

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

薄膜熱傳分析研究  
Analysis of heat transfer of thin films

計畫編號：1002001INER041

受委託機關(構)：國立成功大學

計畫主持人：林仁輝

聯絡電話：06-2757575-62155

E-mail address：jflin@mail.ncku.edu.tw

核研所聯絡人員：梁文龍

報告日期：中華民國 100 年 12 月 06 日

## 目錄

壹、計畫緣起與目的 .....	3
一、計畫緣起.....	3
二、研究目的.....	3
三、研究內容.....	4
四、文獻回顧.....	5
貳、 研究方法與過程.....	11
一、基礎理論.....	11
(一)微觀熱傳導 .....	11
(二)薄膜尺度效應(size effect) .....	13
(三)溫度對熱傳導係數的影響 .....	16
(四)介面熱阻(interfacial thermal resistance) .....	19
二、實驗過程.....	22
(一)實驗理論 .....	22
(二)實驗方法與架構 .....	25
(三)實驗量測 .....	35
參、主要發現與結論 .....	49

一、實驗結果與討論.....	49
(一)克服熱電偶溫度擷取差異性問題: .....	49
(二)使用變頻率方法: .....	49
(三)修正基本相位差 .....	49
(四)本研究改良溫度震盪法的優點: .....	50
二、未來展望.....	51
肆、參考文獻 .....	52

## 圖目錄

圖 1- 1 .....	5
圖 1- 2 各種薄膜懸空式結構[2] .....	6
圖 1- 3 三倍頻法量測架構示意圖[3] .....	7
圖 1- 4 以雷射脈衝為熱源的量測方法[4] .....	8
圖 1- 5 雷射脈衝方法實驗設置圖[6] .....	10
圖 1- 6 Mirage 所提出的光偏移測溫方法實驗架構圖[7] .....	10
圖 2- 1 薄膜厚度與平均自由徑關係圖 .....	13
圖 2- 2 低溫情況下，熱載子數量低，平均自由路徑大	17
圖 2- 3 極低溫情況下，熱載子數量極低，平均自由路徑極 大.....	17
圖 2- 4 高溫情況下，熱載子數量高，平均自由路徑小	17
圖 2- 5 Si 的溫度對熱傳導係數曲線圖[12].....	18
圖 2- 6 Cu 的溫度對熱傳導係數曲線圖[12].....	19
圖 2- 7 聲子碰到介面時所產生的散射現象 .....	20
圖 2- 8 利用分子動力學模擬出邊界熱阻的現象[13] ..	21
圖 2- 9 在假設一維熱傳及材料均質情況下的量測架構圖 .....	24

圖 2- 10	藉由量測到的溫度震盪曲線可以找出相位落後差 值.....	24
圖 2- 11	製冷片圖 .....	25
圖 2- 12	製冷片構造示意圖，利用熱電效應來製造溫度梯 度.....	26
圖 2- 13	555 震盪電路外觀.....	26
圖 2- 14	555 震盪電路之電路圖.....	27
圖 2- 15	K 型熱電偶，線徑為 $100\ \mu\text{m}$ .....	27
圖 2- 16	NI 公司的擷取卡，型號為 NI9219，每秒可擷取 7 個數據.....	28
圖 2- 17	RC 乘積與週期呈線性關係.....	29
圖 2- 18	太陽能電池元件外觀，尺寸為 $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ ....	30
圖 2- 19	可撓性太陽能電池構造示意圖，根據核研所的資 料，ITO 層及 Si 層膜厚均為 200nm，基板材質為不鏽鋼 .....	30
圖 2- 20	ITO 薄膜在低倍率下的 SEM 俯視圖.....	31
圖 2- 21	鍍一層 Si 薄膜的試片 .....	31
圖 2- 22	Si 薄膜結構圖，底材露出部分是為了實驗量測而 特製.....	32

圖 2- 23	Si 薄膜在低倍率下的 SEM 俯視圖.....	32
圖 2- 24	製冷片在溫度震盪過程中過熱導致整體曲線趨勢 上升.....	33
圖 2- 25	夾具架構圖，其材質為壓克力，製冷片下面加裝 散熱鰭片以及風扇.....	33
圖 2- 26	散熱夾具實物圖 .....	34
圖 2- 27	溫度震盪波趨勢平穩且穩定時間足夠做量測分析 .....	34
圖 2- 28	實驗器材整體架構配置圖 .....	35
圖 2- 29	太陽能電池元件 ITO 薄膜層的量測示意圖 ...	36
圖 2- 30	藉由特製的單層 Si 膜試片可量測露出的底材部分 之溫度震盪，並求得 Si 層的熱擴散係數.....	36
圖 2- 31	ITO 薄膜量測的溫度震盪波圖.....	37
圖 2- 32	利用 MATLAB 程式做曲線擬合，實線部分為擬合之 曲線.....	38
圖 2- 33	變頻率方法找出熱擴散係數示意圖 .....	41
圖 2- 34	實驗結果顯示相位差與頻率呈正比關係 .....	42
圖 2- 35	$\xi^2-\omega$ 圖，實線為線性迴歸後之直線.....	42
圖 2- 36	量測基本相位差之實驗架構示意圖 .....	44

圖 2- 37	基本相位差會隨著頻率而增加 .....	44
圖 2- 38	實際量測出的斜率與基本相位誤差造成的斜率示意圖.....	45
圖 2- 39	為了扣除基本相位誤差所設計的實驗架構 ...	46
圖 2- 40	ITO 薄膜的 $\xi$ - $\omega$ 圖 .....	47
圖 2- 41	Si 薄膜實驗架構示意圖.....	48
圖 2- 42	Si 薄膜的 $\xi$ - $\omega$ 圖 .....	48

## 表目錄

表 2- 1	Ito 薄膜之熱擴散係數不同四次的量測結果 ...	39
表 3- 1	本研究結果與其他文獻做比對，表中數據單位為 m <sup>2</sup> /s.....	50



## 中文摘要

本研究針對開發中太陽能電池元件中薄膜層的熱擴散係數進行量測與分析。應用電漿輔助化學氣象沉積製程所鍍製的半導體薄膜尺度極小，其熱傳行為深受尺度效應以及介面熱阻的影響。本研究利用設計之制冷系統產生穩定的溫度震盪，量測相位落後對震盪頻率的變化，並配合監控環境飄移以修正誤差，成功地達到量取極薄厚度薄膜熱擴散係數的技術。

## **Abstract**

This project investigated the thermal diffusivity of the thin films of the developing solar cells. The thin films, which were produced using the plasma enhanced chemical vapor deposition systems, showed the thermal diffusion affected by the size and interface due to their extreme thickness. First for the temperature oscillation, a designed cooling system has been developed by a Peltier together with a NE555 chip. After that, the phase lags between temperature measurements varied with oscillation frequency were used to obtain the thermal diffusivity. The frequency sensitivity of phase lag caused from the environmental drift was monitored and then applied into compensating the measured results. The developed technique provided in this project can be useful for investigation of thermal diffusivity of thin films.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

隨著科技的日新月異，現在的電子產品也有了新的風貌，拋棄舊式給人硬梆梆的形象，軟性的電子產品已漸漸蓬勃發展，諸如智慧卡、電子紙、電子書、軟性紙音響、軟性螢幕以及可撓式太陽能電池等，都是靠微機電製程生產出的軟性電子產品的成果。其中可撓式太陽能電池是一個令人關注的產品之一。

可撓性太陽能電池是將 p-i-n 型結構以薄膜形式鍍製在可撓性的基板上，其中 p 層及 n 層主要作為內部電場，而 i 層則是由非晶矽薄膜所構成，作為吸光之用。在薄膜堆疊的製程以及受光照的使用過程中都會遭遇熱量傳遞的問題，因此量測並探討薄膜熱傳性質即為本計畫主要的目標。

### 二、研究目的

由核研所所開發的可撓性太陽能電池在薄膜沉積時的製程參數會影響到薄膜熱傳性質，在使用時可能造成熱量累積。本計畫設計適當溫度場以量測薄膜的熱傳性質，並考慮多層薄膜中微奈米尺

度效應、介面熱阻等因素所造成的熱傳機制。

### 三、研究內容

薄膜材料與塊材材料在成型方式上截然不同；就薄膜而言，其沉積方法主要包括物理氣相沉積法、化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、噴濺法與分子束磊晶生長技術等。而塊材材料大都是經過熔煉、壓延、引伸等朔性加工步驟所完成，因此雖然材料相同，其材料結構或是物理性質並不相同。在微奈米尺度下的薄膜熱傳性質與塊材熱傳性質亦不相同，故量測薄膜熱傳導性質時與量測塊材時都有其適用的方法。在熱傳導係數的量測上主要可以分為穩態法跟暫態法，一般塊材通常採用穩態法；穩態法就是擷取兩界面的溫度差來求取熱傳導係數。但在薄膜量測上因為溫度差異極小，不易準確分辨出溫差，因此使用穩態法有其困難，多半利用暫態法量測。溫度震盪法是暫態法中的一種，此方法主要是由擷取不同溫度侵入深度的溫度震盪波相位差來推出熱擴散係數。本研究將利用此法找出薄膜的熱傳性質，並對結果加以分析及討論。

#### 四、文獻回顧

雖然目前量測熱傳導性質的文獻相當多，但在薄膜熱傳導性質的量測上尚未找到能夠適用所有材料及尺寸的方法；量測上通常考量材料結構、尺寸或是其他特性來選用適用的方法。當薄膜尺寸小至微奈米尺度時會出現強烈的方向性，在量測薄膜熱傳方向上分為垂直薄膜厚度方向熱傳以及水平薄膜厚度方向熱傳兩種；量測方法則可分為熱傳導法與熱擴散法兩種[1]。

##### (1) 熱傳導法：

熱傳導法主要理論是根據傅立葉熱傳定律而來：

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1-1)$$

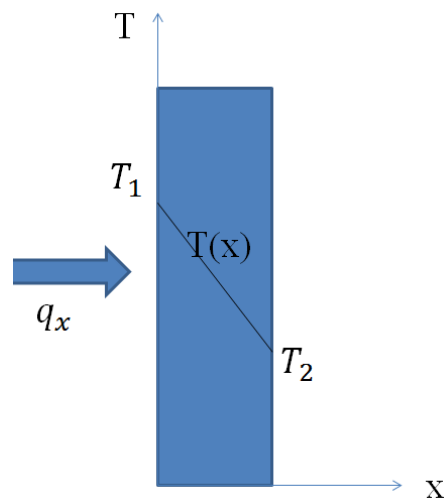


圖 1-1

圖 1-1 傅立葉傳定律示意圖

公式(1-1)中 $q_x$ 代表熱通量， $k$ 為熱傳導係數， $A$ 為熱量流過之截面

積。熱傳導法是擷取材料兩端之溫度差，配合已知的 $q_x$ 及 $A$ 來求出熱傳導係數。最常見的熱傳導量測法是懸空式結構，例如橋狀結構或薄膜結構等，製作時將加熱元件及測溫元件製作於懸空薄膜上，再利用公式(1-1)求取 $k$ 值。其中利用半導體製程製作微型橋狀結構、圓形薄膜以及方形薄膜結構更能將空間解析度大大提高。

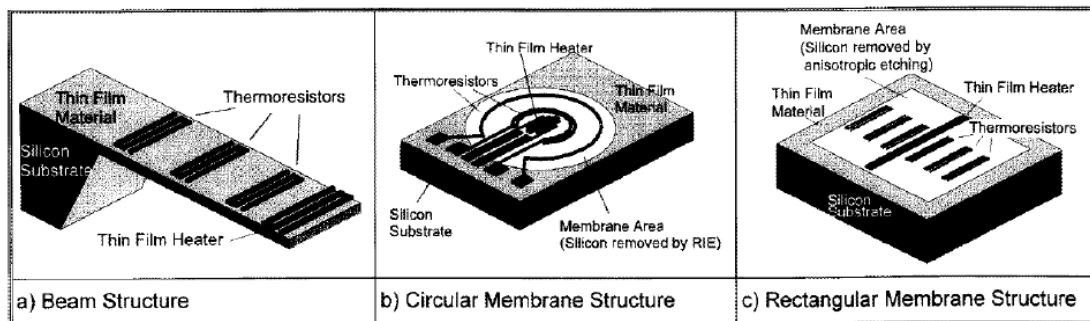


圖 1-2 各種薄膜懸空式結構[2]

這種懸空式薄膜樣品製作複雜，而且良率不高，所以此種方法一直沒有重大的突破。直到在近期因為製程技術的進步，熱傳導法的相關文獻才又開始發展起來。在近期的文獻中，又以三倍頻法較受矚目。在1989年D. G. Cahill [3] 首先提出了三倍頻法；其原理為在薄膜上鍍上一金屬線，提供一週期正弦波的電流作為加熱源，並同時由此金屬線作為溫度感測器(圖 1-3)。

