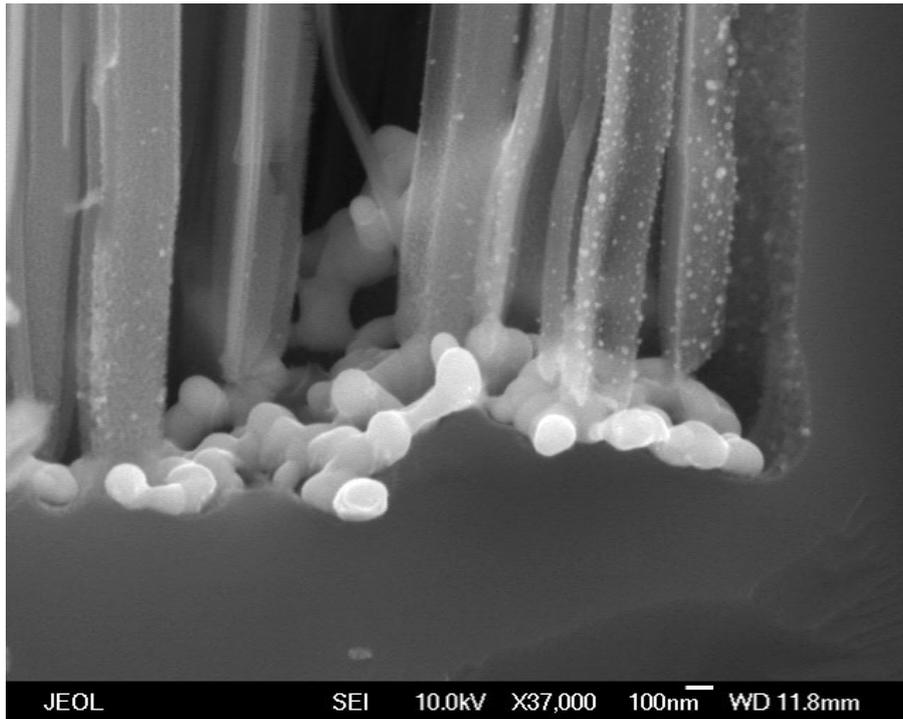


圖 2-9. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，
蝕刻 24 小時的 SEM 圖。底部有殘留的銀顆粒。

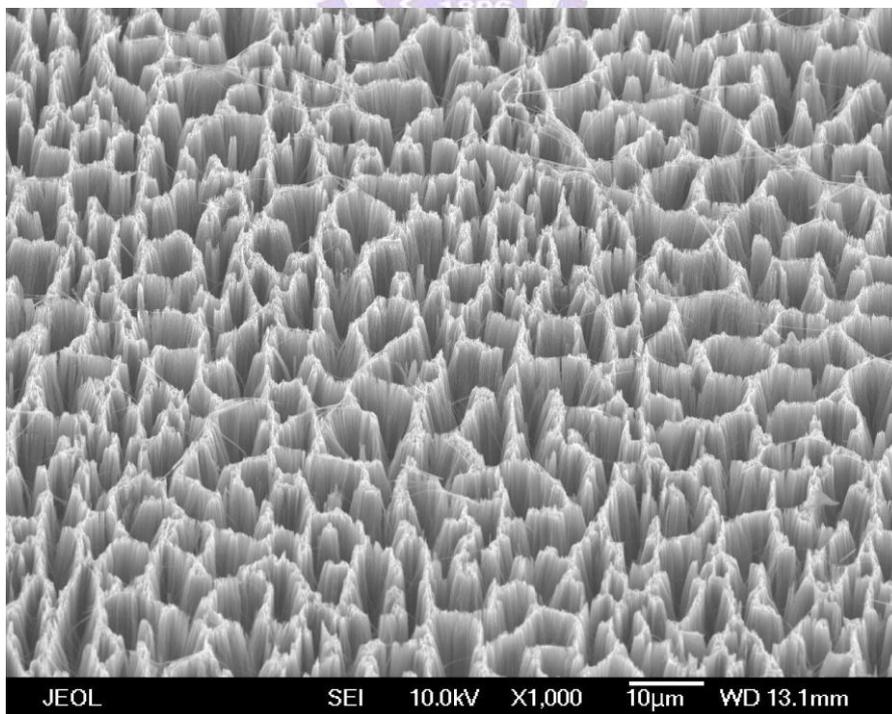


圖 2-10. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，
蝕刻 2 小時的傾斜 45 度 SEM 圖。

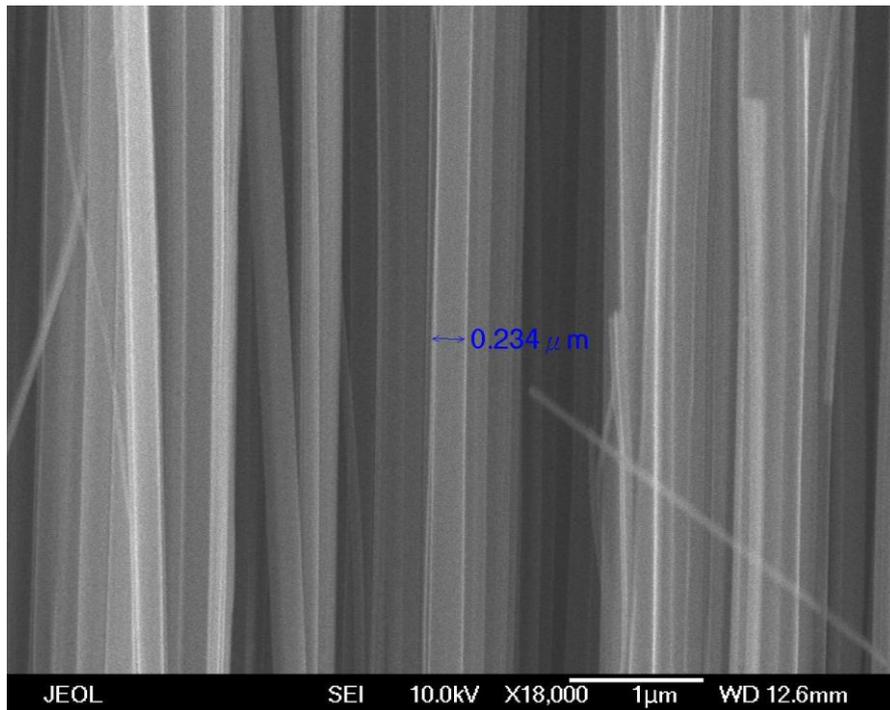


圖 2-11. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，
蝕刻 2 小時的 SEM 圖。其奈米線直徑約 50-300nm。

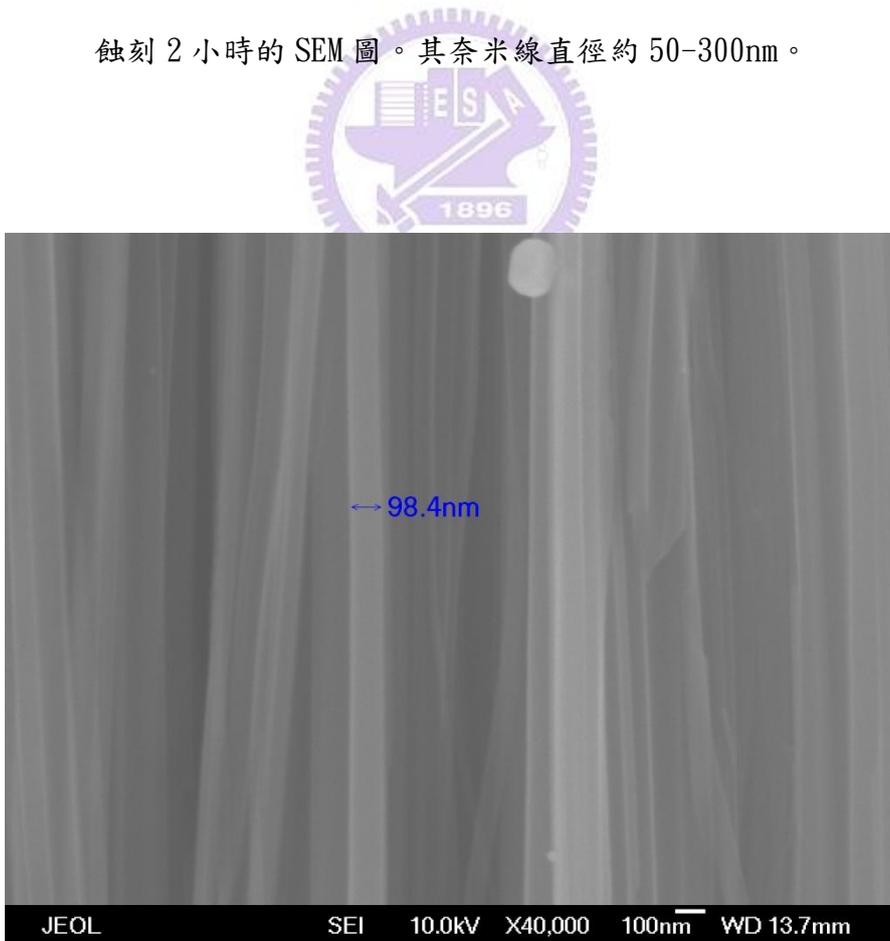


圖 2-12. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，
蝕刻 2 小時的 SEM 圖。其奈米線直徑約 50-300nm。

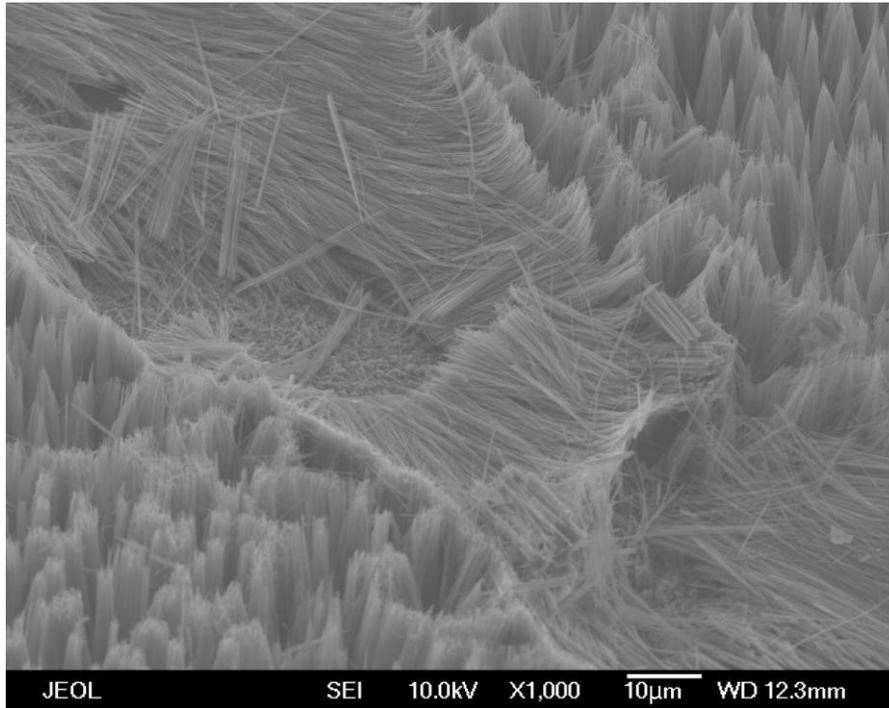


圖 2-13. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.02M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖。被刮到之處可看出其孔洞結構由奈米線組成。