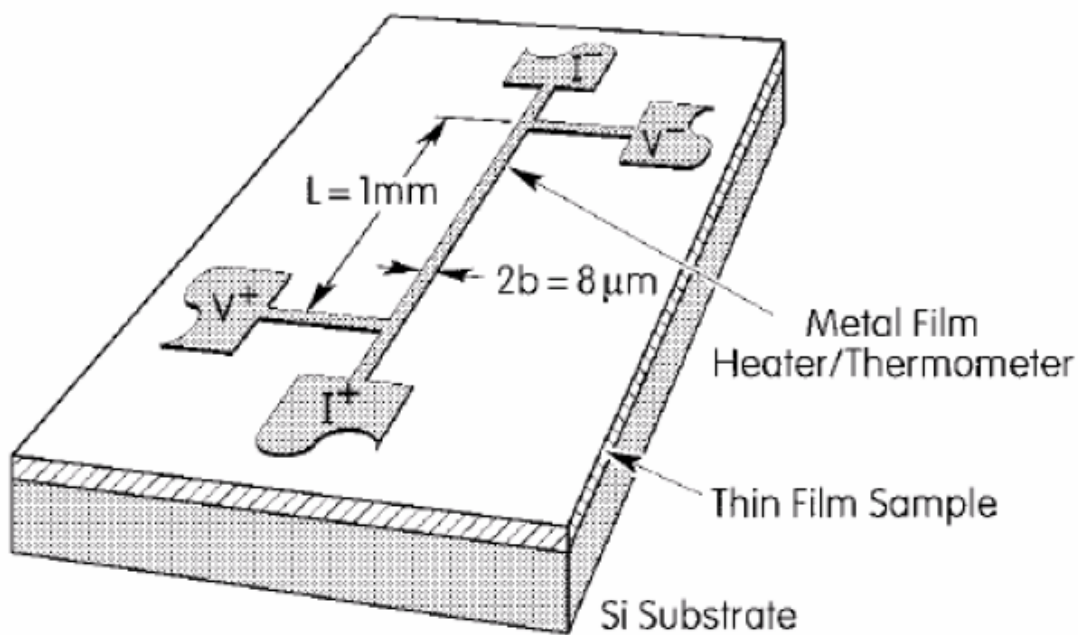


圖 1- 3 三倍頻法量測架構示意圖[3]

輸入固定頻率的正弦波電流所產生導線上的溫度將包含有基頻及二倍頻的震盪變化，而導線兩端所量測到的跨壓為三倍頻的震盪訊號，因此稱為三倍頻法。此方法的熱傳導係數公式如下：

$$k_{film} = \frac{p_l \cdot t}{2b(\Delta T_{heater} - \Delta T_{interface})} \quad (1-2)$$

$p_l$  為單位長度之輸入功率， $t$  為待測薄膜厚度， $b$  為金屬導線寬之半， $\Delta T_{heater}$  及  $\Delta T_{interface}$  分別代表加熱線溫度變化以及薄膜跟基板介面溫度，其中  $\Delta T_{heater}$  的公式如下：

$$\Delta T_{heater} = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha V_0} \quad (1-3)$$

$\alpha$  是導線電阻的溫度係數值， $V_0$  為未通入電流之電壓， $V_{3\omega}$  則為

通入電流後量測到的電壓訊號。而  $\Delta T_{interface}$  的公式如下：

$$\Delta T_{interface} = \frac{p_l}{\pi k_s} \left[ \frac{1}{2} \ln\left(\frac{D_s}{b^2}\right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) + \eta \right] \quad (1-4)$$

$k_s$  為基板之熱傳導係數， $D_s$  為基板之熱擴散係數， $\omega$  為輸入之頻率， $\eta$  為一常數，其值為 0.923。將量測到的  $V_{3\omega}$  值以及其他已知物理量代入公式(1-2)中即可求出熱傳導係數。除了上面提到的方法外，在 1994 年 Käding 等人[4]亦提出一利用雷射進行脈衝加熱後，再以熱反射方式量測薄膜在不同時間下溫度之衰減率的方法；其特點為非接觸式熱源，架構如圖 1-3 所示：

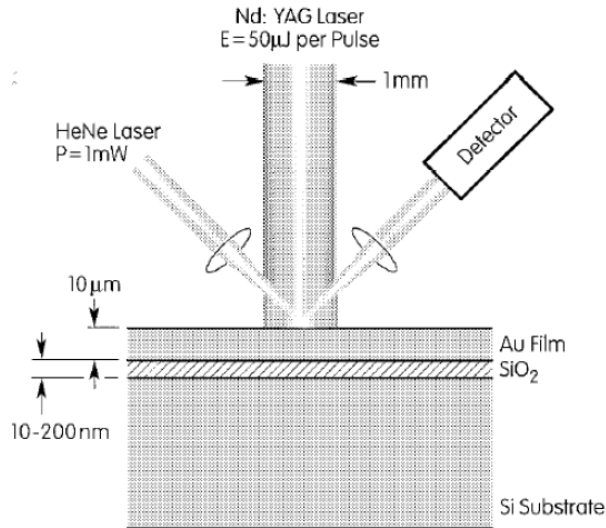


圖 1- 4 以雷射脈衝為熱源的量測方法[4]

## (2) 熱擴散法：

本篇研究所運用的方法為熱擴散法，即量測熱擴散係數而



非直接量測熱傳導係數；兩者之間的關係如下：

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (1-5)$$

$\alpha$  代表熱擴散係數， $k$  為熱傳導係數， $\rho$  為薄膜密度， $C$  為薄膜之比熱。由於量測到熱擴散係數後需要經由公式(1-5)轉換才能得到熱傳導係數，故熱擴散法屬於間接量測法。熱擴散法量測薄膜的理論主要由固態熱傳學中的熱擴散方程式來求取熱擴散係數：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1-6)$$

求取熱擴散係數的方法又可分為相位移法以及幅值法。熱擴散法的發展最早是由 1861 年的 Angström[5]所提出；藉由輸入溫度震盪波來找出薄膜兩界面之溫度震盪曲線之振幅比來求得熱擴散係數，詳細推導過程將於本文第參章詳細介紹。在之後的許多文獻也紛紛針對相位移法提出許多新方法，像是非接觸式加熱的雷射脈衝方法(圖 1-5)、以光線隨溫度反射角度之不同來推測溫度變化的光偏移方法等(圖 1-6)，但原理基本上都相同。

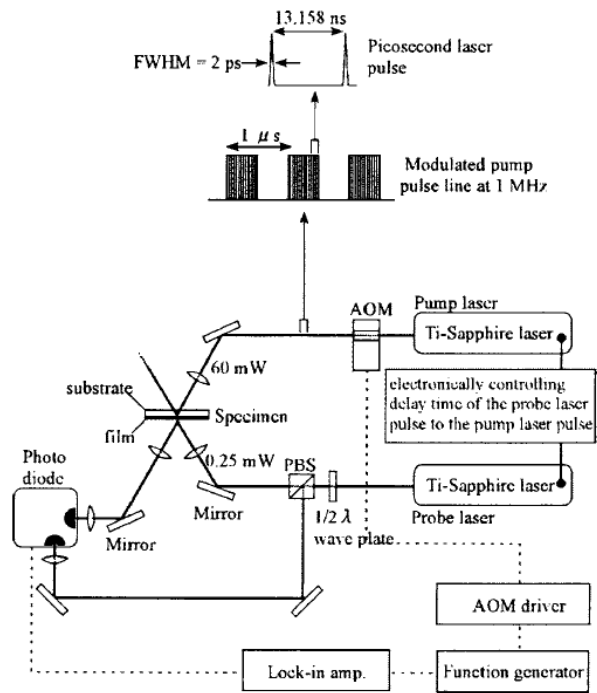


圖 1- 5 雷射脈衝方法實驗設置圖[6]

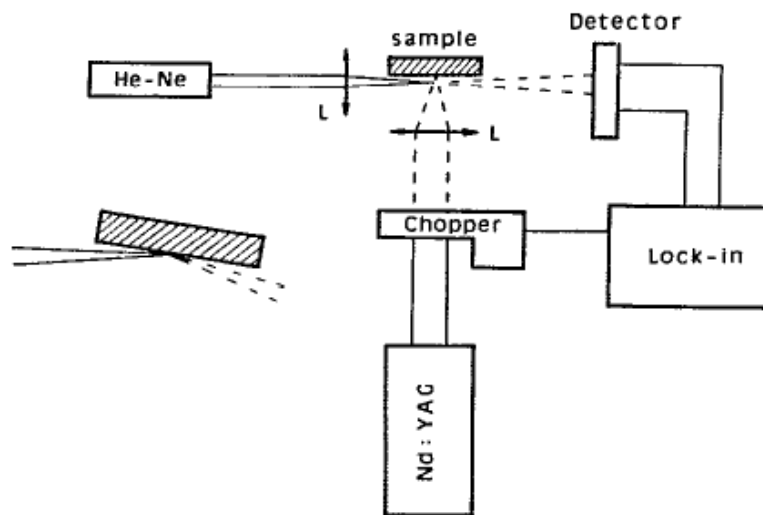


圖 1- 6 Mirage 所提出的光偏移測溫方法實驗架構圖[7]

## 貳、研究方法與過程

### 一、基礎理論

#### (一)微觀熱傳導

在固態物質中，熱能的傳遞主要藉由自由電子(free electron)和聲子(phonon)來達成，這兩者可以用熱載子(heat carrier)統稱之。導電材料以及絕緣材料的熱傳遞機制並不相同由於金屬與半導體均為導電性材料，內部具有聲子以及大量的自由電子，其中自由電子為主要的熱傳媒介，當自由電子運動時會造成熱量流動，此為電子傳導；在絕緣材料中，內部僅有聲子，其熱傳遞方式是由晶格(lattices)震盪來傳遞能量，而晶格振動形成的彈性波經由我們加以量化後就是聲子，此為聲子傳導。聲子攜帶的能量公式如下：

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad (2-1)$$

當材料尺寸小至微奈米尺度時，其熱傳導機制將與熱載子(自由電子及聲子)的平均自由路徑有密切的關係。根據古典理想分子動力學理論[8]，熱傳導係數可以簡單表示為：

$$k = \frac{1}{3} \rho c_v v \Lambda \quad (2-2)$$

其中 $\rho$ 為聲子的密度， $c_v$ 為等容比熱， $v$ 為平均運動速度， $\Lambda$ 為平均自由徑〈mean free path of phonon〉。聲子的平均自由徑定義為發生兩次

碰撞中間所運動距離的平均值。基於隨機等向的假設，聲子運動的平均自由徑與位置無關，僅受溫度影響；然而事實上，平均自由徑與聲子在晶體中碰撞〈或散射〉的過程有關，其影響因素相當複雜。一般將聲子的散射機制歸納為幾個大項：聲子〈晶格〉間散射、晶體內部缺陷〈雜質、空孔〉的散射、邊界界面的散射等。在等效熱阻係數的計算上，多以經驗法則〈稱為 Matthiessen 法則[9]〉將每種散射造成的熱阻係數加總起來：

$$R_{eff} = \sum R \quad (2-3)$$

因熱阻係數為熱傳導係數之倒數，故等效熱傳導係數為各項熱傳導係數之倒數加總：

$$\frac{1}{k_{eff}} = \sum \frac{1}{k} \quad (2-4)$$

同理，等效平均自由徑亦為各散射機制所造成的平均自由徑之倒數加總：

$$\frac{1}{\Lambda_{eff}} = \sum \frac{1}{\Lambda} \quad (2-5)$$

在熱傳學中，巨觀的熱傳導通常用傅立葉定律來表示(公式 1-1)，而微觀的熱傳行為則藉波茲曼傳輸方程式[10]來描述：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + a \cdot \nabla_v f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} \quad (2-6)$$

上式中  $v$  表示熱載子速度， $a$  表示加速度， $f$  為聲子分布函數，此式

可用來表示在微奈米尺度下的熱載子分布關係。

## (二) 薄膜尺度效應(size effect)

當薄膜尺寸小至微奈米尺度時，薄膜的熱傳導性質會與塊材產生差異，而且尺度越小這個差異就越明顯，而熱傳導係數的尺寸效應主要是由於熱載子平均自由徑造成；薄膜的熱傳導係數會較無尺寸效應之塊材小，即係薄膜內部的聲子運動受到介面限制使平均自由徑變小，如圖 2-1 所示，熱傳導係數與平均自由徑以及特徵長度(對薄膜而言即薄膜厚度)分別以代號  $k_f$ 、 $\Lambda_f$  以及  $d$  來表示：

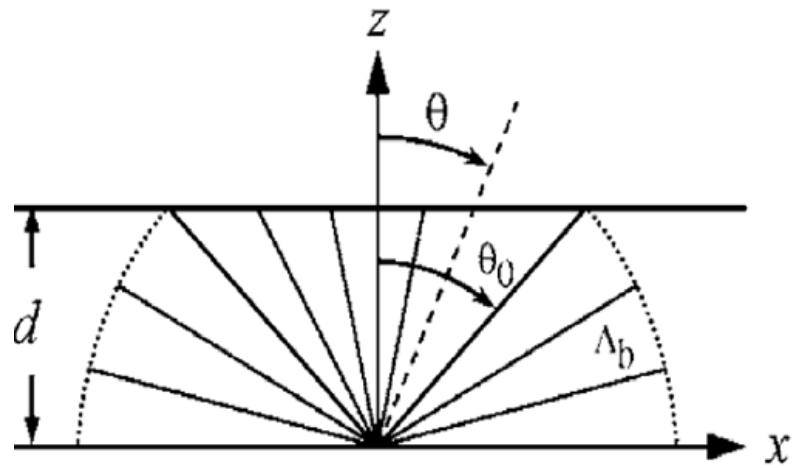


圖 2-1 薄膜厚度與平均自由徑關係圖

平均自由路徑與特徵長度關係可表示為

$$\cos\theta_0 = d / \Lambda_b \quad (2-7)$$

由式子(2-2)可知，熱傳導係數與聲子平均自由徑成正比：

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{\Lambda_f}{\Lambda_b} \quad (2-8)$$

其中  $k_f$ 、 $k_b$  分別為薄膜以及塊材的聲子熱傳導係數， $\Lambda_f$ 、 $\Lambda_b$  分別為薄膜以及塊材的聲子平均自由徑。當薄膜的厚度極薄〈遠比塊材的平均自由徑小， $d \ll \Lambda_b$ 〉時，聲子幾乎完全受到兩介面限制，使平均自由徑幾乎等於膜厚  $d$ ；此時薄膜與塊材的聲子熱傳導係數比值接近於膜厚與塊材平均自由徑的比：