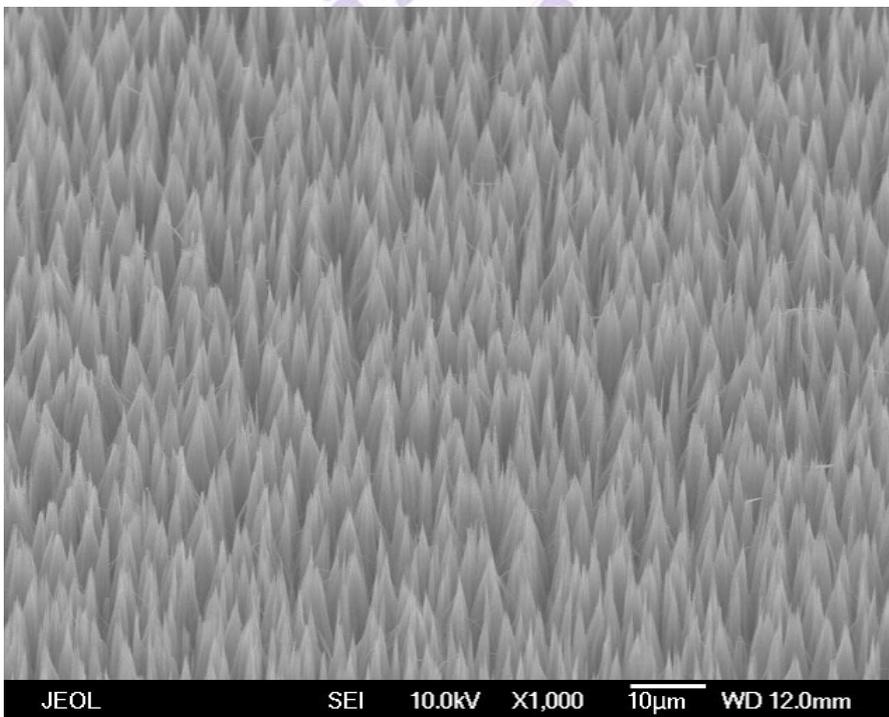


圖 2-14. 濃度 5M 的氫氟酸與 0.04M 的硝酸銀，蝕刻 2 小時的 SEM 圖。



圖 2-15. 製作出的 3cm × 3cm 試片。



圖 2-16. 製作出四分之一的六吋晶片試片。

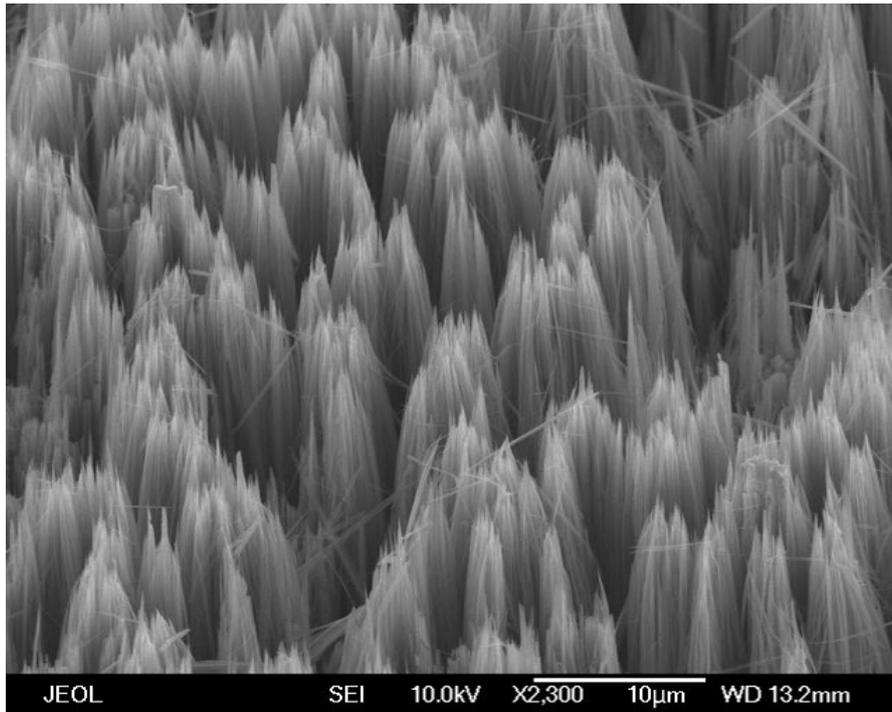


圖 2-17. 30 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖。

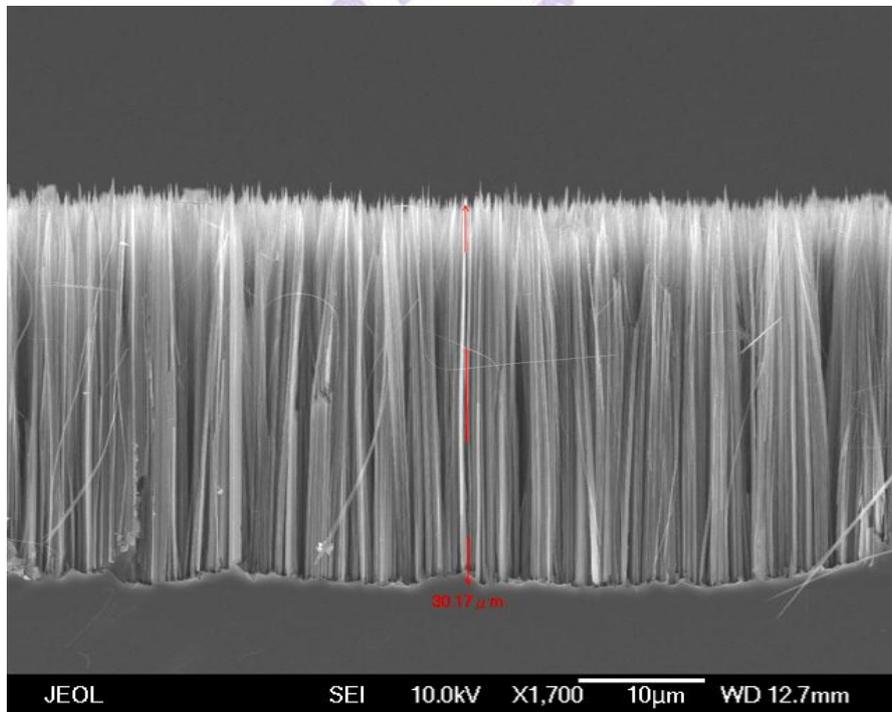


圖 2-18. 30 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

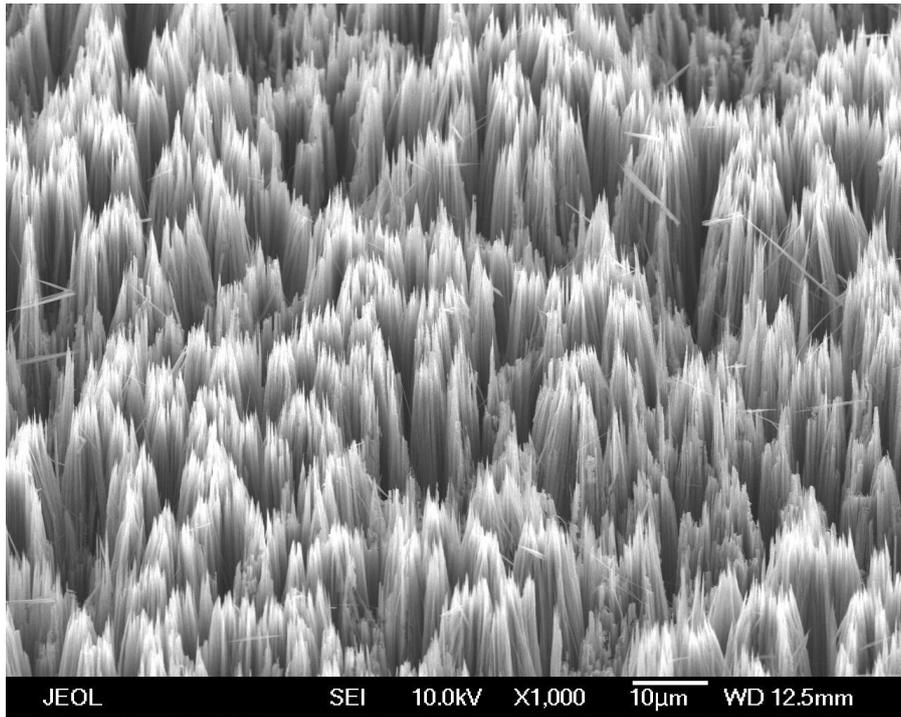


圖 2-19. 80 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖。

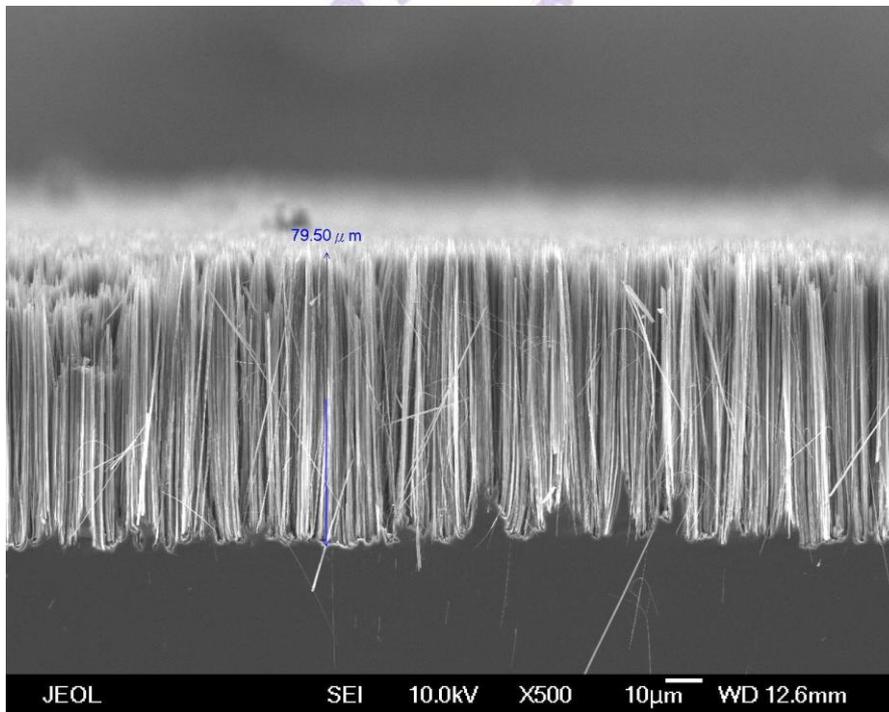


圖 2-20. 80 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

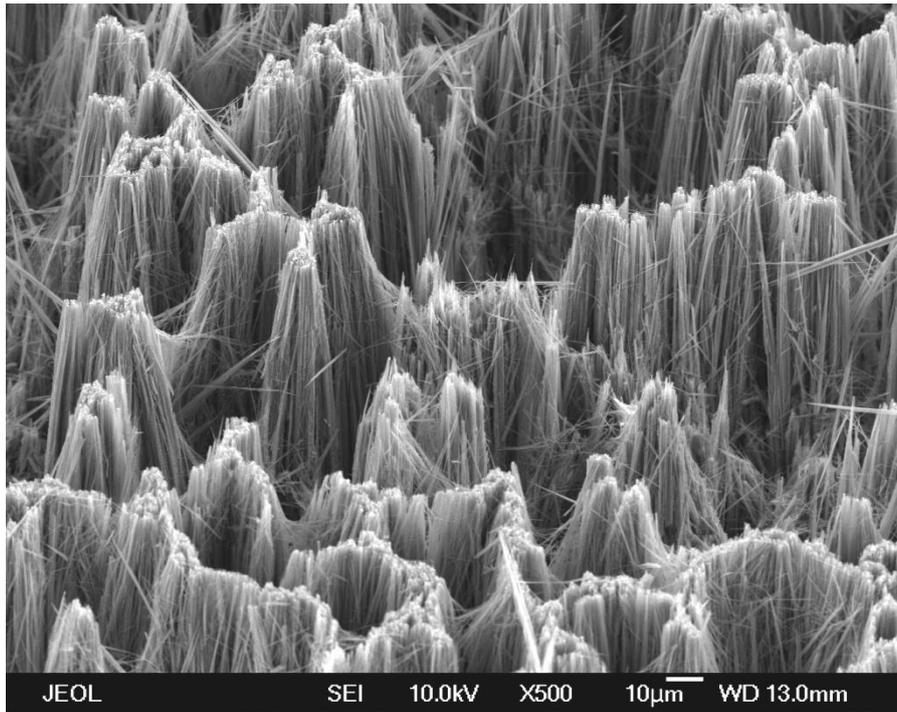


圖 2-21. 140 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖。

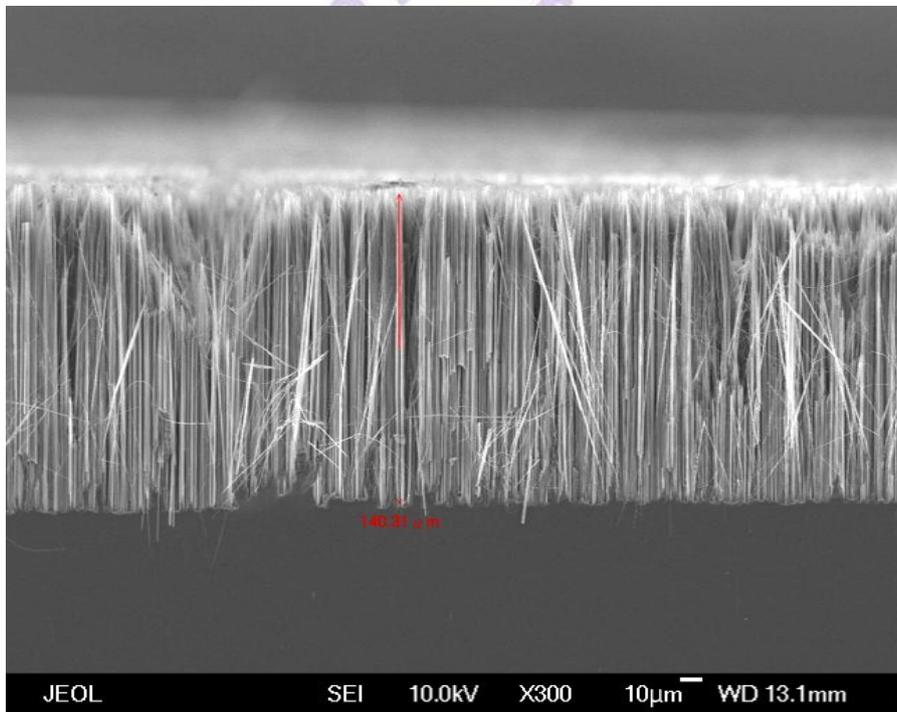


圖 2-22. 140 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

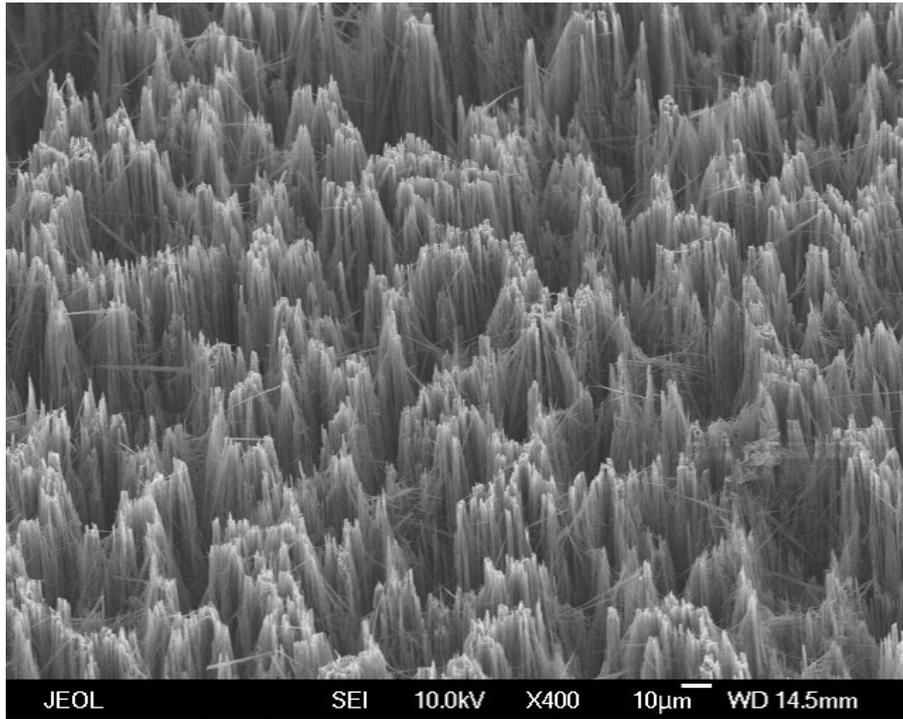


圖 2-23. 220 μm 奈米線的傾斜 45 度 SEM 圖。

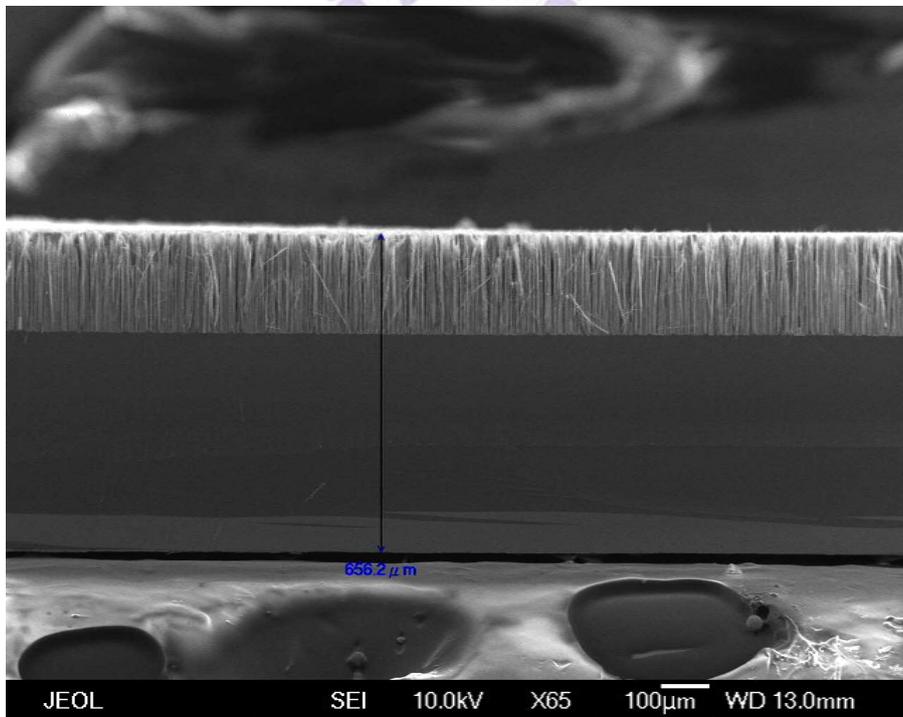


圖 2-24. 220 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

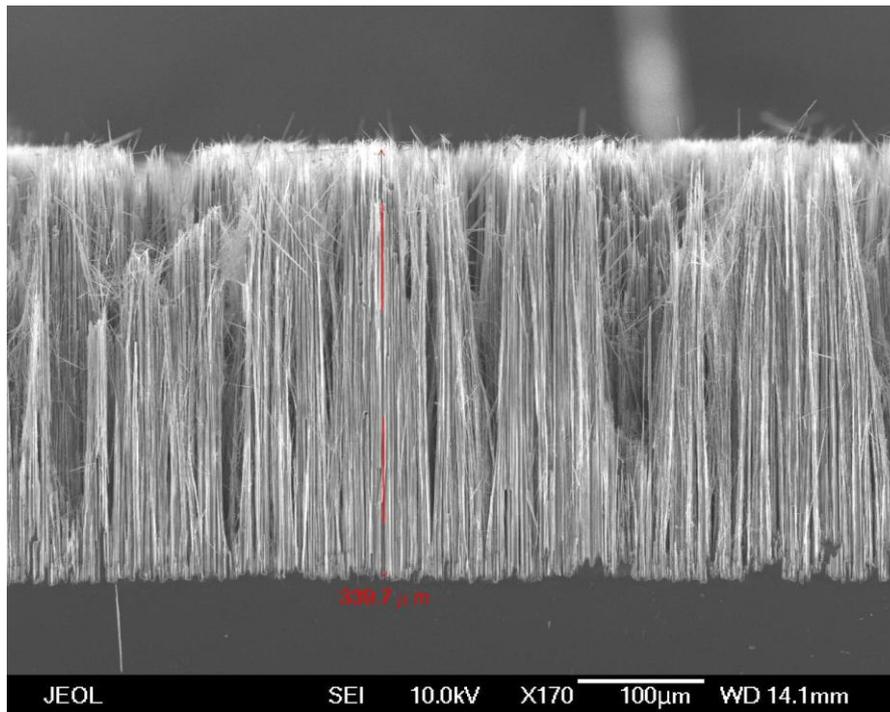


圖 2-25. 310 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

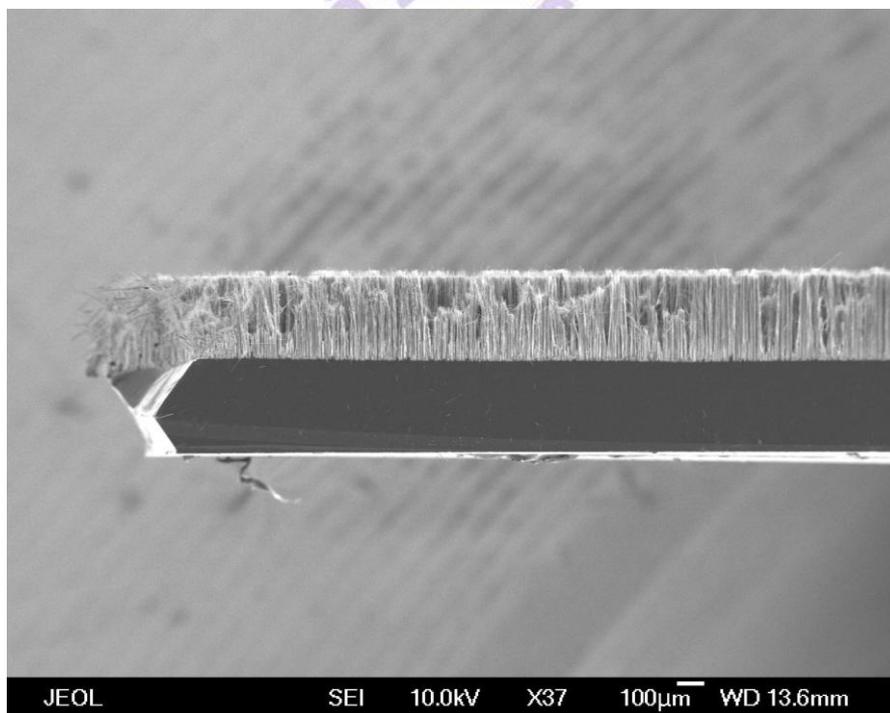


圖 2-26. 310 μm 奈米線的剖面 SEM 圖。

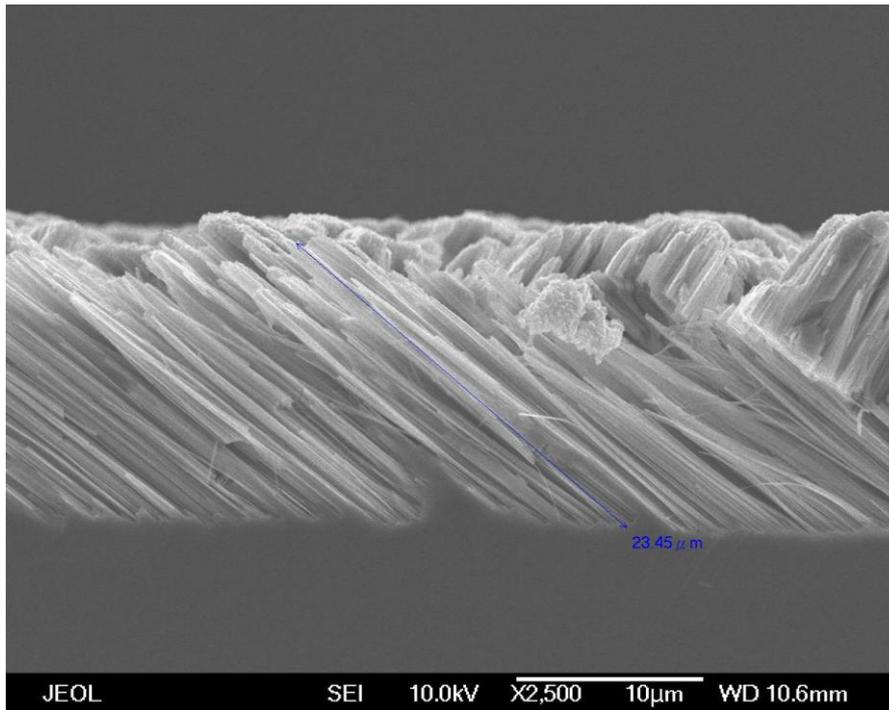


圖 2-27. 使用 p-type (111) 的晶片所蝕刻出的傾斜奈米線，圖為剖面 SEM。

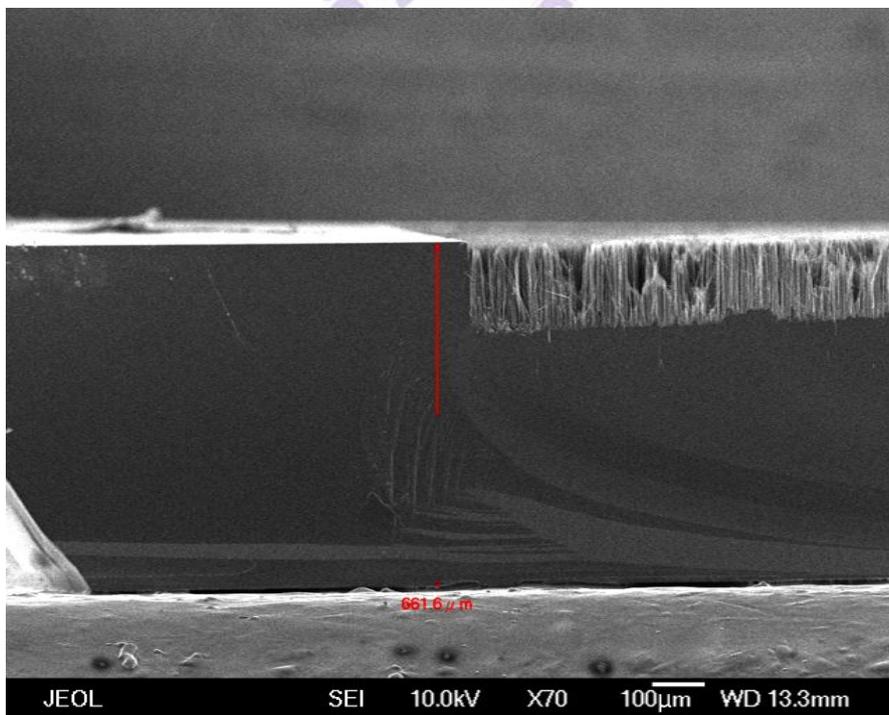


圖 2-28. 左邊為用膠帶擋住的區域，不會被蝕刻。

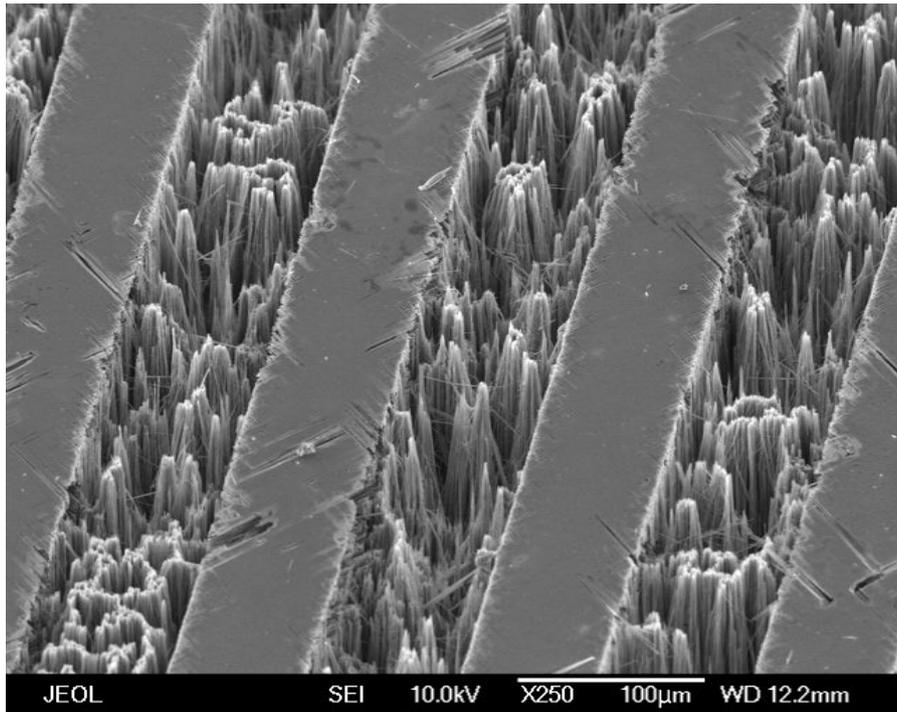


圖 2-29. 使用光阻可以有效阻擋蝕刻，僅有部分側向蝕刻。



第三章 Hot-disk 量測熱傳導

3-1 Hot-disk 量測簡介與原理

現今發展出許多量測不同材料傳熱特性的方法，從最早的靜態法，在樣品的壁厚上建立溫度梯度來計算，但此法要求樣品必須很大以免受環境的影響，以及溫度梯度需要很大，量測時間很久，無法得知細微的相變或反應。而相對於靜態法，瞬態法(transient method)為測量時發出一個信號在樣品中產生熱能，同時測量溫度對時間的響應，可在短時間內測得熱傳導或熱擴散係數。

瞬態法可分為熱線法(hot wire)、熱帶法(hot strip)和瞬態平面熱源法(transient plane source)。熱線法為將金屬線的兩端以連接器連接，並提供一電流，產生的熱量將以樣品的熱傳來冷卻，經由計算時間與溫度的關係可獲得熱傳導係數，但礙於接觸電阻的問題，此法只是用於液體或聚合物，因其可以容易得將金屬導線溼潤。熱帶法則是將金屬線做成扁平的金屬帶，提高接觸面積，只適用於絕緣體，且樣品表面粗糙度不能太高。而且其只有一面接觸樣品，另一面來自已知的材料，故降低靈敏性[25]。

雷射閃光法(laser flash)也是一種使用瞬態法的熱分析儀器，其架構如圖 3-1。在雷射閃光系統中，試片是放在爐管裡，所以其優點是可以量測環境溫度至高達攝氏 2500 度。在雷射閃光法中，利用 neodymium/glass 雷射提供一個熱脈衝在試片的正面，而試片背面的溫度變化則利用紅外線檢測器量得。但此法不適合量測我們的矽奈米結構塊材，因其不適合量測孔洞結構，以及試片正面必須鍍碳防止雷射光散射，背面須鍍金防止雷射光穿透。