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{\Lambda_f}{\Lambda_b} \approx \frac{d}{\Lambda_b} = \frac{1}{Kn} \quad (2-9)$$

此處的克努森數〈Knudsen number〉即定義為塊材平均自由徑除以膜厚之無因次參數[11]：

$$Kn \equiv \frac{\Lambda_b}{d} \quad (2-10)$$

這裡所得到的  $k_f$  為受薄膜厚度邊界影響所造成的熱傳導係數；其他散射效應，則都歸類於與厚度無關的塊材性質〈即  $k_b$ 、 $\Lambda_b$ 〉。因此薄膜整體的等效平均自由徑為：

$$\frac{1}{\Lambda_{eff}} = \frac{1}{\Lambda_b} + \frac{1}{\Lambda_f} \quad (2-11)$$

同理，薄膜整體的等效熱傳導係數與塊材的熱傳導係數之比值為：

$$\frac{k_{eff}}{k_b} = \frac{\Lambda_{eff}}{\Lambda_b} = \frac{1}{1 + Kn} \quad (2-12)$$

上式即定量地表達出薄膜厚度極薄情況下的熱傳導係數之尺寸效應。然而薄膜厚度並非極薄時，就必須進一步考慮非極端的情況。

根據幾何關係推導，可以將各方向的平均自由徑表示成：

$$\Lambda(\theta) = \begin{cases} d / \cos \theta & 0 < \theta < \theta_0 \\ \Lambda_b & \theta_0 < \theta < \pi/2 \end{cases} \quad (2-13)$$

其中  $\cos \theta_0 = d / \Lambda_b = 1 / Kn$ 。假設各方向碰撞發生機率均等，平均自由徑的比值即可計算如下：

$$\frac{\Lambda_f}{\Lambda_b} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Lambda(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Lambda_b \sin \theta d\theta d\varphi} = \frac{\ln(Kn) + 1}{Kn} \quad (2-14)$$

因此薄膜整體的等效熱傳導係數為

$$\frac{k_{eff}}{k_b} = \frac{\Lambda_{eff}}{\Lambda_b} = \left( 1 + \frac{Kn}{\ln(Kn) + 1} \right)^{-1} \quad (2-15)$$

一般僅探討薄膜厚度方向之熱傳導，因此將聲子自由徑投影到厚度方向：

$$\Lambda_z = \Lambda(\theta) \cos \theta \quad (2-16)$$

將上式聲子厚度方向之自由徑進行平均化計算可得

$$\frac{\Lambda_z}{\Lambda_{b,z}} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Lambda(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Lambda_b \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi} = \frac{2}{Kn} - \frac{1}{Kn^2} \quad (2-17)$$

因此在厚度方向上，薄膜的整體等效熱傳導係數與塊材等效熱傳導

係數的比值可計算得到

$$\frac{k_{eff,z}}{k_b} = \frac{\Lambda_{eff}}{\Lambda_b} = \left(1 + \frac{Kn}{2 - Kn^{-1}}\right)^{-1} \quad (2-18)$$

### (三)溫度對熱傳導係數的影響

除了薄膜尺寸會影響熱傳導係數外，溫度亦為一重要因素；通常平均自由路徑會與溫度呈反比關係，但是在極低溫情況下卻是特例。一般而言，在低溫情況下，熱載子數量少，所以彼此間碰撞機率不高，而且這個情況下的平均自由路徑較大，使熱阻變得很低(如圖 2-2 所示)，故熱傳導係數會隨著溫度降低而變大。但在極低溫情況下(<10K)，熱傳導係數又與低溫時有所不同，此時雖然熱載子平均自由路徑變得極大(如圖 2-3 所示)，但因為傳輸能量的熱載子數量過少，反而使熱傳導係數隨著溫度降低而降低。而在高溫情況下，熱載子數量多，平均自由路徑低(如圖 2-4 所示)，彼此間碰撞機率高，使得熱阻變大，熱傳導係數會隨著升溫而跟著降低。



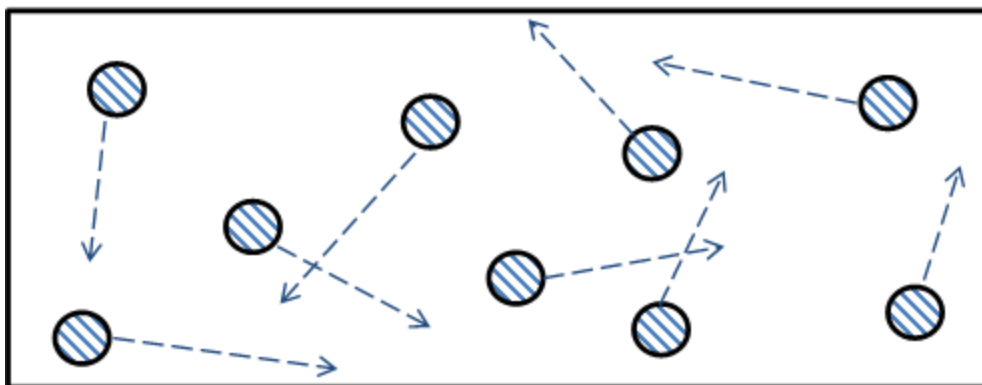


圖 2- 2 低溫情況下，熱載子數量低，平均自由路徑大

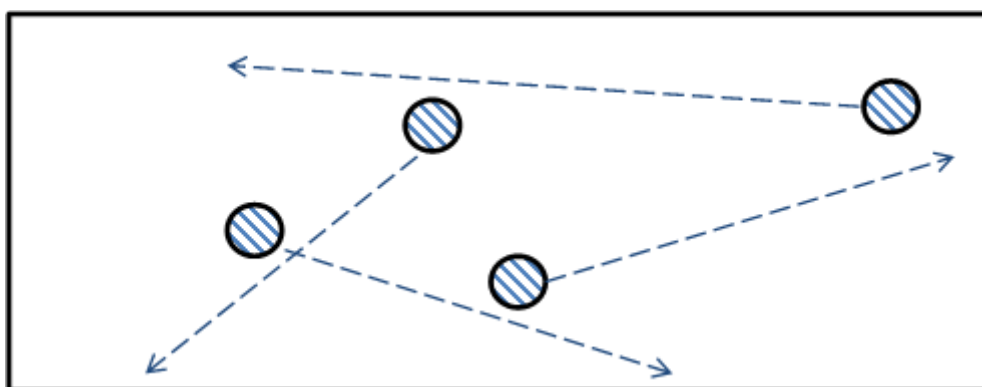


圖 2- 3 極低溫情況下，熱載子數量極低，平均自由路徑極大

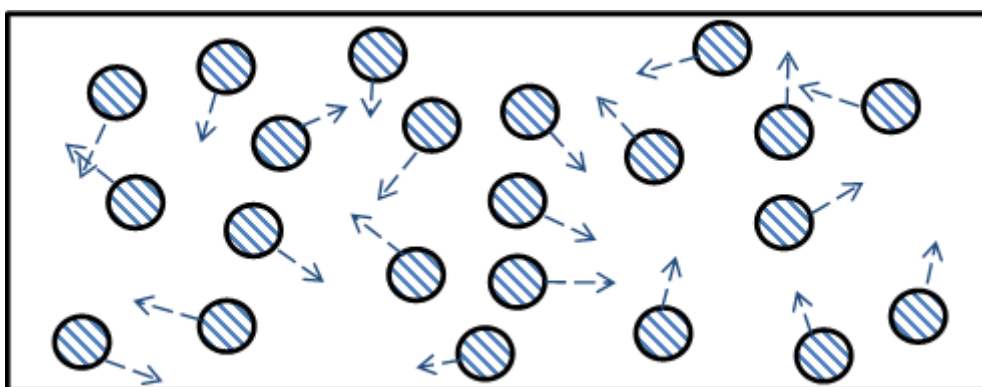


圖 2- 4 高溫情況下，熱載子數量高，平均自由路徑小

上述之行為的典型例子為單晶矽的熱傳導係數對溫度的變化曲線(圖 2-5)。其熱傳導係數在高溫時較低，在低溫區時因為平均自由路徑增加而使熱傳導係數急遽上升；但到了一定的低溫後，因熱載子(聲子)數量過低，使熱傳導係數又急遽降低。

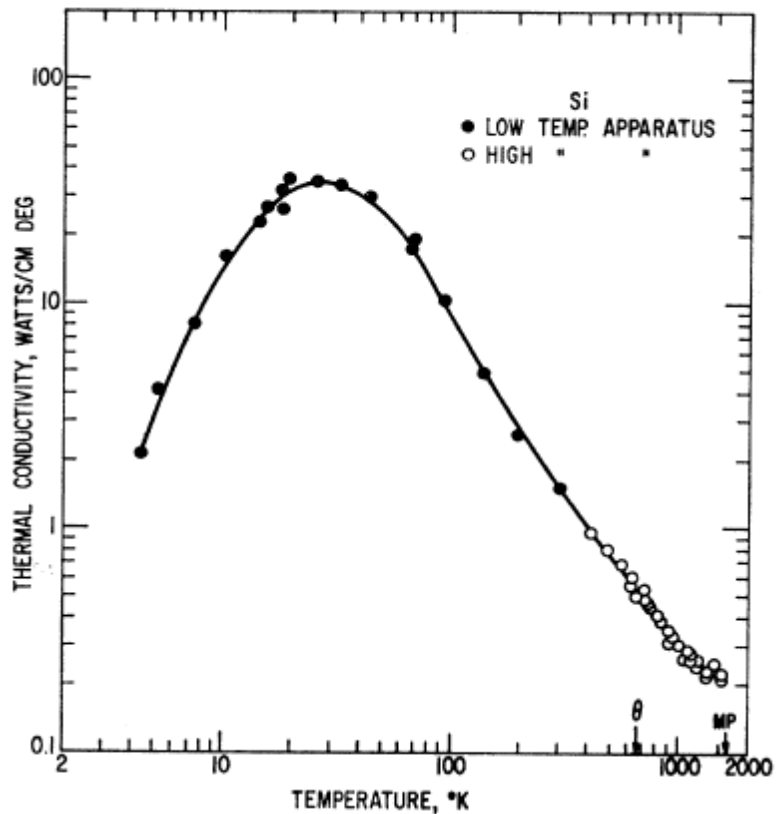


圖 2- 5 Si 的溫度對熱傳導係數曲線圖[12]

對金屬材料而言，熱載子主要為自由電子，因此除了溫度會影響熱傳導係數外，其導電性越佳的金屬，熱傳導係數也越高。圖 2-6 為銅的溫度對熱傳導係數曲線圖：

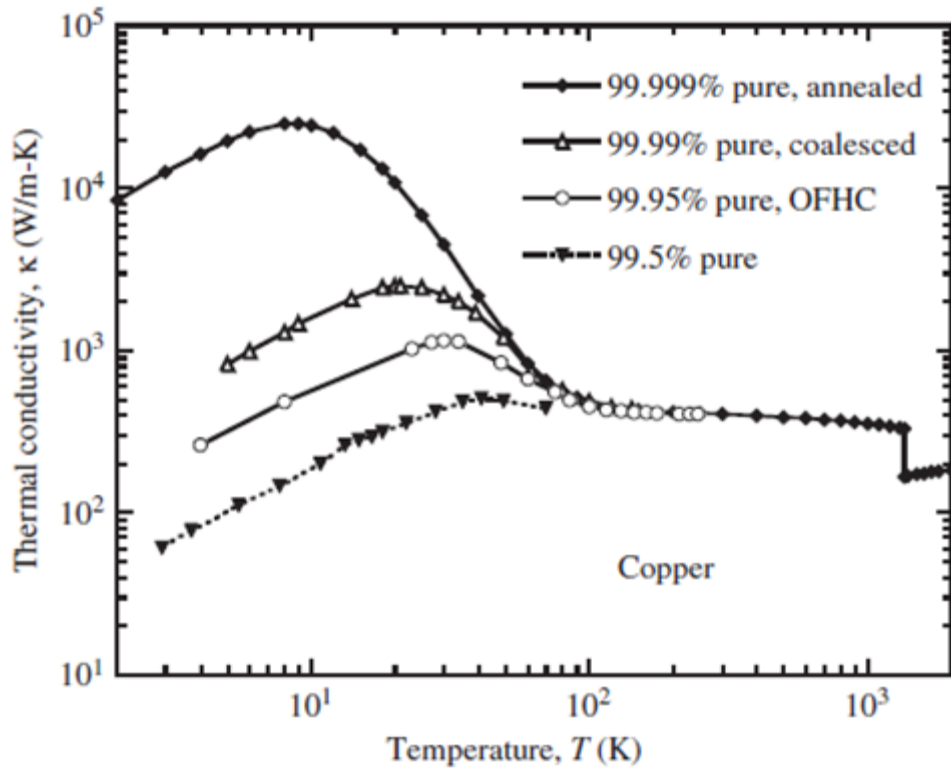


圖 2- 6 Cu 的溫度對熱傳導係數曲線圖[12]

#### (四) 介面熱阻(interfacial thermal resistance)

介面熱阻是一種存在於兩種不同材質間的熱阻，發生的原因是兩材質晶格結構於介面有不連續的現象，導致聲子傳遞能量時遭遇阻礙而產生熱阻抗，即前面提到過的碰撞散射效應(scattering)，圖 2-7 為碰撞散射效應示意圖：