本實驗使用 hot disk 瞬態平面熱源法。由瑞典科學家 Gustafsson 開發，它的探頭是由雙螺旋的厚度 $10\ \mu\text{m}$ 細鎳金屬線外面包覆 $25\ \mu\text{m}$ 的絕緣層(kapton、mica)所組成，以做為絕緣，如圖 3-2[26]。探頭同時做為熱源與溫度感應器。測量時將探頭夾放在兩個樣品的中間，所以其精度會比熱帶法還高。測量時提供一穩定電流流進探頭，此時溫度會上升並受到兩片試片的影響，並由探頭的電阻變化得知溫度，並經過計算得到熱傳導係數、熱擴散係數以及比熱。

Hot disk 熱分析儀有許多的探頭與計算模組來量測各種物質，例如標準模組、薄

膜模組、薄片模組、非等向性模組，可用來量測金屬、合金、粉末、玻璃、塑膠等等。熱傳導範圍從 0.005 W/mK 到 500 W/mK。Hot Disk 的量測基礎在於提供的熱功率以及量測樣品的熱特性。

Hot disk 是基於熱傳導理論所開發的儀器，將其雙螺旋金屬視為不同半徑的同心圓推倒出其溫度變化與試片熱特性的關係。一開始，假設熱傳導係數與溫度無關，等相性物質的熱傳導(heat conduction)偏微分方程式為[27][28]

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3-1)$$

其中 $T(x, y, z, t)$ 為在時間 t ，點 (x, y, z) 的溫度。

$$\kappa = \frac{K}{\rho c} \quad (3-2)$$

κ 為熱擴散係數(thermal diffusivity)、 K 為熱傳導係數(thermal conductivity)、 ρ 為密度、 c 為比熱(specific heat)。 ρc 稱為容積比熱(volumetric specific heat)($Jm^{-3}K^{-1}$)，對於微量的溫度變化範圍，假設 ρ 和 c 與溫度無關。

對於由雙螺旋的鎳線組成的 hot disk 探頭，將其視為由 m 個同心圓所組成，各同心圓的間隔等距，則其探頭可是為均勻熱密度的薄片。設 a 為最大的圓的半徑，則加熱線圈的總長度為

$$L = \sum_{l=1}^m 2\pi l \frac{a}{m} = (m+1)\pi a \quad (3-3)$$

假設熱源是連續的，且在 $t>0$ 時開始加熱。則

$$Q = Q_0 \sum_{l=1}^m \delta(r' - \frac{la}{m}) \delta(z') u(t') \quad (3-4)$$

其中 Q 為單位體積的功率消耗($Jm^{-3}s^{-1}$)， Q_0 為單位長度熱源釋放的熱量。則在 t 的加溫時間下，探頭所釋放的所有熱能為

$$\begin{aligned} H &= \int_V \int_0^t Q(\vec{\zeta}, t') dV' dt \\ &= \int_0^t Q_0 \sum_{l=1}^m \delta(r' - \frac{la}{m}) \delta(z') r' dr' \int_0^{2\pi} d\phi' \\ &= Q_0 (m+1)\pi a t = LQ_0 t \end{aligned} \quad (3-5)$$

則其 hot disk 的輸出功率為

$$P_0 = Q_0(m+1)\pi a \quad (3-6)$$

而 hot disk 探頭所造成的溫度增加可表示為

$$\begin{aligned} \Delta T(r, z, t) &= \frac{2\pi Q_0}{\rho c} \int_0^t \frac{dt'}{[4\pi\kappa(t-t')]^{3/2}} \times I_0\left(\frac{r l a}{2m\kappa(t-t')}\right) \\ &\times \sum_{l=1}^m \frac{l a}{m} e^{-(r^2+(l^2 a^2/m^2)+z^2)/4\kappa(t-t')} \\ &= \frac{P_0}{\rho c m(m+1)} \int_0^t \frac{dt'}{4[\pi\kappa(t-t')]^{3/2}} \times I_0\left(\frac{r l a}{2m\kappa(t-t')}\right) \\ &\times \sum_{l=1}^m l e^{-(r^2+(l^2 a^2/m^2)+z^2)/4\kappa(t-t')} \end{aligned} \quad (3-7)$$

在 hot disk 的量測之中，我們關心的是接近探頭的表面的溫度變化，所以設 $z \rightarrow 0$ ，並加入一個新變數

$$\sigma^2 = \frac{\kappa(t-t')}{a^2} \quad (3-8)$$

當 $t'=0$ 時， $\sigma = \sqrt{\kappa t} / a$ ，當 $t'=t$ 時， $\sigma=0$ 。此時 3-7 式可寫成

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= \frac{P_0}{2\pi^{3/2} m(m+1)\rho c} \int_{\sqrt{\kappa t}/a}^0 \left(\frac{-d\sigma}{\kappa\sigma^2 a}\right) \\ &\times \sum_{l=1}^m l e^{-((r^2/a^2)+(l^2/m^2))/4\sigma^2} I_0\left(\frac{r l}{2m a \sigma^2}\right) \\ &= \frac{P_0}{2\pi^{3/2} a m(m+1)\kappa} \int_0^\tau \frac{d\sigma}{\sigma^2} \\ &\times \sum_{l=1}^m l e^{-((r^2/a^2)+(l^2/m^2))/4\sigma^2} I_0\left(\frac{r l}{2m a \sigma^2}\right) \end{aligned} \quad (3-9)$$

此式表達開始加熱時 $z=0$ 的平面任意一點的溫度，其中

$$\tau = \frac{\sqrt{\kappa t}}{a} \quad (3-10)$$

稱為特性時間比例(characteristic time ratio)。在 hot disk 量測中，我們只能量測探頭本身的溫度，因此我們將 ΔT 對探頭金屬的長度取平均得到：

$$\Delta \bar{T}(\tau) = \frac{1}{L} \int_0^{2\pi} \Delta T(r, \tau) \sum_{k=1}^m \delta\left(r - \frac{k}{m} a\right) r d\theta \quad (3-11)$$

將 3-3 式與 3-9 式代入 3-11 式，可得：

$$\begin{aligned}
\Delta\bar{T}(\tau) &= \frac{1}{(m+1)\pi a} \frac{P_0}{2\pi^{3/2}am(m+1)K} \int_0^\tau \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m \frac{ka}{m} \\
&\times \sum_{k=1}^m 1e^{-((k^2/m^2)+(l^2/m^2))/4\sigma^2} I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right) 2\pi \\
&= \frac{P_0}{\pi^{3/2}aK} D(\tau)
\end{aligned} \tag{3-12}$$

其中 $D(\tau)$ 是無單位的函數

$$D(\tau) = \frac{1}{m^2(m+1)^2} \int_0^\tau \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m k \sum_{l=1}^m 1e^{-((k^2+l^2)/m^2)/4\sigma^2} \times I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right) \tag{3-13}$$

當使用 hot disk 量測熱特性，一個穩定的電流在 $t=0$ 時提供給探頭，然後儀器記錄溫度對時間的變化，平均的溫度變化可藉由探頭的金屬電阻得知：

$$R = R_0[1 + \alpha\Delta\bar{T}(t)] \tag{3-14}$$

R 是在時間 t 量得的電阻， R_0 是在 $t=0$ 時的電阻， α 是電阻隨溫度變化的係數 (temperature coefficient of resistivity)，我們使用的是鎳金屬 α 約 $0.0047(K^{-1})$ ，由此我們可由電阻變化得到溫度對時間的關係。

在 hot disk 的量測中，我們假設試片本身是無窮大的，或是說在量測時間內，試片的邊界不會影響到量測。對於薄片試片的量測，想要縮短量測時間使試片可視為無窮大是不切實際的，因此 hot disk 開發 slab 模組解決量測薄片的問題。在 slab 模組中，試片的厚度是不可忽略的，而在標準模組中，則試片厚度則是不考慮，視為無窮大。我們使用 slab 模組，將探頭放於兩片厚度為 h ，相似的試片之中，而試片的外圍則須放置隔熱的物質，使熱不會傳出去，而在試片內反彈。使用與熱源強度一樣(3-6)的虛擬熱源(image sources)，來模擬反射的熱，如圖 3-3，熱源表示為

$$Q = Q_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{l=1}^m \delta\left(r' - \frac{la}{m}\right) \delta(z' - 2nh) u(t') \tag{3-15}$$

其中 $z' = \pm 2h, \pm 4h, \dots$ ，代入此種熱源後樣品可視為無窮大。 $n=0$ 即為原始的熱源，其他的 n 則代表虛擬熱源。將其代入 3-9 式可得：

$$\Delta T(r, z, t) = \frac{2\pi a Q_0}{\rho c m (4\pi\kappa)^{3/2}} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{3/2}} \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-(z-2nh)^2/4\kappa(t-t')} \times \sum_{l=1}^m l e^{-(r^2+(l^2a^2/m^2))/4\kappa(t-t')} I_0\left(\frac{r l a}{2\kappa(t-t')m}\right) \quad (3-16)$$

3-16 式為 $t>0$ 時薄片試片任意一點的溫度，然而我們只能量測 $z=0$ 平面的溫度，並加入 3-6 式，可得

$$\Delta T(r, t) = \frac{1}{4(\pi\kappa)^{3/2}} \frac{P_0}{m(m+1)\rho c} \times \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{3/2}} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2h^2/\kappa(t-t')}\right) \times \sum_{l=1}^m l e^{-(r^2+(l^2a^2/m^2))/4\kappa(t-t')} I_0\left(\frac{r l a}{2m\kappa(t-t')}\right) \quad (3-17)$$

在 3-17 裡，我們使用

$$\lim_{z \rightarrow 0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z-2nh)^2}{4\kappa(t-t')}\right) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2h^2}{\kappa(t-t')}\right) \quad (3-18)$$

並加入 3-8 式與 3-10 式，可得到由探頭在兩片薄片試片產生的溫度變化。

$$\Delta T(r, \tau) = \frac{P_0}{2\pi^{3/2} a m (m+1) K} \times \int_0^{\tau} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n/\sigma)^2(h/a)^2}\right) \times \sum_{l=1}^m l e^{-((r^2/a^2)+(l^2/m^2))/4\sigma^2} I_0\left(\frac{r l}{2m a \sigma^2}\right) \quad (3-19)$$

再一次的，我們將溫度變化對探頭金屬長度做平均，得到

$$\Delta \bar{T}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} a K} D_s(\tau) \quad (3-20)$$

其中

$$D_s(\tau) = \frac{1}{m^2(m+1)^2} \int_0^{\tau} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n/\sigma)^2(h/a)^2}\right) \times \sum_{k=1}^m k \sum_{l=1}^m l e^{-((k^2+l^2)/m^2)/4\sigma^2} I_0\left(\frac{k l}{2m^2\sigma^2}\right) \quad (3-21)$$

n 的總和(不包含 $n=0$)，代表了虛擬熱源的貢獻，對於大的 h ，虛擬熱源的貢獻可忽略。由於隨著 n 變大，其 \exp 項下降速度很快，所以實際上只考慮幾個 n 。

當經過計算得到溫度變化對 $D_s(\tau)$ 的作圖後，可以得到一條直線，其斜率為 $\frac{P_0}{\pi^{3/2}aK}$ ，這條直線是經過一系列得疊代(iteration)所得出，則可得到 K (熱傳導係數)。

3-2 Hot disk 量測的條件

在 hot disk 量測中假設樣品為無窮大，而在 slab 模組中，則假設試片為有限厚度 z 但 xy 平面為無窮大。實際上，只要在量測時間 t 內，試片的 xy 邊界不會影響到熱傳導則可將試片視為無窮大。我們可定義一探測深度 Δp [29]

$$\Delta p \geq \sqrt{4\kappa t} \quad (3-22)$$

探測深度的意思為探頭邊緣到試片邊界的距離。與材料的熱擴散係數與量測時間有關，意即當材料尺寸(探頭邊緣到試片邊界)達到探測深度，則在量測時間之內，試片邊界將不會對熱傳導造成很大的影響，則樣品可視為無窮大。此即為測量薄片樣品時準備試片的條件。

在 Hot Disk 的量測過程中，理想情形是溫度的反應在電流加到探頭後是即時的，然而有幾種因素會造成溫度反應時間，如非理想電子元件的影響、探頭與絕緣物的熱容量、探頭與試片的熱阻造成的時間延遲、因此引進時間修正項 t_c ，則

$$\Delta \bar{T}(\tau_c) = \frac{P_0}{\pi^{3/2}aK} D(\tau_c) \quad (3-22)$$

其中

$$\tau_c = \sqrt{\kappa(t - t_c)} / a \quad (3-23)$$

為修正的特性時間比例。通常 t_c 為 50-100ms。

接觸電阻(contact resistance)，它是樣品表面與探頭的界面熱阻(thermal resistance)。在 hot disk 量測中，包覆探頭的絕緣層(kapton、mica)會帶來額外的接觸電阻。然而，接觸電阻對溫度帶來的影響經過一短時間後，會變成一個常數 ΔT

$$\Delta \bar{T}(\tau_c) = \Delta T + \frac{P_0}{\pi^{3/2}aK} D(\tau_c) \quad (3-24)$$

此一短時間為 $\Delta t_i = \delta^2 / \kappa_i$ ，其中 δ 為絕緣層的厚度， κ_i 是絕緣層的熱擴散係數，

對於 $25\ \mu\text{m}$ 的 kapton 來說，所需要的時間為 50ms ，所以我們利用溫度對 $D(\tau_c)$ 的圖計算熱傳導係數時，要去除前 50ms 時的數值。

在使用 slab 模組時，除了要滿足探測深度的條件外，還要滿足 $0.03125 < h/a < 0.79836$ ，其中 a 為探頭半徑， h 為薄片厚度。

3-3 Hot-disk 量測步驟與結果

我們先將各種不同深度的試片浸泡氫氟酸與水(1:100)，以消除原生氧化層。之後使用 hot disk 系統量測，其架構如圖 3-4。將 hot disk 探頭放於兩片製作參數一樣的相似試片，將有奈米結構的一面面向探頭，而兩片試片另一面則與隔熱物質接觸，以免熱流失，並以重物壓緊以確保探頭與試片接觸良好。如圖 3-5。

由 3-22 式，可算出探頭邊緣到樣品邊緣所需的長度，將量測時間 1.2 秒與矽的熱擴散係數 $0.9\ \text{cm}^2/\text{s}$ 代入，可得 $\Delta p=2\ \text{cm}$ 。我們使用編號 4922 的探頭，其半徑為 $1.461\ \text{cm}$ 。提供的功率為 $1.5\ \text{W}$ ，量測時間為 1.2 秒。

表 3-1 為量測結果，由量測結果可以得出，對於深度平均 $60\ \mu\text{m}$ 的奈米結構，熱傳導係數降低了 17%，對於 $220\ \mu\text{m}$ 的奈米結構，熱傳導係數降低了 29%，對於深度 $310\ \mu\text{m}$ 的奈米結構，熱傳導係數降低了 43%。

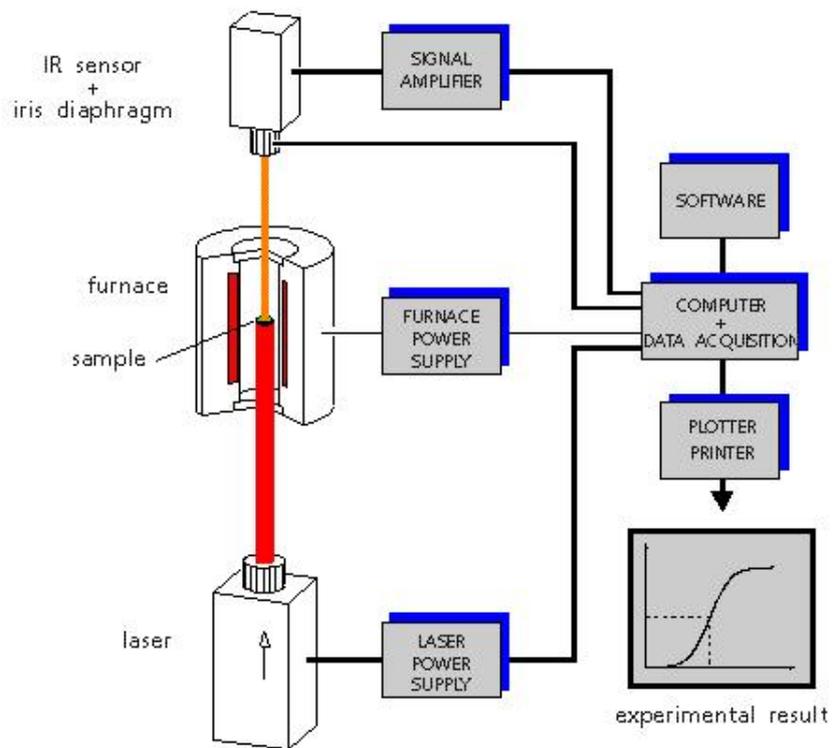


圖 3-1. Laser flash 架構圖。

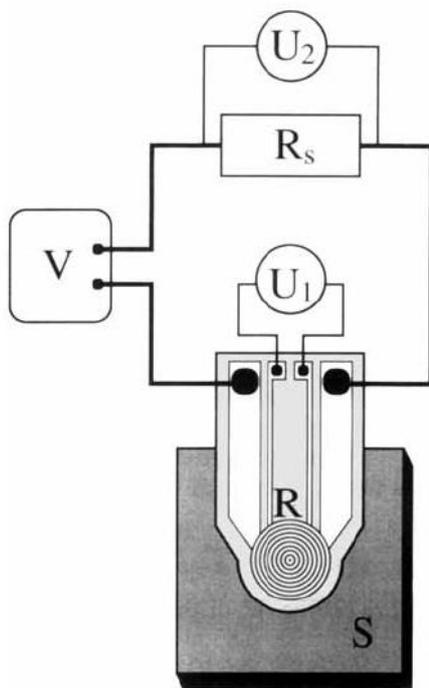


圖 3-2. Hot disk 探頭， V 為穩定提供的電壓， U 為伏特計， R_s 為固定電阻， R 為非線性電阻，作為熱源與量測溫度。

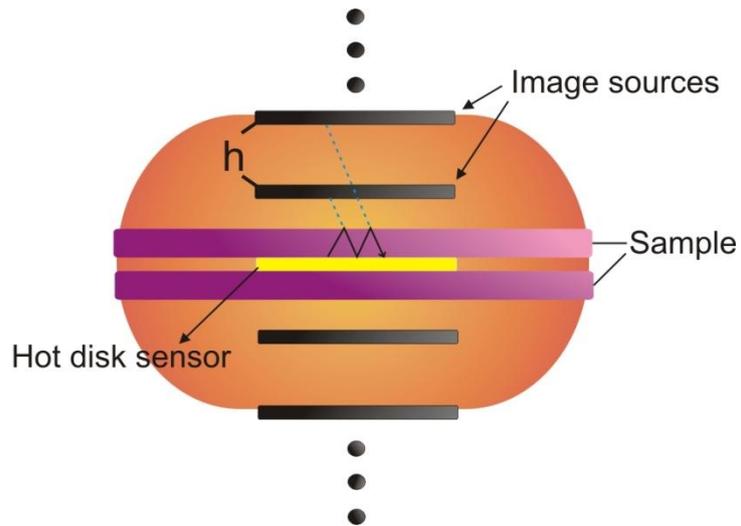


圖 3-3. 虛擬熱源示意圖，紅色為熱波。

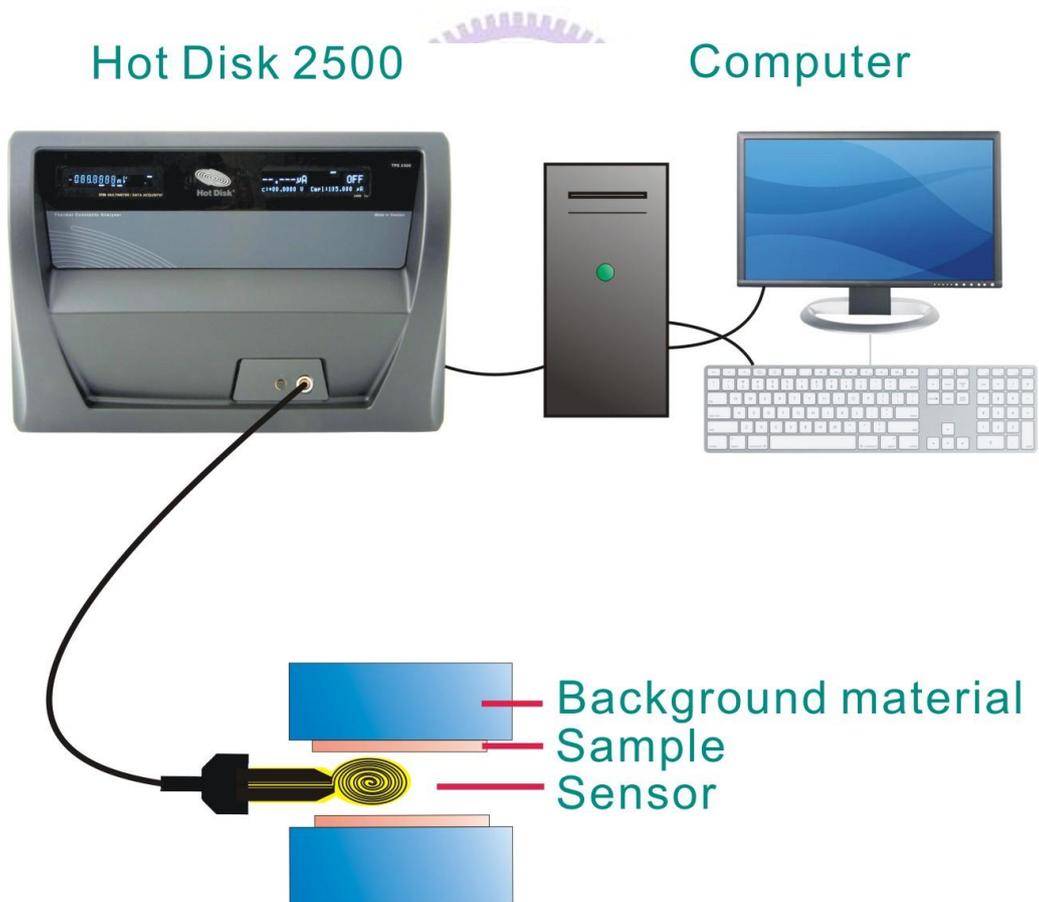


圖 3-4. Hot disk 儀器架構圖。

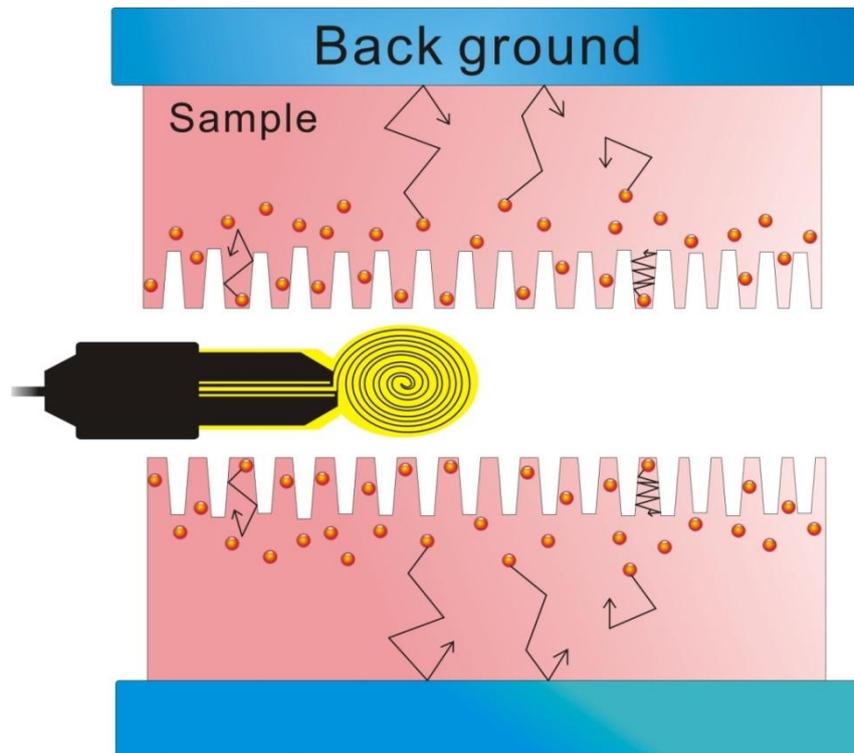


圖 3-5. Hot disk slab 模組。奈米結構面向探頭，
試片外有絕緣材料用來防止熱散失。

Nanowires length (μm) (SiNWs on substrate)	Thermal conductivity ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
Bulk	138
35	120
60	115
130	111
143	107
215	98
320	79

表 3-1. Hot disk 量測結果。

第四章 聲子輻射模擬

4-1 理論分析

Majumdar 於1993 年把聲子類比光子，以波茲曼傳輸方程式為基礎，推導出聲子輻射傳輸方程式(equation of phonon radiative transfer, EPRT)[30]。在半導體與介電材料下，熱傳導主要是藉由聲子的傳輸。熱載子的基本性質於表4-1。我們從聲子波茲曼方程式(phonon Boltzmann transport equation)開始，波茲曼方程式常被用來模擬聲子、光子、電子與氣體的傳輸。考慮粒子在運動過程可能會散射碰撞，其波茲曼方程式為[31]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla f + \bar{a} \cdot \nabla f = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_s \quad (4-1)$$

其中 f 為在時間 t 時的分佈函數(distribution equation)， v 為聲子速度。考慮聲子在介質中運動速度接近定值，忽略加速項。 $\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_s$ 為碰撞散射項，我們使用與頻率無關的鬆弛時間 τ (relaxation time)來簡化[32]。

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_s = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (4-2)$$

f_0 為平衡狀態下的分布函數，波茲曼方程式改寫為

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f = \frac{1}{v} \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (4-3)$$

聲子強度(phonon intensity)可定義為聲子的能量流，為單位面積，單位時間下經過的聲子數目乘上一個聲子的強度。在球座標下，聲子強度為

$$I(\theta, \phi, x, y, t) = \frac{1}{4\pi} \sum v f \hbar \omega D(\omega) \quad (4-4)$$

其中 θ 為極化角， ϕ 為方位角。座標系統如圖 4-1。4-4 式中，聲子強度對各種頻率做積分，然而，假設聲子強度與頻率無關， $D(\omega)$ 是單位體積的態位密度(density of state)， \hbar 為普朗克常數(Planck constant)， v 為聲子群速度(group velocity)。將 4-3 式乘上 $v\hbar\omega D(\omega)$ 並使用 4-4 式的定義，可得聲子輻射方程式[33]-[37]。

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \nabla I = \frac{1}{v} \frac{I_0[T(x, y)] - I}{\tau} \quad (4-5)$$

其中 I_0 為平衡狀態下的聲子強度，可對整個立體角取平均:

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \nabla I = \frac{1}{v} \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I d\Omega - I \quad (4-6)$$

我們假設其為穩態，可由聲子輻射強度得到等效溫度。假設其比熱為常數，等效溫度可表示為

$$T(x, y) = \frac{4\pi I_0(x, y)}{C|v|} \quad (4-7)$$

波茲曼方程式中， ∇I 可表示為

$$\nabla I = \frac{dI}{dx} \frac{dx}{ds} + \frac{dI}{dy} \frac{dy}{ds} + \frac{dI}{dz} \frac{dz}{ds} \quad (4-8)$$

我們考慮二維情況，

$$\frac{dy}{ds} = \sin \theta \cos \phi \quad (4-9)$$

$$\frac{dx}{ds} = \cos \theta \quad (4-10)$$

由於是穩態，所以忽略掉時間項，可得二維聲子輻射方程式：

$$\cos \theta \frac{\partial I}{\partial x} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial I}{\partial y} = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I d\Omega - I \quad (4-11)$$