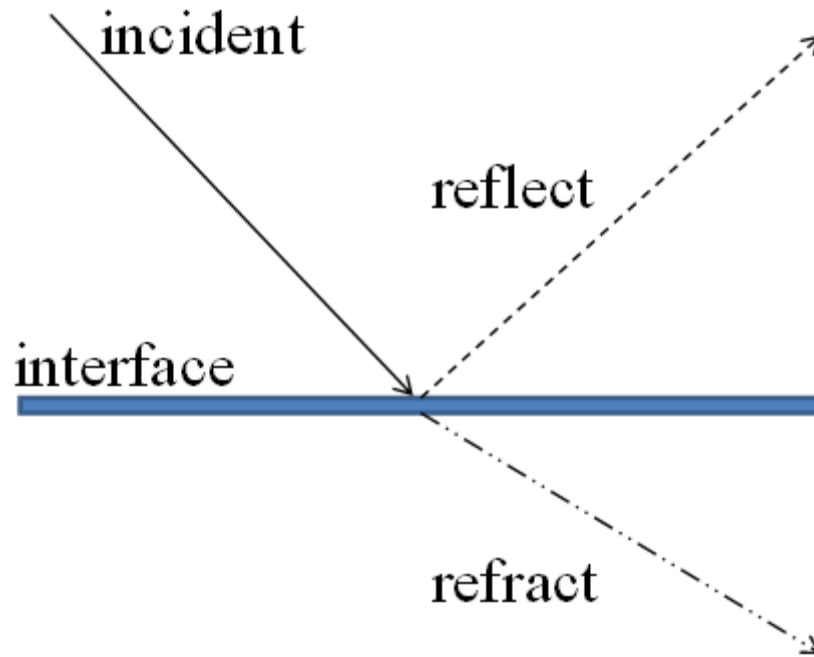


圖 2- 7 聲子碰到介面時所產生的散射現象

隨著膜厚的降低，雖然材料本質的熱傳導係數不變，但是散射效應會隨此因素而導致介面熱阻的比重增加，使得整體的熱傳導係數下降。根據高溫超導體的研究顯示，介面熱阻會受熱通量的影響，當熱通量增加時介面熱阻有下降的現象，如圖 2-8 所示：

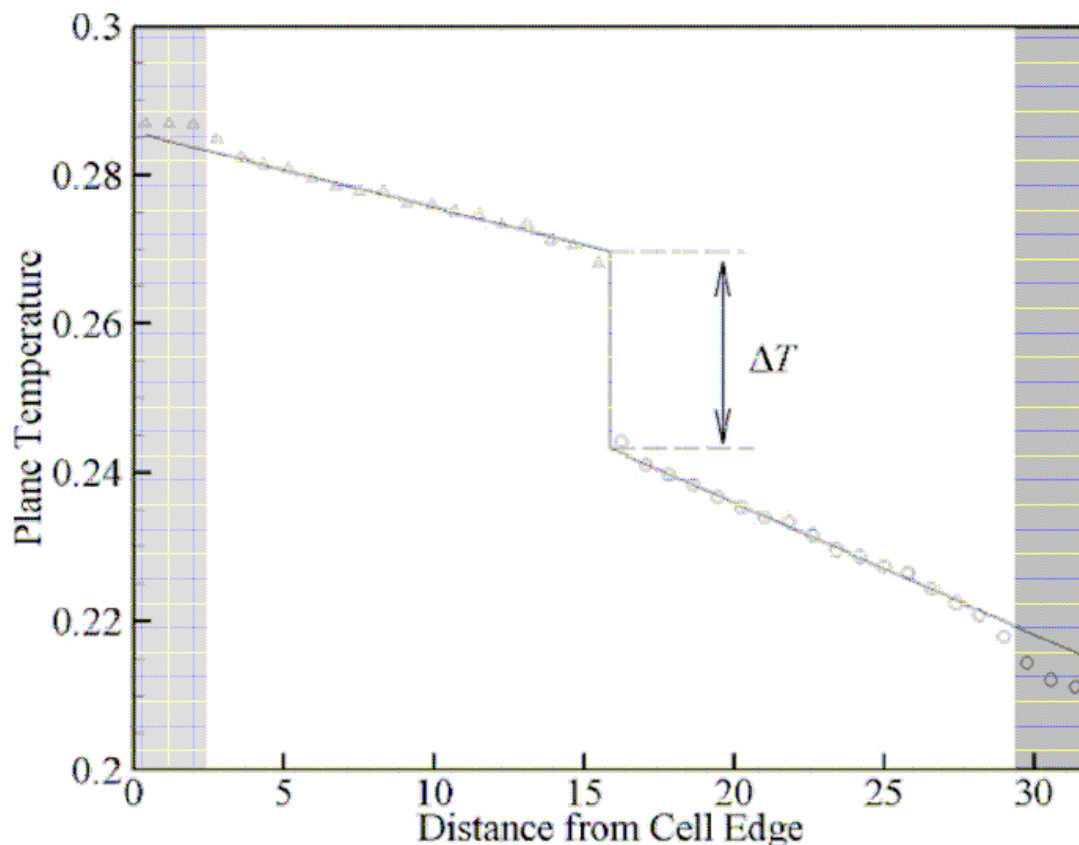


圖 2- 8 利用分子動力學模擬出邊界熱阻的現象[13]

瞭解以上微觀熱傳行為後，尺寸效應以及介面熱阻將造成量測上非常大的誤差，本文中針對這些誤差提出了一連串的修正方法。

## 二、實驗過程

### (一)實驗理論

為量測薄膜之熱傳導係數，本實驗所用的量測方法為暫態法中的溫度震盪法；溫度震盪法亦稱為熱卡法[14]，因為當尺度小至微米級時熱傳行為將具有強烈的方向性，其量測方向可分為垂直膜厚與平行膜厚。溫度震盪法的理論基礎為固體熱傳遞方程式：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-19)$$

其中 $\dot{q}$ 為熱通量， $k$ 為熱傳導係數， $\alpha$ 為熱擴散係數。通常在使用溫度震盪法時會使用一維熱傳的假設，而要符合此假設需要滿足下列方程式[15]:

$$\xi d \leq 0.1 \quad (2-20)$$

$\xi$ 為相位移， $d$ 為薄膜厚度。在本研究中往後的量測結果將以此假設檢視。在假設為一維熱傳模型並且無額外熱源進入之後，熱傳遞方程式可以簡化成下列公式：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-21)$$

將上式無因次化，其過程如下[16]:

$$\omega = \frac{2\pi}{t_p} \quad (2-22)$$

$\omega$  代表角頻率， $t_p$  代表週期時間；假設兩個無因次化參數  $\xi$  及  $\tau$ ：

$$\xi = x \left( \frac{\omega}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-23)$$

$$\tau = \omega t \quad (2-24)$$

將上面兩式代入(2-21)後可得：

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} = 2 \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2-25)$$

將一維熱傳遞方程式無因次化後接著我們假設邊界條件如下：

$$\xi = 0, \quad T(\xi = 0, \tau) = T_M + u_0 \cos \tau \quad (2-26)$$

$$\xi = \infty, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (2-27)$$

接著將式子(2-25)配合邊界條件求解偏微分方程式可得到一溫度

解：

$$T(\xi, \tau) = T_M + u_0 e^{-\xi} \cos(\tau - \xi) = T_M + u_x \cos(\tau - \xi) \quad (2-28)$$

在  $x=0$  及  $x=d$  ( $d$  為膜厚厚度) 分別可得到兩不同相位  $\xi_1$  及  $\xi_2$ ，而兩相

位之差值與熱擴散係數之關係式為：

$$\Delta \xi = x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2-29)$$

在量測到相位差之後再套用上式之關係即可求得熱擴散係數。實驗

架構示意圖如下：

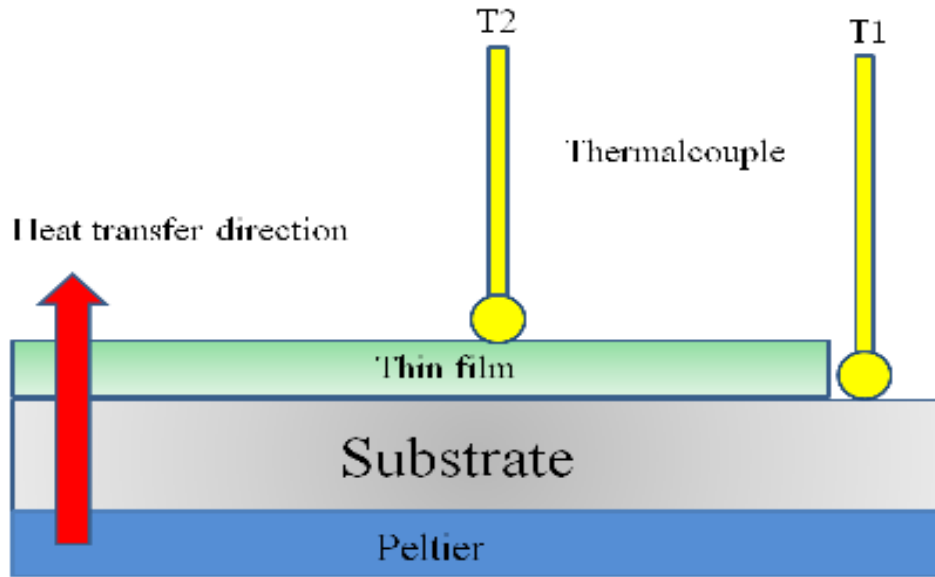


圖 2- 9 在假設一維熱傳及材料均質情況下的量測架構圖

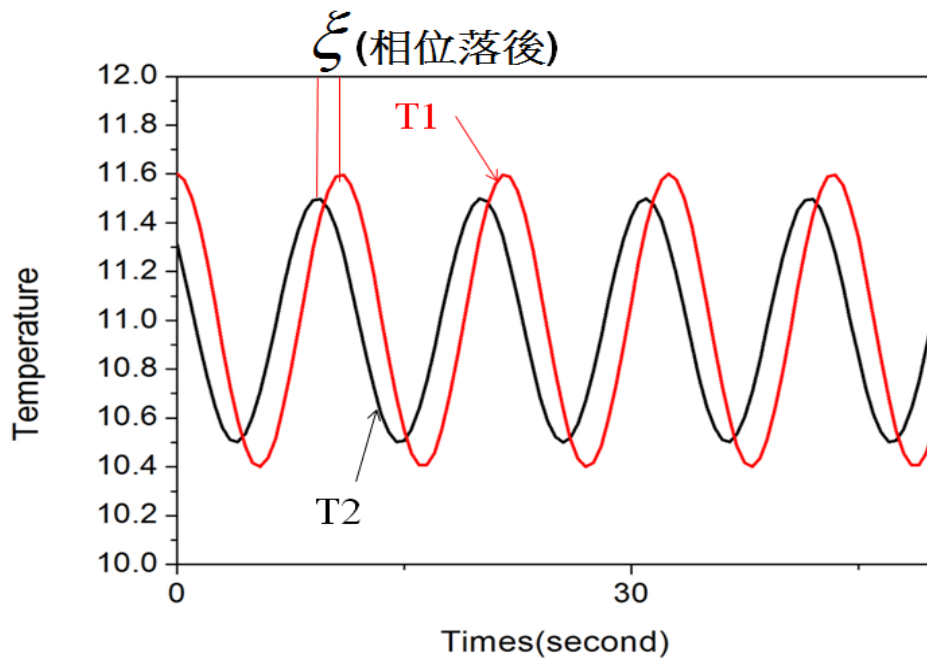


圖 2- 10 藉由量測到的溫度震盪曲線可以找出相位落後差值

以溫度震盪法做量測不同於以往擷取溫度訊號作分析的方法，用此



方法可以忽略掉不同熱電偶間擷取溫度值不同的差異，並且以時間為單位反映出相位落後差值來推導出熱擴散係數，因此可更為精確地做極薄膜的量測。本研究依照理論架構製作出一溫度震盪波做為輸入熱源以及精準度夠高的溫度擷取設備，最後將溫度曲線以溫度擷取卡紀錄下來並結合理論將熱擴散係數推導出來。

## (二)實驗方法與架構

本研究所使用的溫度震盪源是由製冷片提供冷源(圖 2-11)，配合 555 震盪電路控制溫度震盪(圖 2-13)，使製冷片產生溫度震盪波；再以熱電偶做溫度的量測(圖 2-15)，配合 NI 公司的溫度擷取卡(圖 2-16)做溫度紀錄。