其中鬆弛時間乘上速度為平均自由路徑 Λ (mean free path)，為粒子經過兩次碰撞之間所走的距離平均值。材料的聲子平均自由路徑可由巨觀的熱傳導係數得知。

$$K = \frac{1}{3} C v \Lambda \quad (4-12)$$

其中 K 為熱傳導係數、 C 為單位體積的熱容量、 v 為聲子群速度。我們所使用的是 dispersion model， $C=0.93 \times 10^6$ (J/m³K)、 $v=1804$ (m/s)、 $\Lambda=260$ (nm)。在室溫下，大多數的 acoustic phonon 在 zone boundary 附近被激發，聲子群速度比聲速小很多，而 optical phonon 貢獻大部分的比熱但由於其近乎零的群速度所以只有少部分的熱傳導係數。所以較好估計平均自由路徑與群速度的方法是將橫向 (transverse) 與縱向 (longitudinal) 的 acoustic phonon 色散用 sine function 簡化，並扣掉 optical phonon 對比熱的影響來計算平均自由路徑 [38]。

4-2 數值方法

聲子輻射方程式為一積微分方程式，本文使用離散座標法(discrete ordinate method)或稱 S_N Method 來簡化聲子強度對空間立體角的積分。把整個立體角的聲子輻射強度分成 n 分量乘上對應的權重函數 w (quadrature weights)相加。權重函數需滿足總合為立體角：

$$\int_{4\pi} d\Omega = 4\pi = \sum_{i=1}^n w_i \quad (4-13)$$

而權重函數與方向的組合需總合為零。

$$\int_{4\pi} \hat{s} d\Omega = 0 = \sum_{i=1}^n w_i \hat{s}_i \quad (4-14)$$

每個方向代表的方向餘弦(direction cosine)的值也不同。二維聲子輻射方程式 4-11 可簡化成

$$\cos \theta \frac{\partial I}{\partial x} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial I}{\partial y} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sum_{i=1}^n w_i I_i - I}{\Lambda} \quad (4-15)$$

解方程式可得到每個方向的聲子強度，而有效的溫度與熱通量可由聲子強度計算而得。在 x 方向的熱通量 q_x ：

$$q_x = \int_{4\pi} I d\Omega = \sum_{i=1}^n w_i I_i \quad (4-16)$$

有效的熱傳導可由 x 方向的平均熱通量求得，熱傳導為

$$K = \frac{\bar{q}_x(0)L}{T_h - T_c} \quad (4-17)$$

解方程式 4-15 式用到的是有限元素法(finite elements method)，在本文，疊代(iteration)的 error 設定為 1×10^{-7} ，符合此條件則計算中止。

4-3 模擬結果

4-3-1 二維薄膜

我們使用離散座標法來計算二維薄膜，使用 S_2 總共有八個方向，但若使用在二維，

則縮減為四個方向，權重函數要兩倍以維持總合為 4π 。所使用的方向餘弦與權重函數如表 4-1[39]。在二維模型中，薄膜兩側 x 方向為定溫邊界條件，給定聲子強度：

$$X=0, I=I(T_0) \quad (4-18)$$

$$X=L, I=I(0) \quad (4-19)$$

其中 $T_0=1$ ，在 y 方向的邊界條件，我們使用鏡面反射(specular reflection)來處理，鏡面反射會使動量守恆，不會因為邊界造成額外的阻值。當考慮完全的鏡面反射時，反射的聲子可用入射聲子的虛像來表示。如圖 4-2。

聲子的紐森數 Kn (Knudsen number)定義為 Λ/L ，為平均自由路徑除以薄膜厚度，我們取 $Kn=10、1、0.1$ 來探討二維薄膜的熱傳，溫度分布情形如圖 4-3、4-4、4-5。設 $X=0$ 時， $T_0=1$ 。當紐森數為 0.1 時，聲子以擴散方式傳熱，邊界並沒有太大影響。當紐森數為 1 時，熱傳導值下降，可看出因邊界造成的尺寸效應。當紐森數為 10 時，平均自由路徑是薄膜厚度的 10 倍，聲子傳輸趨向彈道型(ballistic)，聲子強度梯度的斜率較小，其熱傳導值只有塊材的 10% 。將等效熱傳導係數與塊材熱傳導係數的比值對紐森數作圖，如圖 4-6。



4-3-2 二維奈米孔洞結構

我們模擬二維奈米單孔洞的情形，來探討奈米結構對熱傳導產生的影響。為了較準確的看出奈米結構的影響，我們使用離散座標法 S_4 來分割立體角， S_4 相關權重函數與方向餘弦於表 4-2。 S_4 在二維下有 12 個方向，是 S_2 的三倍。其結構及聲子方向示意圖如圖 4-7，其中 x 方向的邊界條件同 4-18、4-19 式， $T_0=3$ ， y 方向的邊界與單孔邊界皆使用鏡面反射。我們分別模擬紐森數 $0.1、1、10$ 與孔洞大小 $d=0.16L、d=0.35L$ 與 $d=0.55L$ ，聲子強度分布如圖 4-8、4-9、4-10。並將不同 Kn 等效熱傳導係數與塊材熱傳導係數的比值對孔洞大小作圖於圖 4-11。可看出孔洞越大則熱傳導值越小。

4-3-3 二維奈米線薄片

接著我們使用聲子輻射方程式來模擬 Hot-Disk 所量測的奈米線薄片結構，使用離

散座標法 S_4 ，相關長度參數與示意圖如圖 4-12。其中 X 方向為定溫邊界，由奈米線一端加熱，在 $X=0$ 時溫度為 $T_0=1$ ， $X=650 \mu\text{m}$ 時溫度為 0。Y 方向在上下邊界與奈米線側壁為隔熱邊界(adiabatic)，使用散射來處理， L_g 為奈米線的寬度， L_h 則為孔洞的寬度，當面積比為 3:2 時，意即孔洞占 40%。 L_w 為孔洞的深度或奈米線的長度，當 L_w 為 0 時則為沒有奈米結構的矽薄片。我們取 $L_w=0、35、50、100、130、180、215、320 \mu\text{m}$ 。關於邊界要用鏡面反射還是散射處理，我們參考 Ziman[40]提出的 interface specularity parameter p ，

$$p = \exp\left(-\frac{16\pi^3\delta^2}{\lambda^2}\right) \quad (4-20)$$

其中 δ 是界面粗糙度(interface roughness)， λ 是聲子的波長(dominant phonon wavelength)。 $p=1$ 表示完全的鏡面反射， $p=0$ 表示完全的散射。在室溫下，聲子波長 $\lambda = hv/k_B T$ 約為 1nm， h 為普朗克常數、 k_B 為波茲曼常數、 v 為聲速。而使用無電鍍蝕刻生成的矽奈米線，粗糙度約為 1-5 nm，周期為數 nm，所以 p 接近零，可假設邊界為完全散射(totally diffuse)[41]。

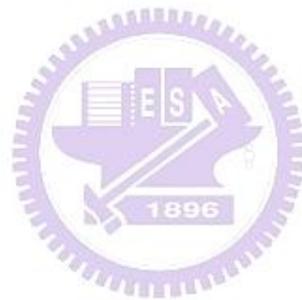
除了使用聲子輻射方程式外，我們另外使用熱阻串聯模型(series thermal resistance)來模擬相同結構做為比較，熱阻串聯為

$$\frac{d_t}{k_{\text{eff}}A_t} = \frac{d_1}{k_1A_1} + \frac{d_2}{k_2A_2} \quad \left(\frac{\text{K}}{\text{W}}\right) \quad (4-20)$$

d 為結構的長度， k 為熱傳導， A 為截面積。 d_1 、 A_1 為奈米線的長度與截面積， d_2 、 A_2 則為薄片的長度與截面積，我們奈米線與薄片皆使用 bulk 的熱傳導係數，由截面積設定面積比，可以得到整個結構的等效熱傳導係數 k_{eff} 。使用熱阻串聯模型得到熱傳導係數降低，來自於空氣的影響，因為奈米線的熱傳導係數是使用 bulk 的值，此種模擬沒辦法看到奈米線尺寸效應所帶來的熱傳導係數降低。

圖 4-13 為模擬與實驗結果。由於每種長度奈米線試片其密度皆不同，越長的奈米線試片其密度越低，即空氣比例越高。如果不考慮薄片基板，單考慮奈米線與空氣的那一層，仍然還是較長奈米線所占的密度較低，因為其蝕刻時間較久。奈米線所占的重量比在奈米線與空氣區域約為 50%-70%，由於都是矽，可把重量比考慮成體積比，所以我

們取奈米線與空氣比例為 3:2 來，即奈米線占 60%來模擬，設 $L_g:L_h$ 為 3:2。從模擬結果可以看出，當奈米線長度越長，其等效熱傳導係數越低。此種結果在熱阻串聯模型可解釋為空氣的影響，因其降低來自於奈米線與矽基板的截面積不同。而在聲子輻射方程式的模擬裡，除了空氣造成的影響，還有來自奈米線尺寸效應的影響，所以等效熱傳導係數比熱阻串聯還要來的低。其聲子輻射方程式所模擬的結果即為理想狀況，實際的試片裡，較細的奈米線由於長寬比過高容易傾斜或斷裂，較為直徑較粗的奈米線，所以熱傳導值沒有聲子輻射方程式模擬的值那麼低。然而，單根矽奈米線的直徑要到 $4\mu\text{m}$ ，其熱傳導係數模擬值才會接近塊材，因此直徑小於 $4\mu\text{m}$ 的奈米線，多少都會有尺寸效應。而單根奈米線，長度超過 $30\mu\text{m}$ 後熱傳導模擬值則達到穩定，所以圖 4-13，聲子輻射方程式的結果，其奈米線小於 $30\mu\text{m}$ 時斜率較大，之後斜率則漸漸變小。



	Free Electron	Phonon	Photon
Generation	Ionization or Excitation	Lattice Vibration	Atomic, Molecule Transition
Propagation Media	Vacuum or Media	Media only	Vacuum or Media
Statistics	Fermion	Boson	Boson
Frequency	Zero-Infinity	Debye cut-off	Zero-Infinity
Dispersion	$E = \hbar^2 q^2 / 2m$	$E = E(q)$	$v = c / \lambda$
Velocity	$\sim 10^6$ m/s	$\sim 10^3$ m/s	$\sim 10^8$ m/s

表 4-1. 熱載子的基本性質。

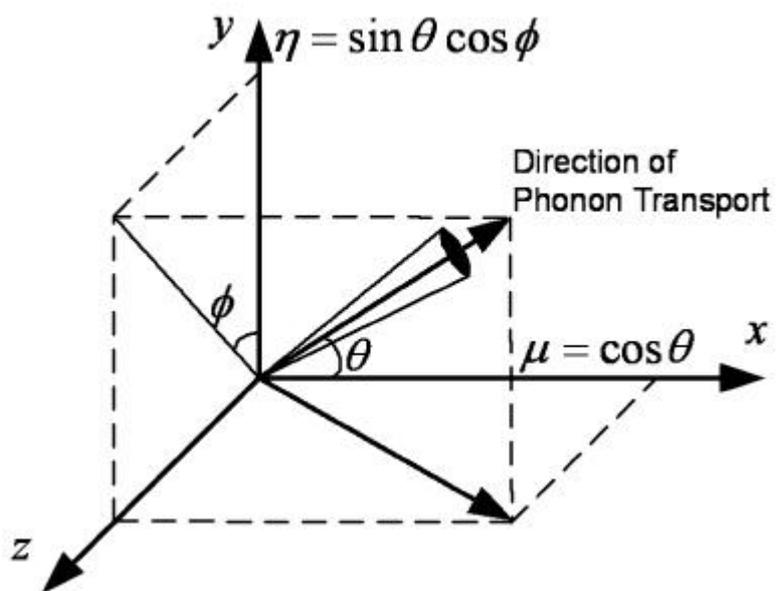


圖 4-1. 聲子傳輸座標系統。

Order of Approximation	Ordinates			Weights w
	ξ	η	μ	
S_2 symmetric	0.5773503	0.5773503	0.5773503	1.5707963
S_2 nonsymmetric	0.5000000	0.7071068	0.5000000	1.5707963
S_4	0.2958759	0.2958759	0.9082483	0.5235987
	0.2958759	0.9082483	0.2958759	0.5235987
	0.9082483	0.2958759	0.2958759	0.5235987