圖 2- 11 製冷片圖

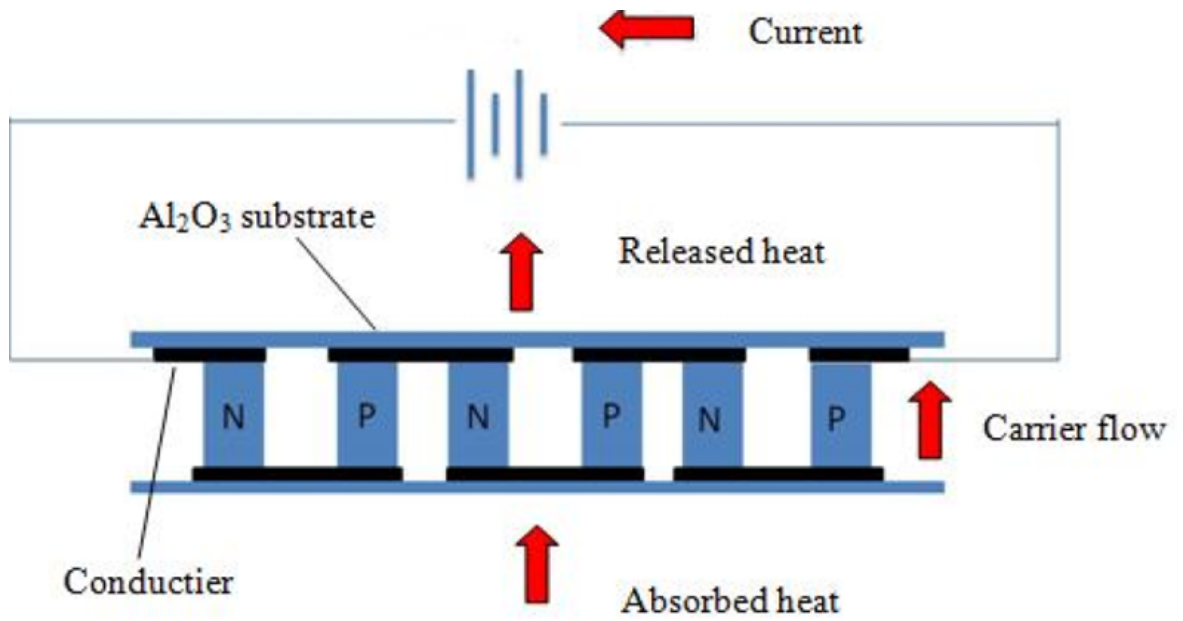


圖 2- 12 製冷片構造示意圖，利用熱電效應來製造溫度梯度

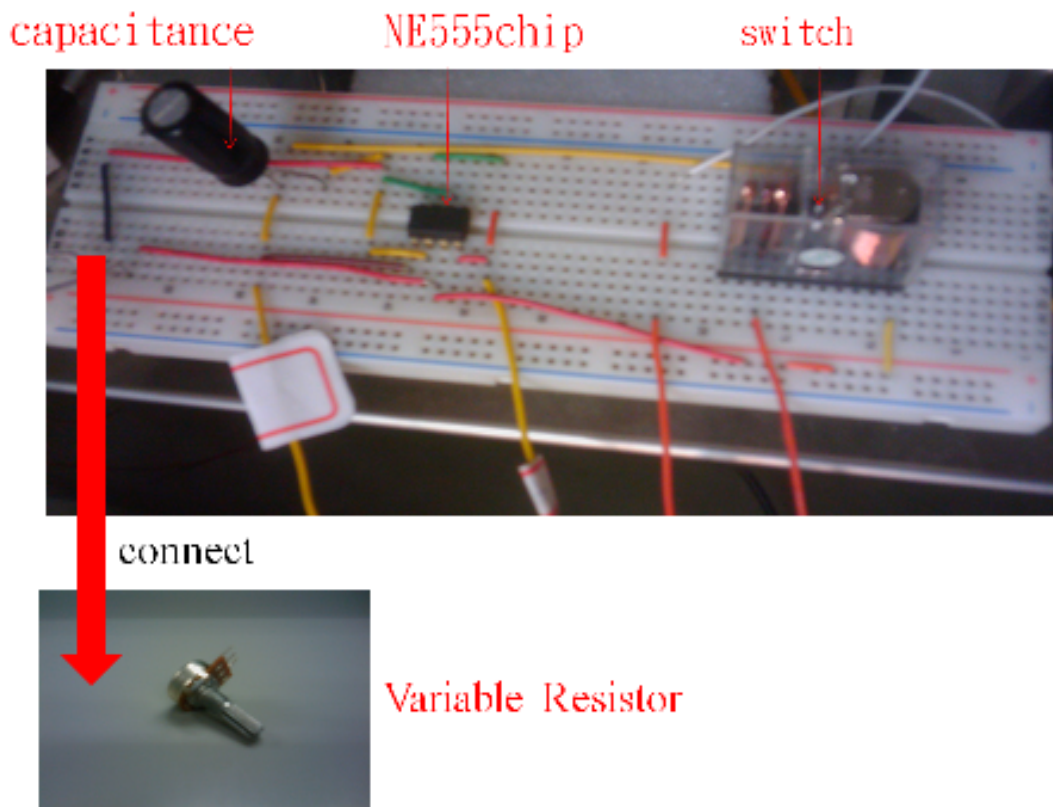


圖 2- 13 555 震盪電路外觀

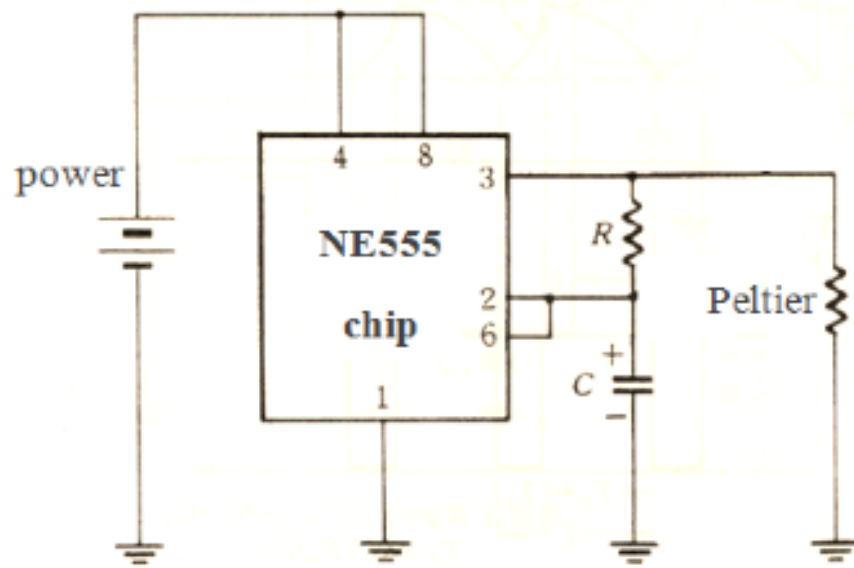


圖 2- 14 555 震盪電路之電路圖

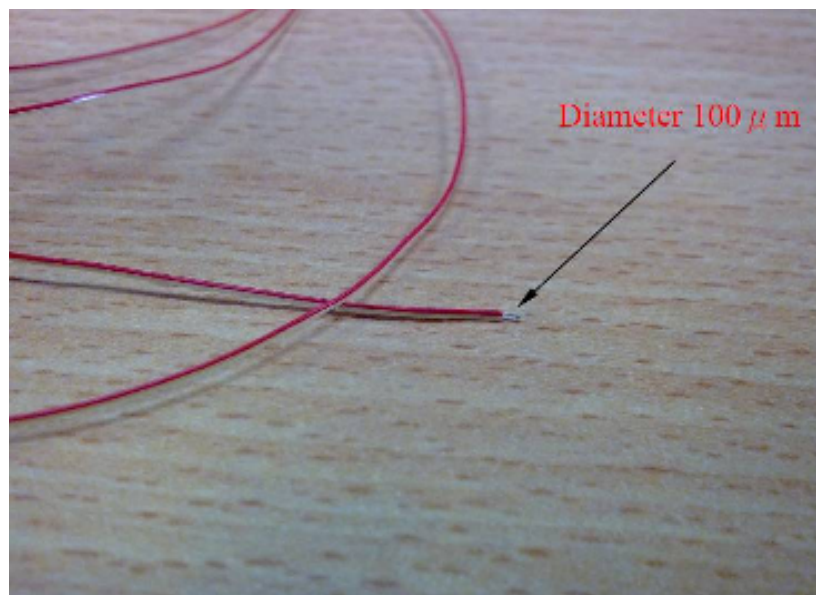


圖 2- 15 K 型熱電偶，線徑為  $100 \mu\text{m}$



圖 2- 16 NI 公司的擷取卡，型號為 NI9219，每秒可擷取 7 個數據

藉由可調式電阻可調整溫度震盪的頻率，電阻  $R$  及電容  $C$  的乘積會與週期呈線性關係(圖 2-17)，調整可調式電阻大小後，便可得到不同的溫度震盪頻率。

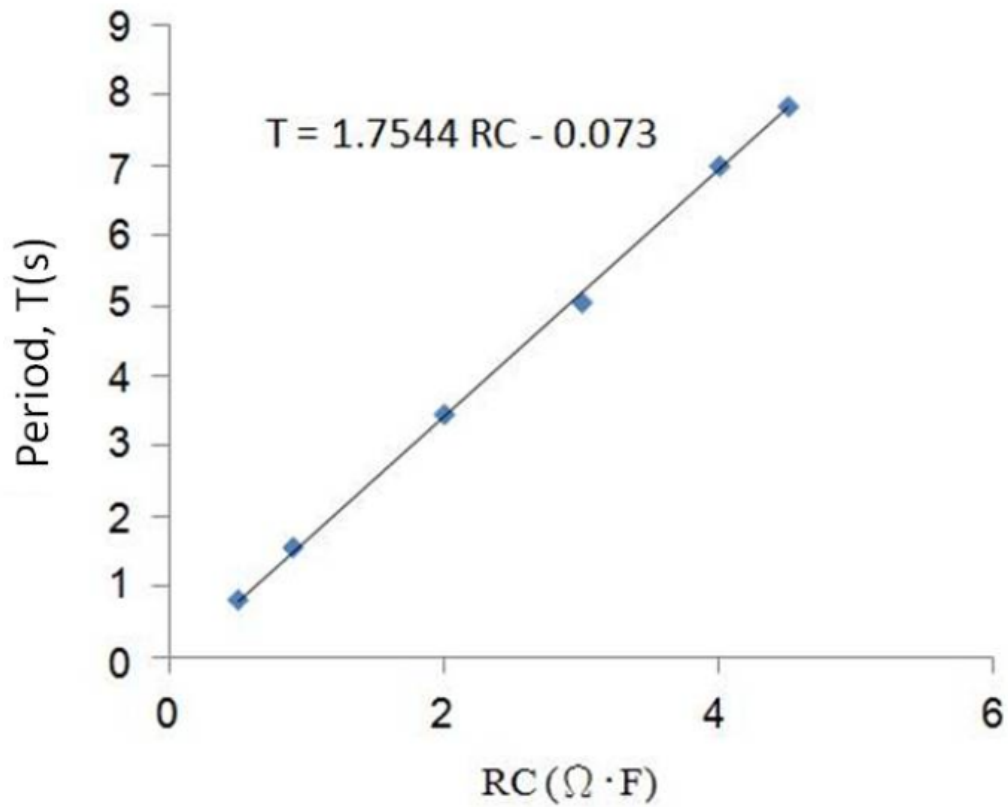


圖 2- 17 RC 乘積與週期呈線性關係

本研究欲量測試片是由核研所委託的可撓性太陽能電池元件(圖 2-18)，構造由底材至表面分別是不鏽鋼基板、Si 薄膜(N-I-P 層)以及 ITO 薄膜作為透明導電層(圖 2-19)。為了配合實驗需求，故另外向核研所請求僅鍍上一層 Si 薄膜的試片(圖 2-21)，結構如圖 2-22。