表 4-2. 權重函數與方向餘弦。

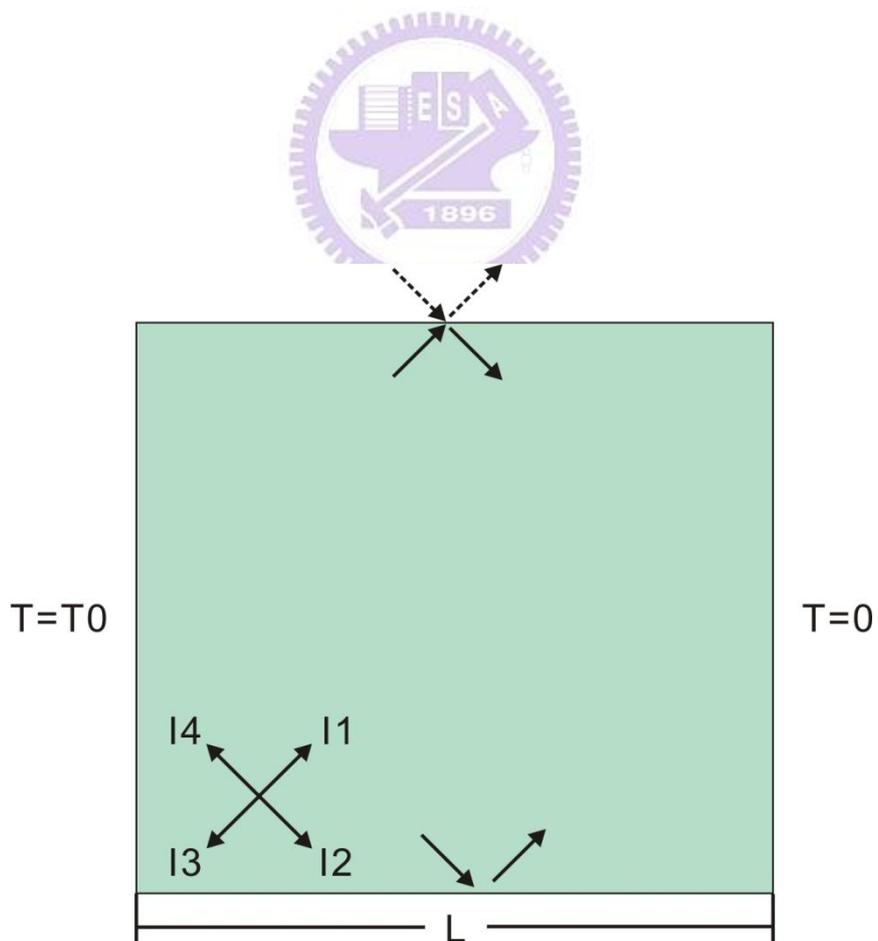


圖 4-2. 二維薄膜聲子方向示意圖。

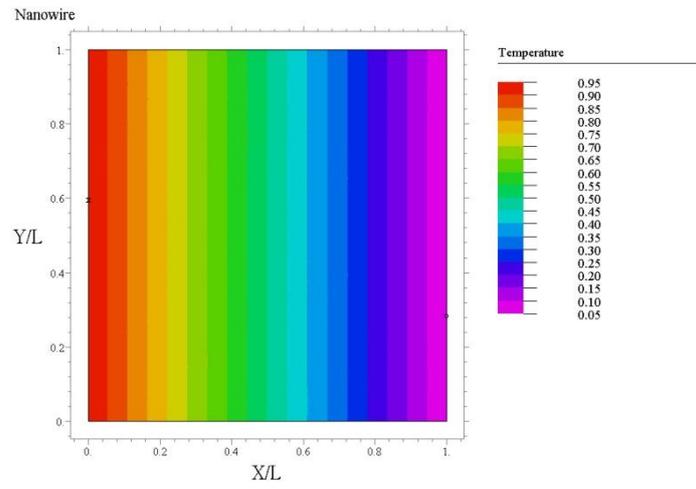


圖 4-3. $Kn=0.1$ 二維薄膜溫度分布。

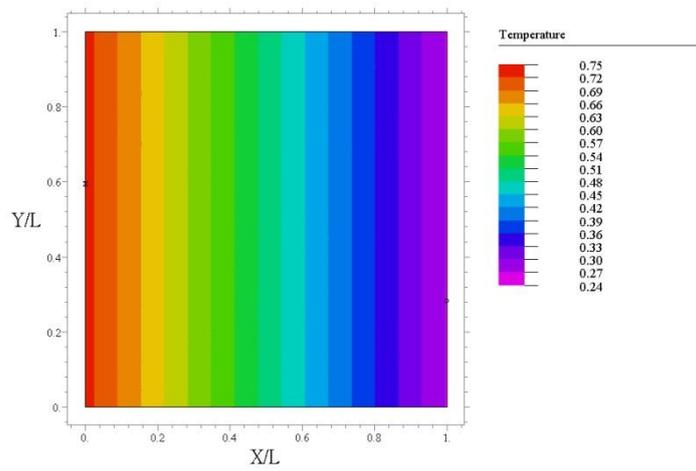


圖 4-4. $Kn=1$ 二維薄膜溫度分布。

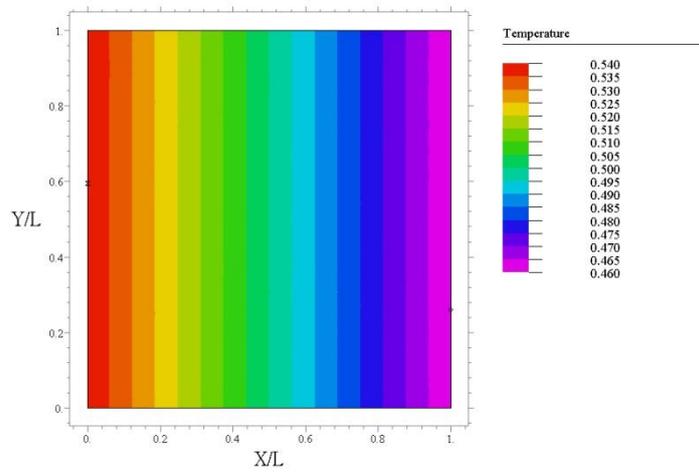


圖 4-5. $Kn=10$ 二維薄膜溫度分布。

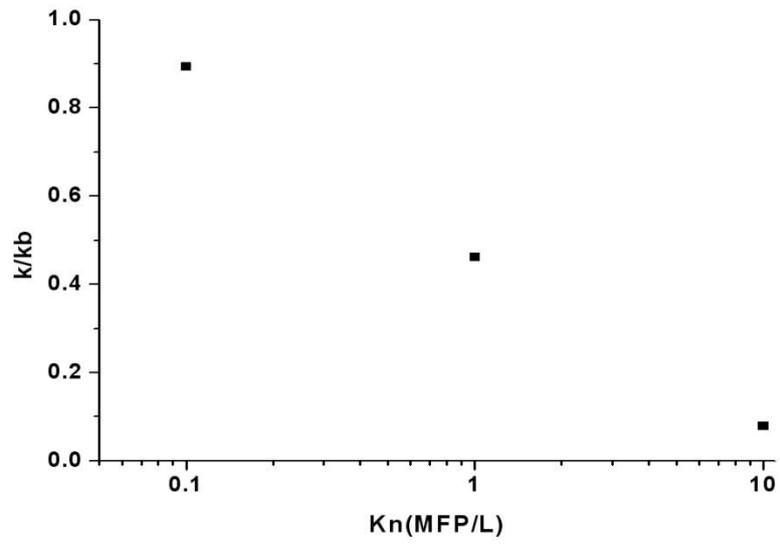


圖 4-6. 二維薄膜有效熱傳導係數
與塊材比值和紐森數作圖。

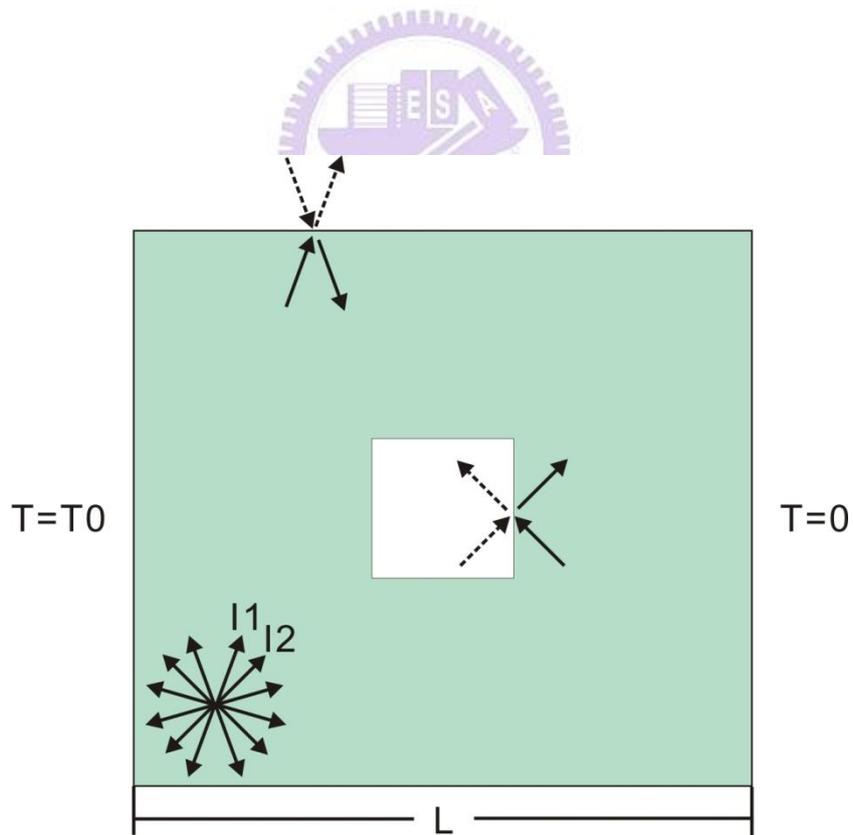
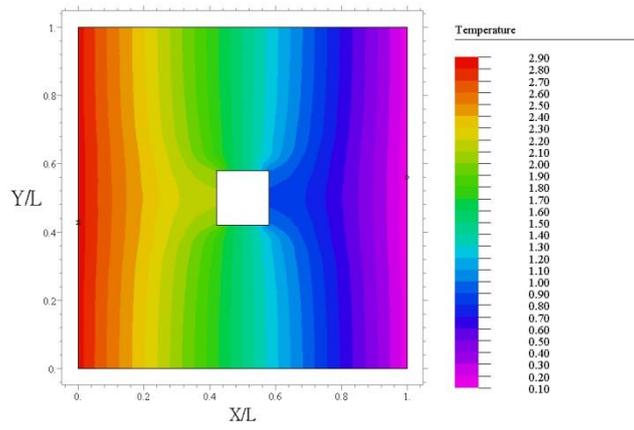
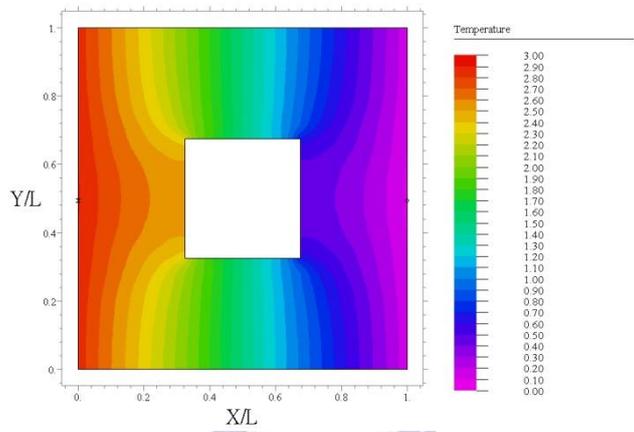


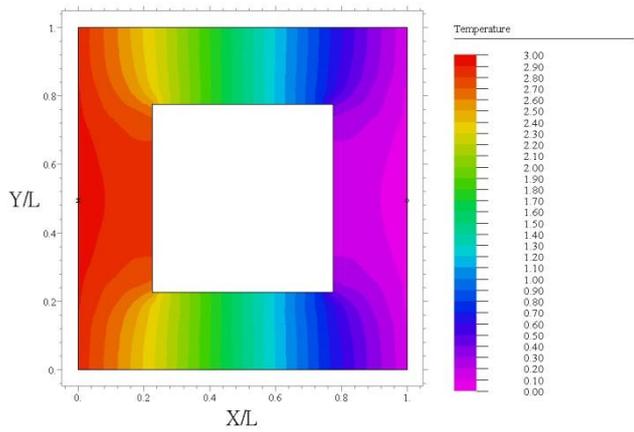
圖 4-7. 二維奈米孔洞聲子方向示意圖。



(a)



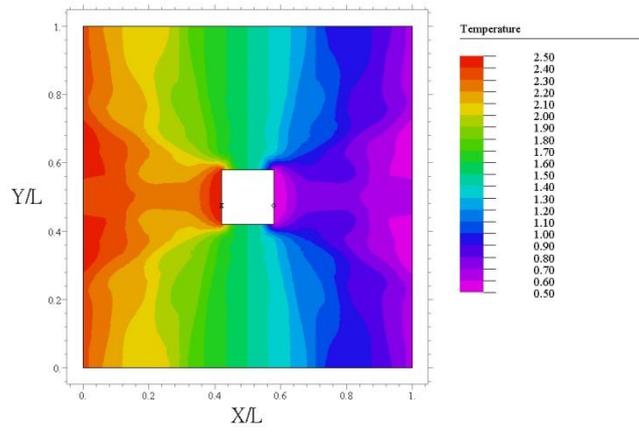
(b)



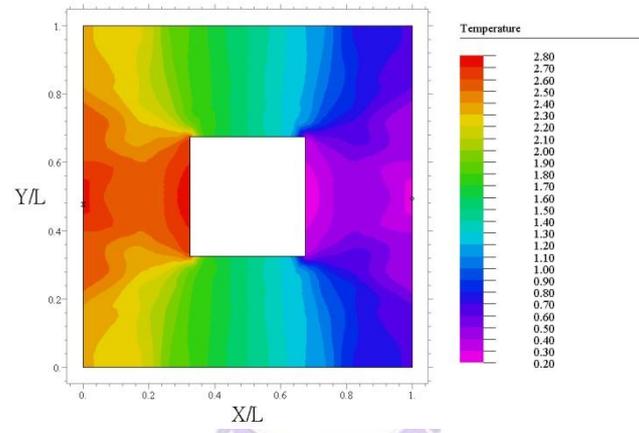
(c)

圖 4-8. 二維奈米孔洞溫度分布

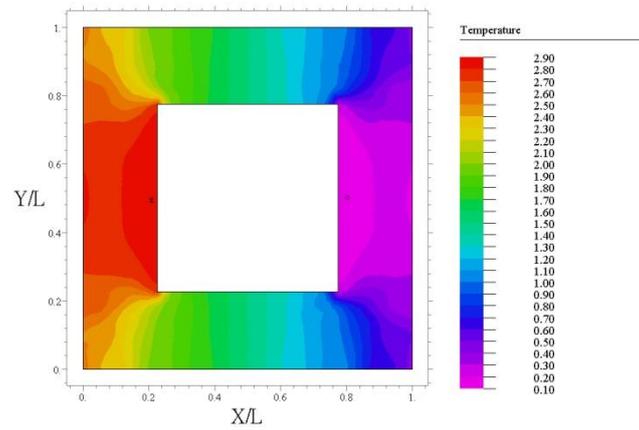
$Kn=0.1$, (a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$



(a)



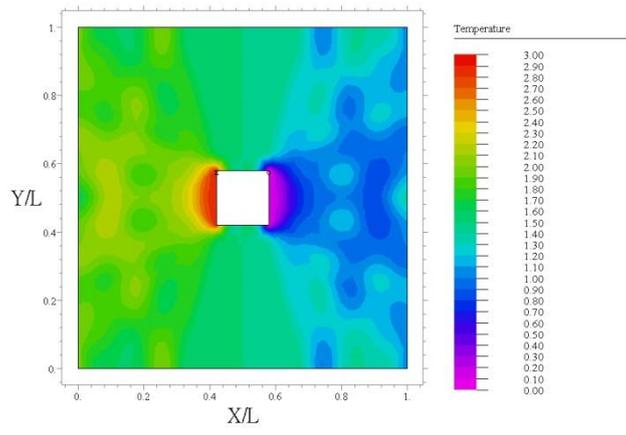
(b)



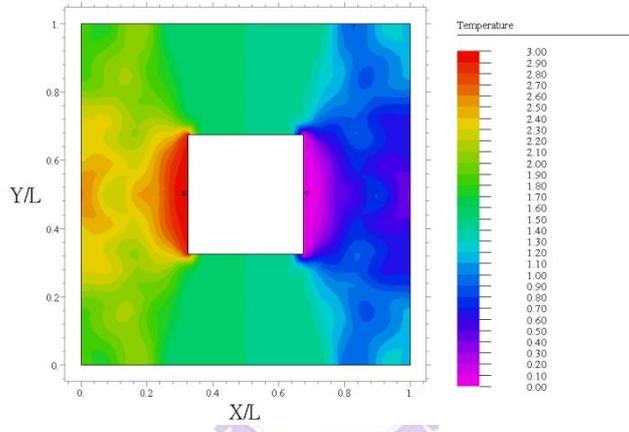
(c)

圖 4-9. 二維奈米孔洞溫度分布

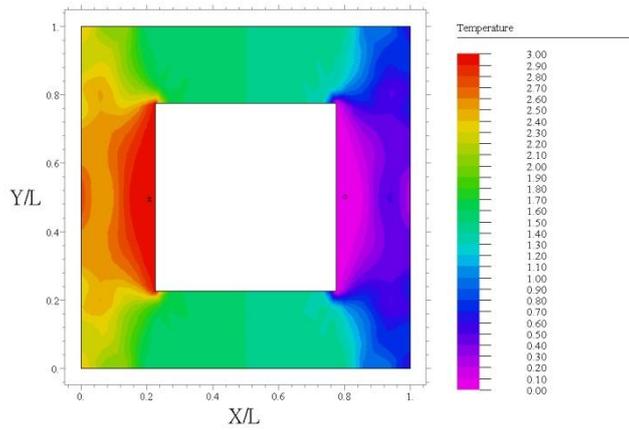
$Kn=1$, (a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$



(a)



(b)



(c)

圖 4-10. 二維奈米孔洞溫度分布

$Kn=10$, (a) $d=0.16L$ (b) $d=0.35L$ (c) $d=0.55L$

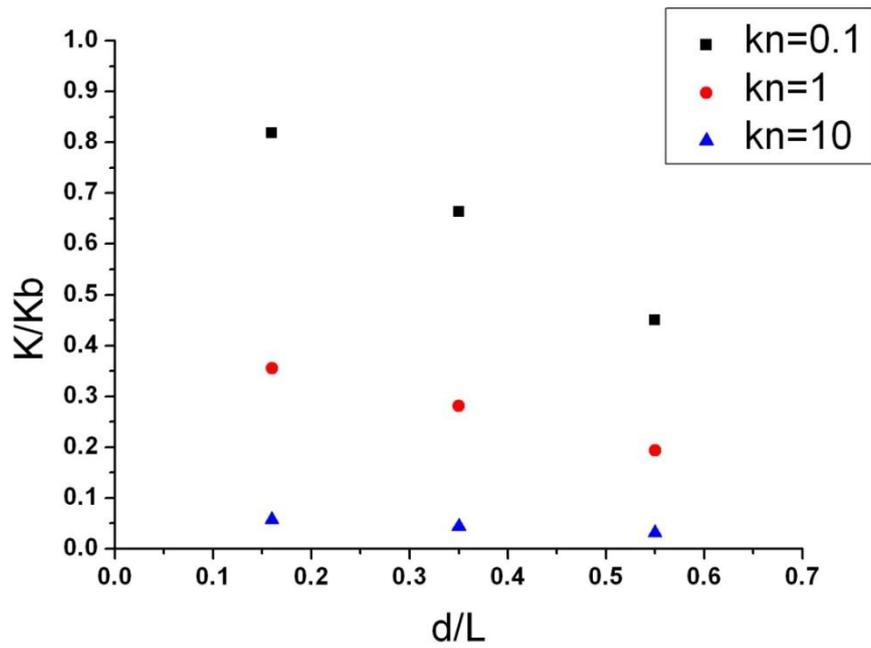


圖 4-11. 不同 Kn 等效熱傳導係數與塊材熱傳導係數的比值對孔洞大小作圖。

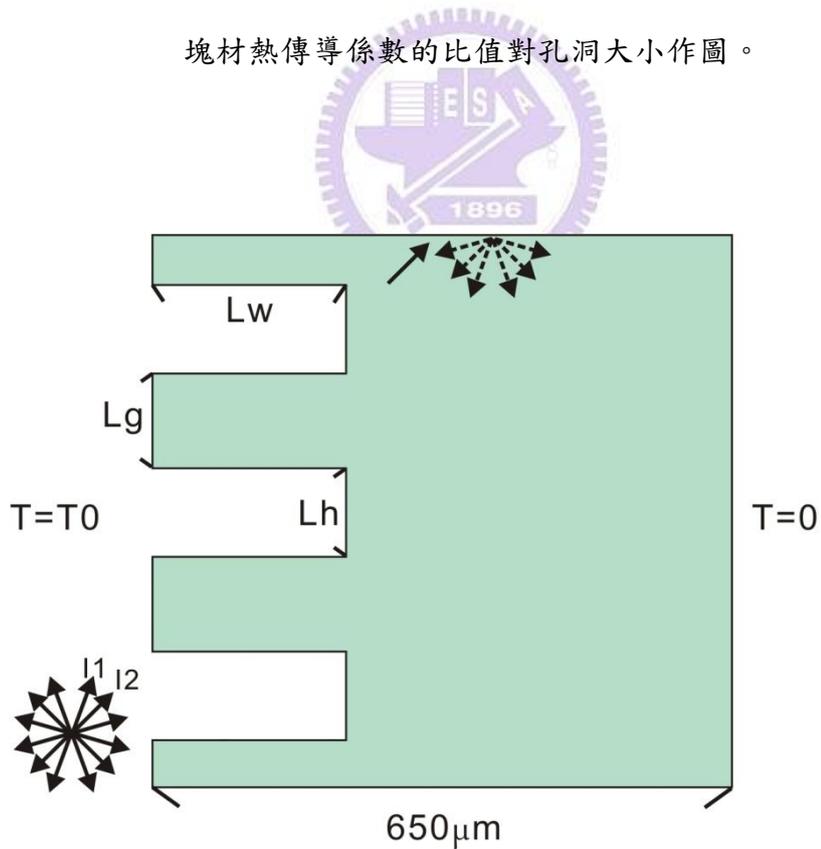


圖 4-12. 二維奈米線薄片邊界散射與幾何結構示意圖。

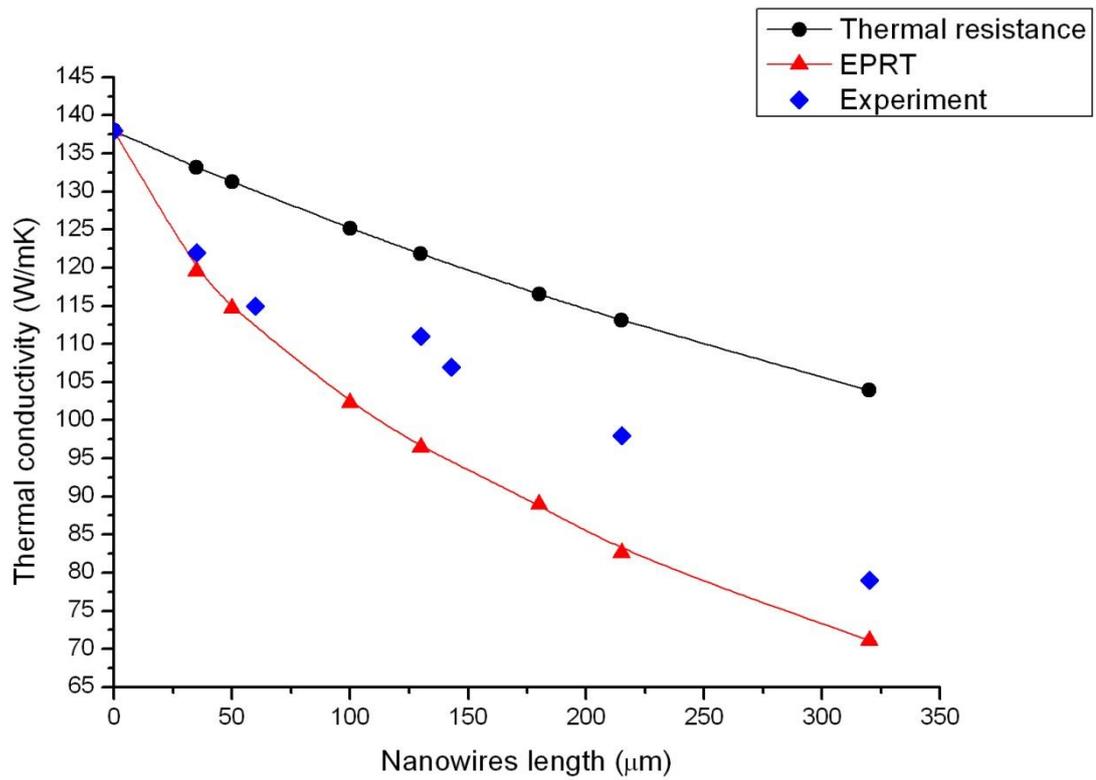


圖 4-13. 模擬與實驗結果。



第五章 總結與未來展望

本文使用瞬態平面熱源法量測矽奈米線薄片的熱傳導值，發現其等效熱傳導值將隨著奈米線的高度而降低，以 $320\ \mu\text{m}$ 的奈米線薄片來說，熱傳導值降低了約 43%。更進一步使用聲子輻射方程式模擬，可得到有奈米結構尺寸效應的理想值趨勢變化，以利得知未來研究方向，例如矽奈米線越細越好。由於量測的關係，我們使用厚度 $650\ \mu\text{m}$ 的矽晶片做為基板，然而真正達到熱傳導係數降低可使用更薄的基板，利用現有的半導體技術，可大量生產低成本的生產較薄的矽奈米線，使得此結構不再像超晶格或量子點熱電材料，只能做為學術研究。



參考文獻

1. Francis J. DiSalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation”, *Science*, **285**, 703, 1999.
2. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, New York, 2001.
3. G. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, pp. 407–440, 1995.
4. A.J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren and G. Chen, “Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects”, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 466, 2009.
5. L. Hicks and M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, 16631, 1993.
6. R. Venkatasubramanian, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, in *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, **71**, 175, 2001.
7. G. Chen, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, in *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, **71**, 203, 2001.
8. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, *Nature*, **451**, 163, 2008.
9. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard Iii and J. R. Heath, *Nature*, **451**, 168, 2008.
10. R. Yang, G. Chen and M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **72**, 125418, 2008.
11. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Science*, **320**, 634, 2008.
12. G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Nano Lett.*, **8**, 4670, 2008.
13. A. S. Henry and G. Chen, *J. Comput. Theor. Nanosci*, **5**, 141, 2008.

14. S.B. Riffat, X. Ma, “Thermoelectrics: a review of present and potential applications”, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 913, 2003.
15. H. Hachiuma, K. Fukuda, (2007, September), “Activities and Future Vision of Komatsu Thermo modules”, *Proc. Of ECT*, 2007.
16. Li D, Wu Y, Kim P, Yang P and Majumdar A, “ Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires” ,*Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2934, 2003.
17. Kui-Qing Peng, Yun-Jie Yan, Shang-Peng Gao, and Jing Zhu, “Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry”, *Adv. Mater.*, **14**, 1164, 2002.
18. Chia-Lung Lee, Kazuya Tsujino, Yuji Kanda, Shigeru Ikeda and Michio Matsumura “Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts”, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1015, 2008.
19. Kuiqing Peng, Juejun Hu, Yunjie Yan, Yin Wu, Hui Fang, Ying Xu, Shuitong Lee, and Jing Zhu, “Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles”, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 387, 2006.
20. Yan-Yan Song, Zhi-Da Gao, John J. Kelly, and Xing-Hua Xia, “Galvanic Deposition of Nanostructured Noble-Metal Films on Silicon”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, C148, 2005.
21. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, “Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition”, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 127, 2002.
22. Kuiqing Peng, Hui Fang, Juejun Hu, Yin Wu, Jing Zhu, Yunjie Yan, and Shuitong Lee, “Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7942, 2006.
23. Hui Fang, YinWu, Jiahao Zhao and Jing Zhu, “Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays”, *Nanotechnology*, **17**, 3768, 2006.

24. Ming-Liang Zhang, Kui-Qing Peng, Xia Fan, Jian-Sheng Jie, Rui-Qin Zhang, Shuit-Tong Lee, and Ning-Bew Wong, "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching", *J. Phys. Chem.*, **112**, 4444, 2008.
25. T. Log, S. E. Gustafsson, "Transient Plane Source Method, TPS", *Fire and Materials*, **19**, 43, 1995.
26. Silas E. Gustafsson, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials", *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 1991.
27. Yi He, "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor", *Thermochimica Acta*, **436**, 122, 2005.
28. Vlastimil Bohac, "Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer", *Review of Scientific Instruments*, **71**, 2452, 2000.
29. Silas E. Gustafsson, "Thermal transport studies of electrically conducting materials", *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 727, 1986.
30. Majumdar, A., "Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Film," *ASME Journal of Heat Transfer*, **115**, 7, 1993.
31. G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons*. London, U.K.: Oxford Univ. Press, 2005.
32. A. A. Joshi and A. Majumdar, "Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films," *J. Appl. Phys. Lett.*, **74**, 31, 1993.
33. G. Chen "Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices," *Phys. Rev. B*, **57**, 14 958, 1998.
34. N. Mingo, "Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations," *Phys. Rev. B*, **68**, 113 308-1, 2003.
35. R. Yang, G. Chen, and M. S. Dresselhaus, "Thermal conductivity of core-shell and

- tubular nanowires,” *Nano Lett.*, **5**, 1111, 2005.
36. R. G. Yang and G. Chen, “Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites,” *Phys. Rev. B*, **69**, 195 316-1, 2004.
37. Koji Miyazaki, Toyotaka Arashi, Daisuke Makino, and Hiroshi Tsukamoto, “Heat Conduction in Microstructured Materials ”, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, **29**, 247, 2006.
38. Y. S. Ju and K. E. Goodson, “Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm”, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3005, 1999.
39. M.F. Modest, “Radiative Heat Transfer,” McGraw-Hill, New York, 1993.
40. J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* ~Oxford University, Press, London, 1985.
41. D Terris, K Joulain, D Lacroix and D Lemonnier, “Numerical simulation of transient phonon heat transfer in silicon nanowires and nanofilms”, *Journal of Physics: Conference Series* **92**, 012077, 2007.