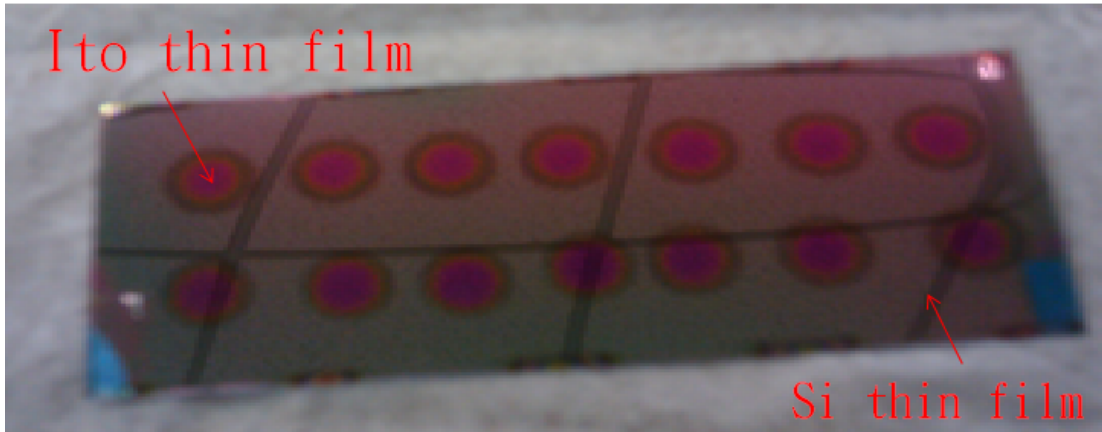


圖 2- 18 太陽能電池元件外觀，尺寸為 3cm × 5cm

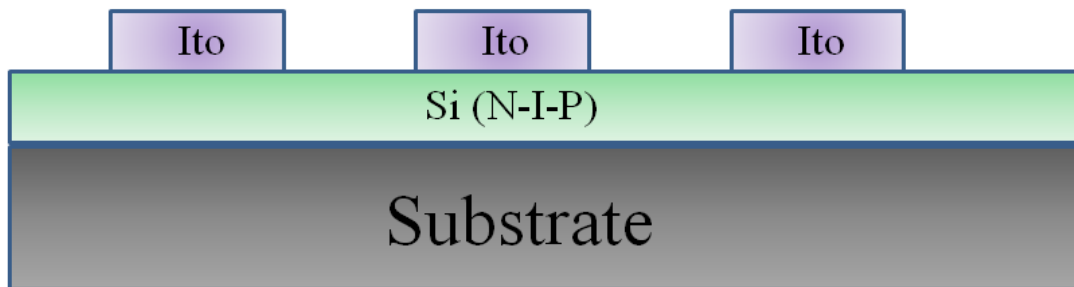


圖 2- 19 可撓性太陽能電池構造示意圖，根據核研所的資料，ITO 層及 Si 層膜厚均為 200nm，基板材質為不鏽鋼



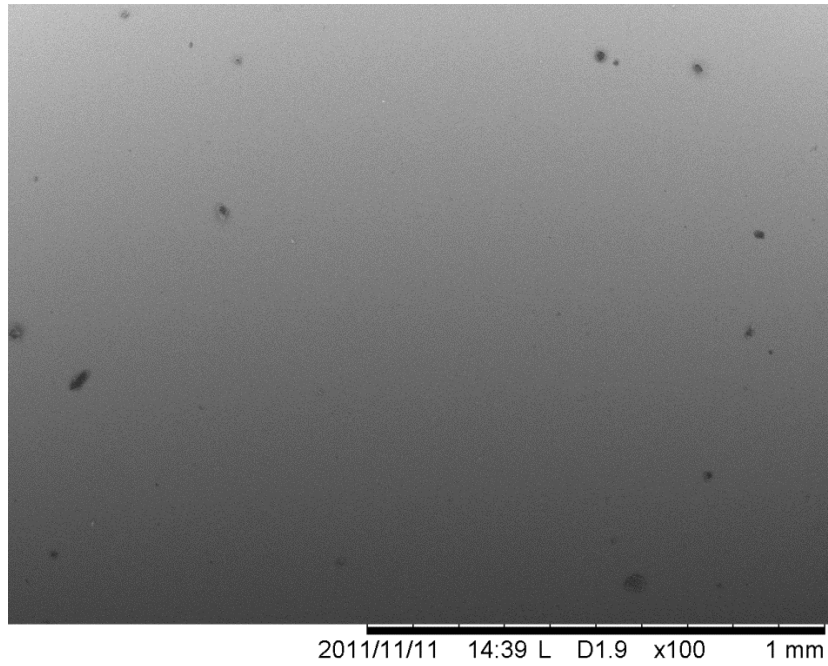


圖 2- 20 ITO 薄膜在低倍率下的 SEM 俯視圖



圖 2- 21 鍍一層 Si 薄膜的試片

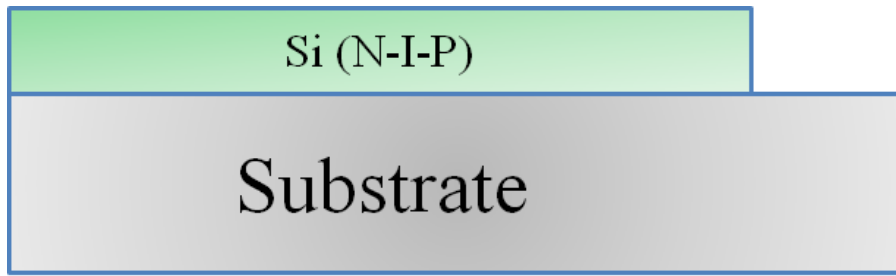


圖 2- 22 Si 薄膜結構圖，底材露出部分是為了實驗量測而特製

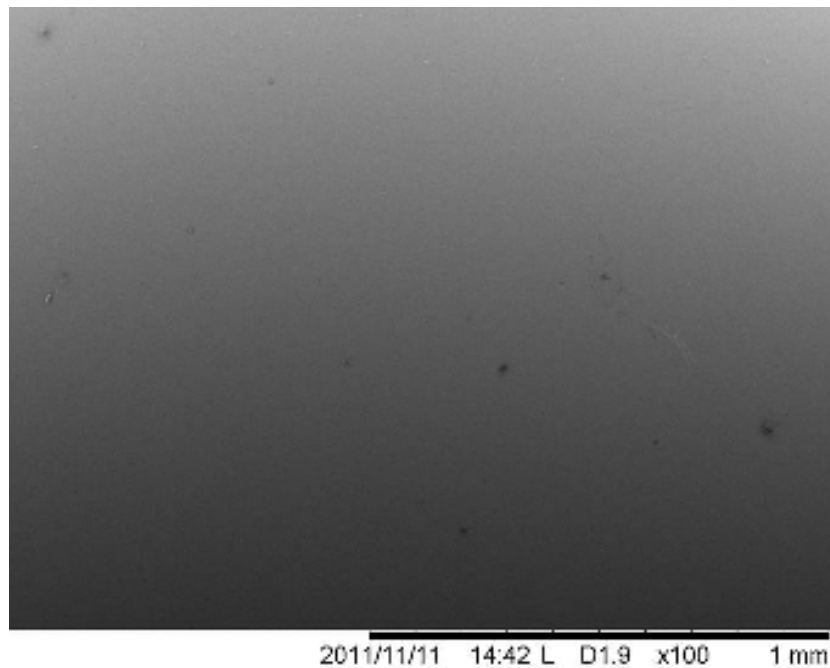


圖 2- 23 Si 薄膜在低倍率下的 SEM 俯視圖

由剛開始的量測實驗結果中發現溫度震盪曲線易受外界環境影響，且製冷片容易過熱而造成整體溫度趨勢上升的現象(圖 2-24)，且試片需要與製冷片有更高的貼合度以避免空氣熱阻問題，故根據實驗需求必須設計出一兼具散熱及固定試片功能的夾具(圖 2-25)。



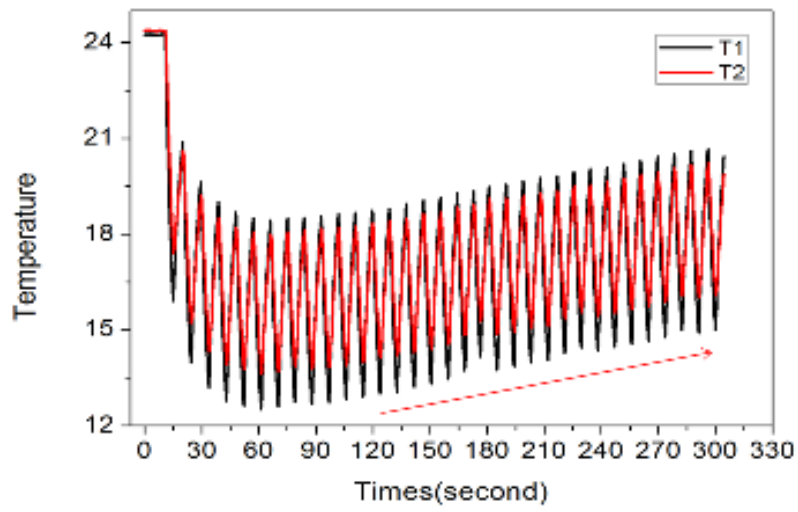


圖 2- 24 製冷片在溫度震盪過程中過熱導致整體曲線趨勢上升

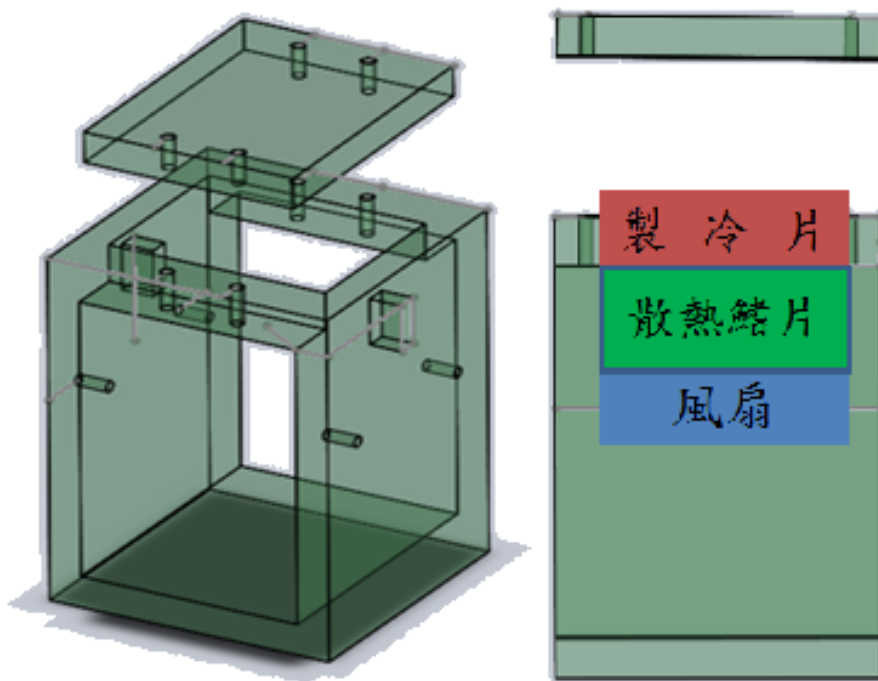


圖 2- 25 夾具架構圖，其材質為壓克力，製冷片下面加裝散熱鳍片以及風扇

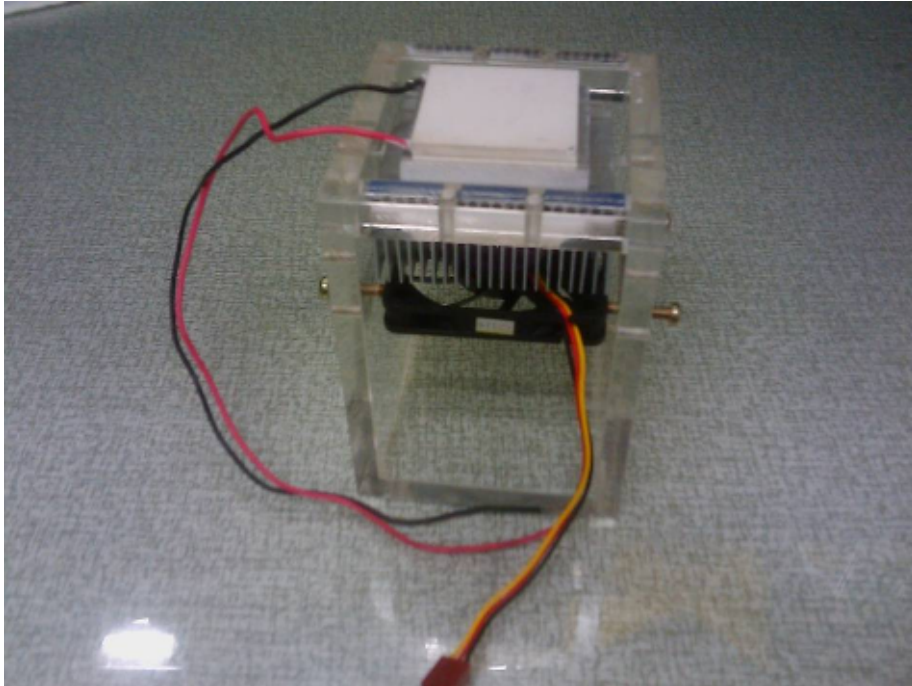


圖 2- 26 散熱夾具實物圖

藉由散熱夾具不僅讓製冷片溫度震盪趨於平穩，而且也使試片貼合度提升，見圖 2-27。

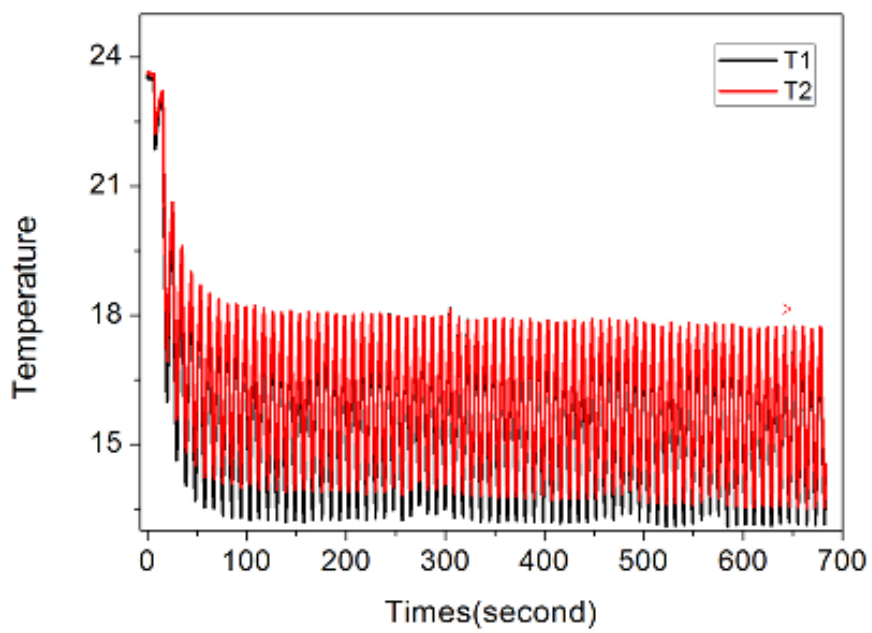


圖 2- 27 溫度震盪波趨勢平穩且穩定時間足夠做量測分析

將以上之量測器材放置在一密閉空間後組成實驗量測系統(圖 2-28)，並且開始著手做實驗量測。

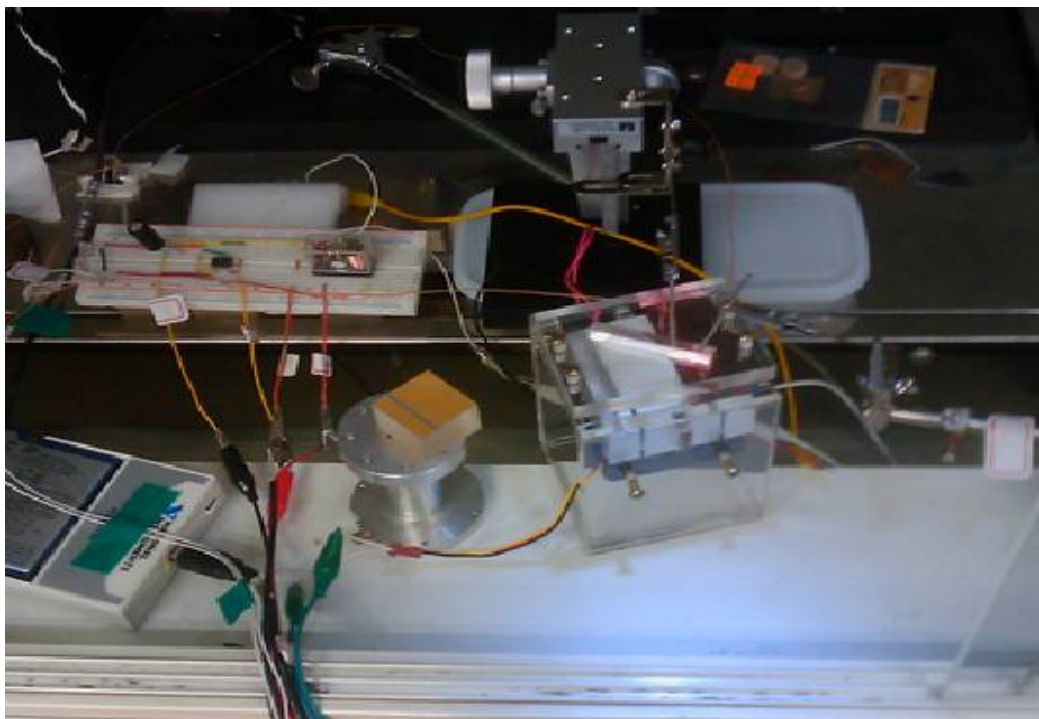


圖 2- 28 實驗器材整體架構配置圖

### (三)實驗量測

本實驗針對薄膜垂直厚度方向的熱擴散性質做量測，核研所委託之試片具雙層膜，所以必須針對兩種不同層數的試片個別做量測，量測示意圖如下：

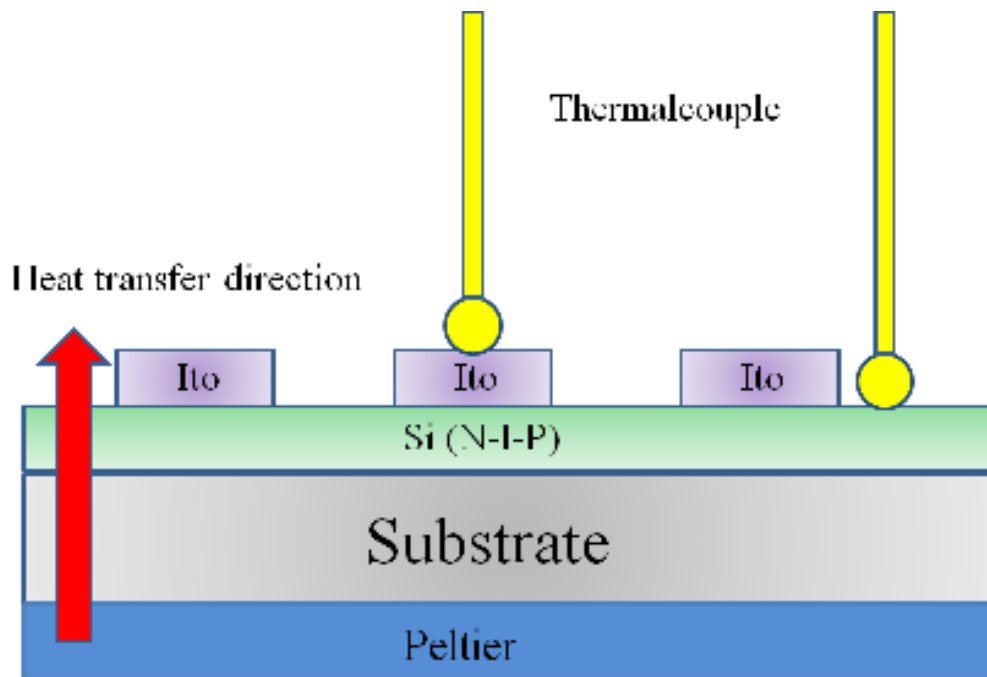


圖 2- 29 太陽能電池元件 ITO 薄膜層的量測示意圖

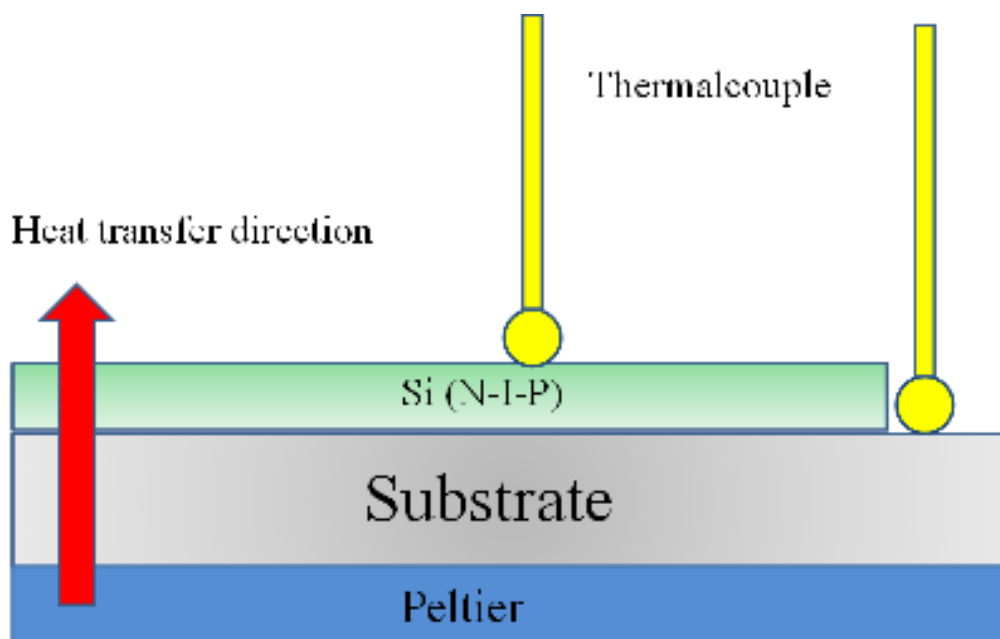


圖 2- 30 藉由特製的單層 Si 膜試片可量測露出的底材部分之溫度  
震盪，並求得 Si 層的热擴散係數

對 ITO 薄膜做量測，熱電偶接至 ITO 薄膜層上所量測到的溫度為 T1，在 Si 層量測到的溫度為 T2，量測結果見圖 2-31。

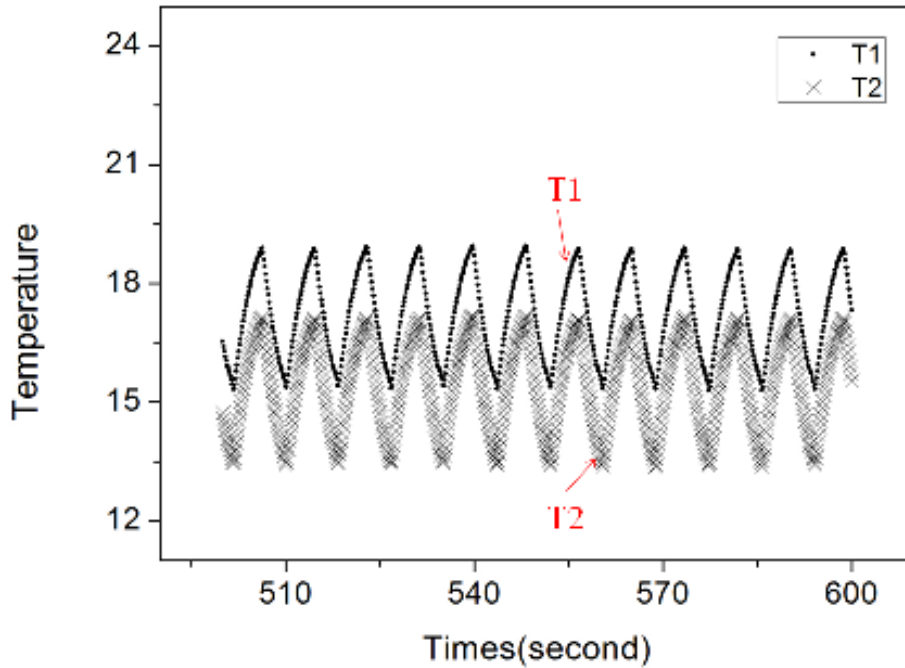


圖 2- 31 ITO 薄膜量測的溫度震盪波圖

圖 2-31 中 T1 為 ITO 薄膜表面之溫度變化，T2 為 Si 薄膜表面之溫度變化，因為兩根熱電偶本身對溫度感測度不同，所以很明顯可以看出兩曲線溫度震盪範圍的差別，但因熱擴散係數的推導僅跟時間項(相位差)有關，所以兩熱電偶間的溫差並不影響實驗結果。擷取到溫度震盪波後須找出兩曲線之相位差，利用 MATLAB 程式對溫度震盪曲線做正弦函數曲線擬合後可達到此目標，溫度曲線擬合方程式如公

式(2-30)所示。

$$T(t) = a_0 + a_1 t + a_2 \cos(a_3 t + a_4) \quad (2-30)$$

上式中  $t$  為時間， $a_0$  代表曲線之平均值， $a_1$  代表曲線整體的斜率，這一項越接近 0 代表曲線越平穩， $a_2$  代表溫度震盪的振幅， $a_3$  表示震盪頻率， $a_4$  則是代表相位，也是實驗欲找出之值。使用 MATLAB 程式對溫度震盪曲線以此方程式(2-30)擬合後再利用最小平方法做曲線的修正，以求出更加精準的擬合度，其擬合後的曲線如圖 2-32， $R^2$  之值皆 0.98 以上， $R^2$  值為在迴歸分析中用來表示趨勢估計值與實際值的接近程度，其值介於 0 到 1 之間，越接近 1 代表曲線擬合程度越高。

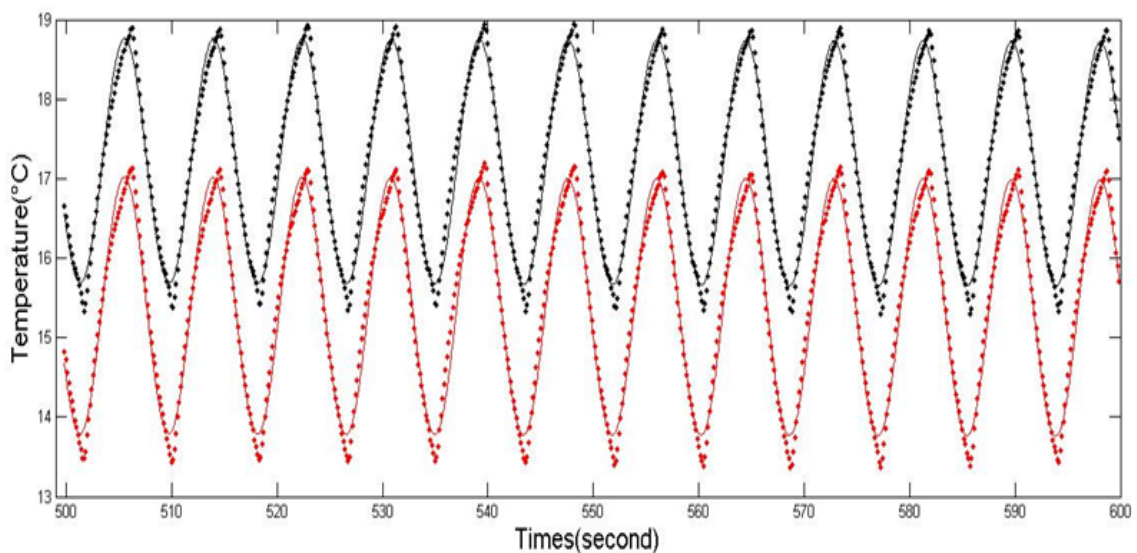


圖 2- 32 利用 MATLAB 程式做曲線擬合，實線部分為擬合之曲線

由 Matlab 程式可得到擬合後的兩條曲線的方程式，見式子(2-31)及



式子(2-32)。

$$T(t_1) = a_{0t_1} + a_{1t_1}t_1 + a_{2t_1} \cos(a_{3t_1}t_1 + \xi_1) \quad (2-31)$$

$$T(t_2) = a_{0t_2} + a_{1t_2}t_2 + a_{2t_2} \cos(a_{3t_2}t_2 + \xi_2) \quad (2-32)$$

由上面兩式得到相位 $\xi_1$ 及 $\xi_2$ ，將兩相位相減可得到相位差 $\xi$ ，將相位差代入式子(2-33)後我們可以推導出熱擴散係數。

$$\xi = x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2-33)$$

上式中， $x$ 是薄膜厚度，根據核研所之數據為200nm， $\omega$ 為震盪頻率， $\alpha$ 為熱擴散係數。這組數據最後計算出的熱擴散係數 $\alpha$ 值為 $6.688 \times 10^{-11} (m^2/s)$ ，此結果與過去文獻[17]做比對發現誤差相差達 $10^5$ ，且嘗試好幾組實驗其值都差不多，部分數據如下表所示：

相位差	頻率	熱擴散係數( $m^2/s$ )
0.029573	0.747314	$6.84 \times 10^{-11}$
0.029391	0.750991	$6.95 \times 10^{-11}$
0.030866	0.751538	$6.31 \times 10^{-11}$
0.02754	0.751801	$7.93 \times 10^{-11}$

表 2- 1 Ito 薄膜之熱擴散係數不同四次的量測結果

由量測結果推測這些不合理的數據可能是因為熱電偶接觸時所導致的誤差，即界面熱阻造成的影響，因此須嘗試朝不同的量測條件去做測試。而在不斷嘗試後發現相位差與輸入頻率似乎呈一定

關係，故由數學理論推導做簡單驗證，其推導過程如下：

(1) 因相位差與熱擴散係數之關係為：

$$\xi = x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2-34)$$

(2) 我們針對  $\xi$  與  $\omega$  的關係做分析，先將(2-34)式等號左右兩邊平方：

$$\xi^2 = \frac{x^2 \omega}{2\alpha} \quad (2-35)$$

(3) 將(2-35)式對頻率  $\omega$  取偏微分可得：

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial \omega} = \frac{x^2}{2\alpha} \quad (2-36)$$

(4) 式子(2-36)亦可表示為：

$$\frac{\partial \xi}{\partial \sqrt{\omega}} = \frac{x}{\sqrt{2\alpha}} \quad (2-37)$$

式子(2-36)中代表  $\xi^2 - \omega$  圖會呈線性關係，如圖 2-33 所示，偏微分項即代表圖中斜率。



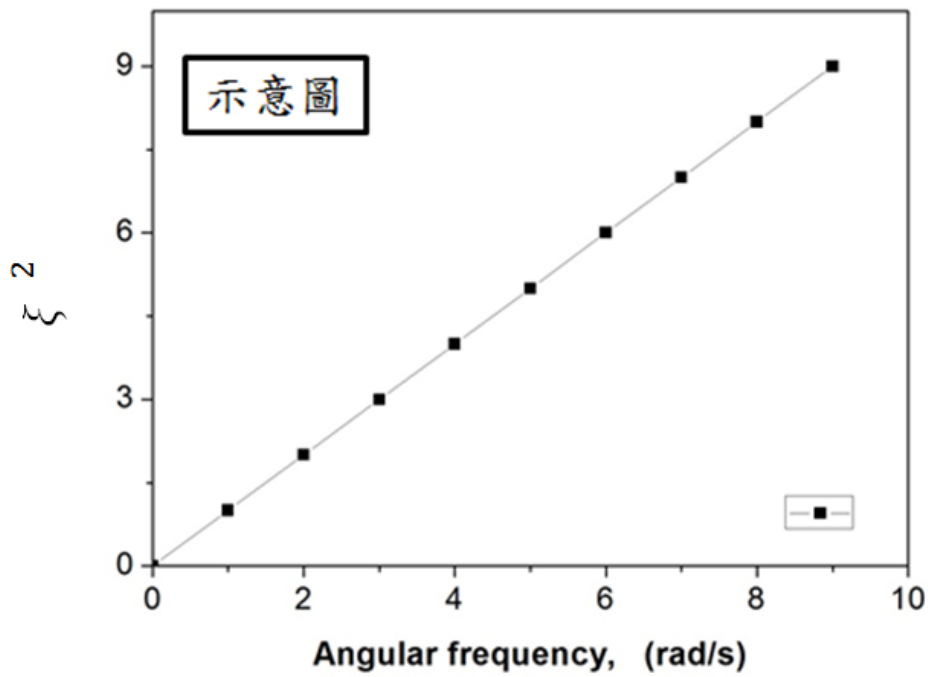


圖 2- 33 變頻率方法找出熱擴散係數示意圖

在理論推導完後以實驗做驗證，從實驗結果(圖 2-33)中可看出一開始的推論成立，相位差  $\xi$  與  $\omega$  呈正比關係，故相位差的平方  $\xi^2$  與  $\omega$  亦會呈正比關係。

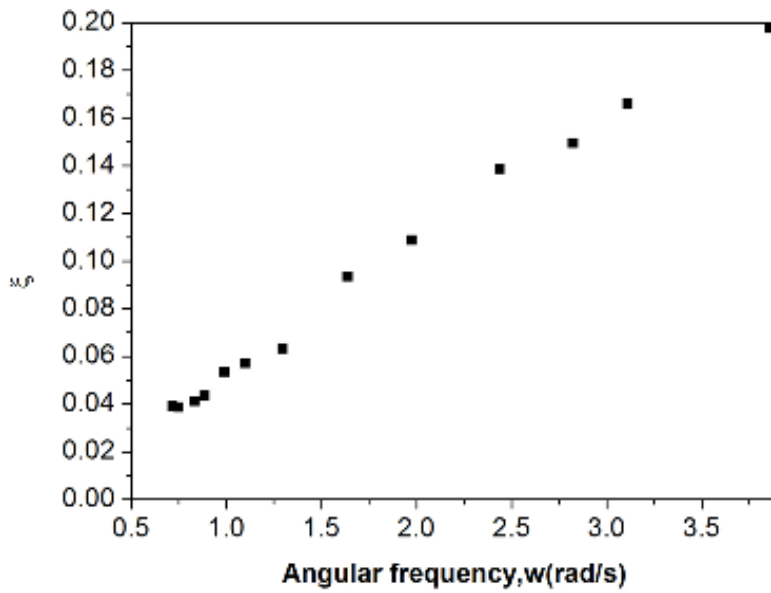


圖 2- 34 實驗結果顯示相位差與頻率呈正比關係

將數據繪製成  $\xi^2 - \omega$  圖，並且對數據做一次方線性迴歸，如圖 2-35。

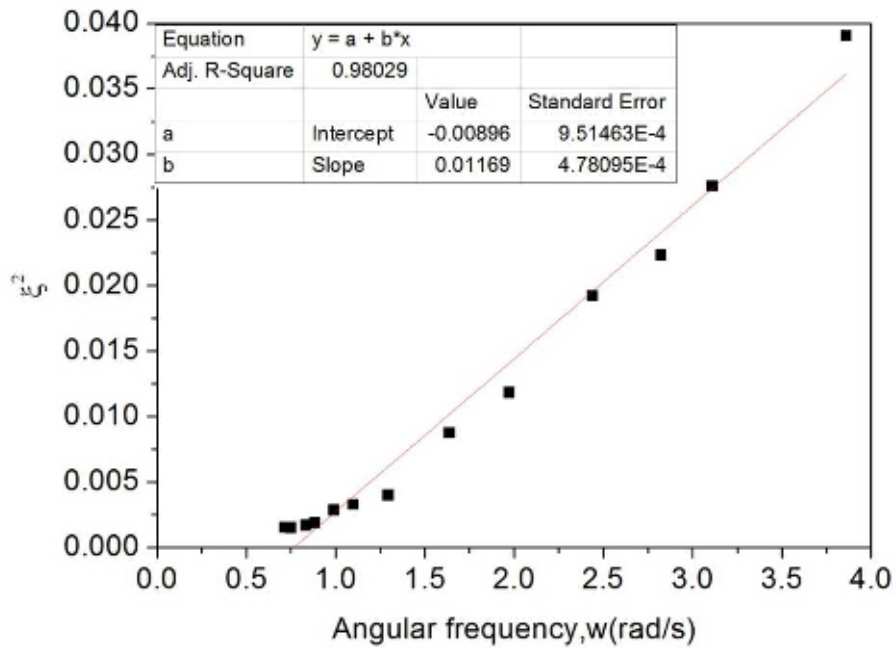


圖 2- 35  $\xi^2 - \omega$  圖，實線為線性迴歸後之直線

圖 2-35 中直線的斜率即為式子(2-36)中的偏微分項，藉由求出斜率可推導出熱擴散係數之值。但在計算結果發現其熱擴散係數之值仍然與文獻差值在 $10^4$ 左右。再次對過去數據做檢視，我們發現不論怎麼測試其數量級之差異都如此大，而量出來的數值都差不多接近，由這個結果可以得到兩個資訊：

- (1) 根據變頻率法量出之數據很穩定，代表量測的方法應無錯誤。
- (2) 此誤差應該來自於量測系統中某個誤差來源。

根據此誤差來源我們又再度做了一個假設，假設在接觸試片時兩熱電偶本身就存在著一基本相位差，此基本相位差可能是會跟著輸入頻率的不同而產生變動。為了驗證基本相位差的存在，量測時將兩根熱電偶都接在同一平面上，觀察量測到的基本相位差是否會隨著頻率而產生變動，量測結構如圖 2-36。

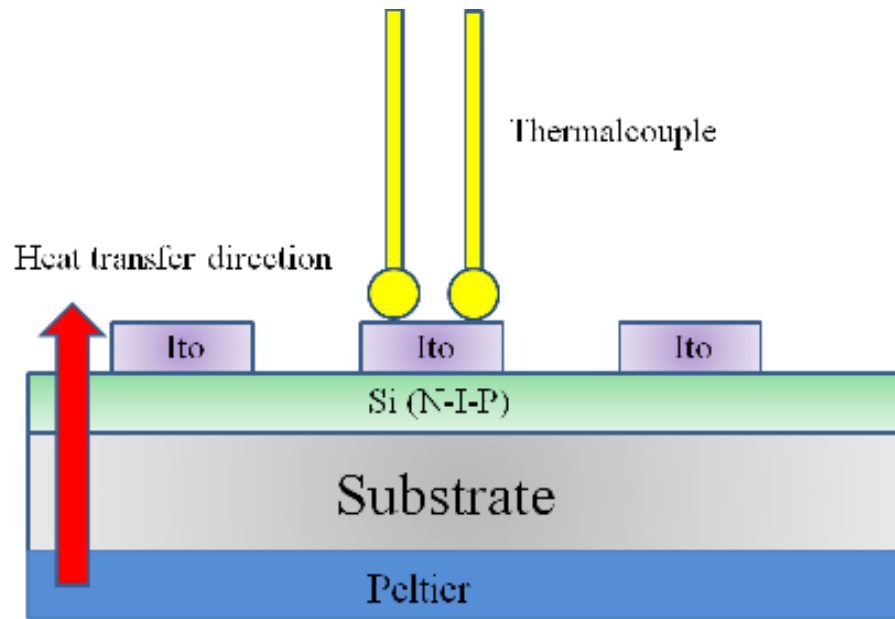


圖 2- 36 量測基本相位差之實驗架構示意圖

在實際實驗測試後確定了基本相位差的存在，如圖 2-36 所示；基本相位差隨頻率變動產生了極為明顯的斜率，即為主要的誤差來源。

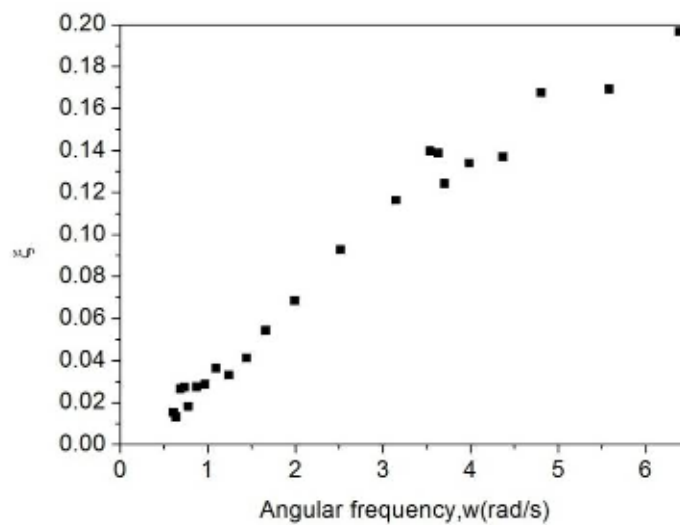


圖 2- 37 基本相位差會隨著頻率而增加

在確定了基本相位差的存在後，搭配變頻率法將量測到的斜率扣除掉基本相位的斜率後所得到的差值即為真正的斜率，示意圖如圖 2-38。

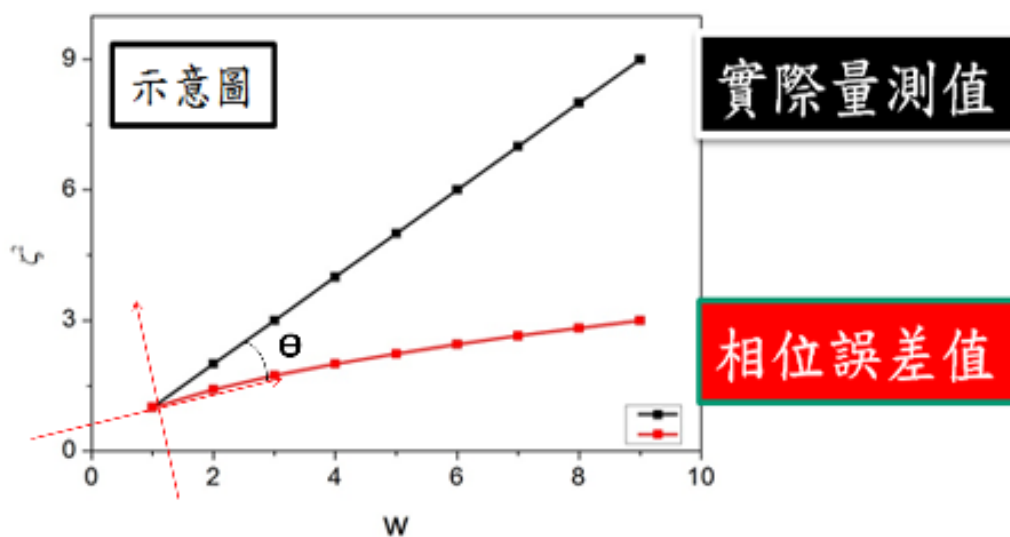


圖 2- 38 實際量測出的斜率與基本相位誤差造成的斜率示意圖

為此設計了以三根熱電偶做量測的架構，一根接於 Si 薄膜上，另外兩根都接在同一平面的薄膜上，如圖 2-39 所示：

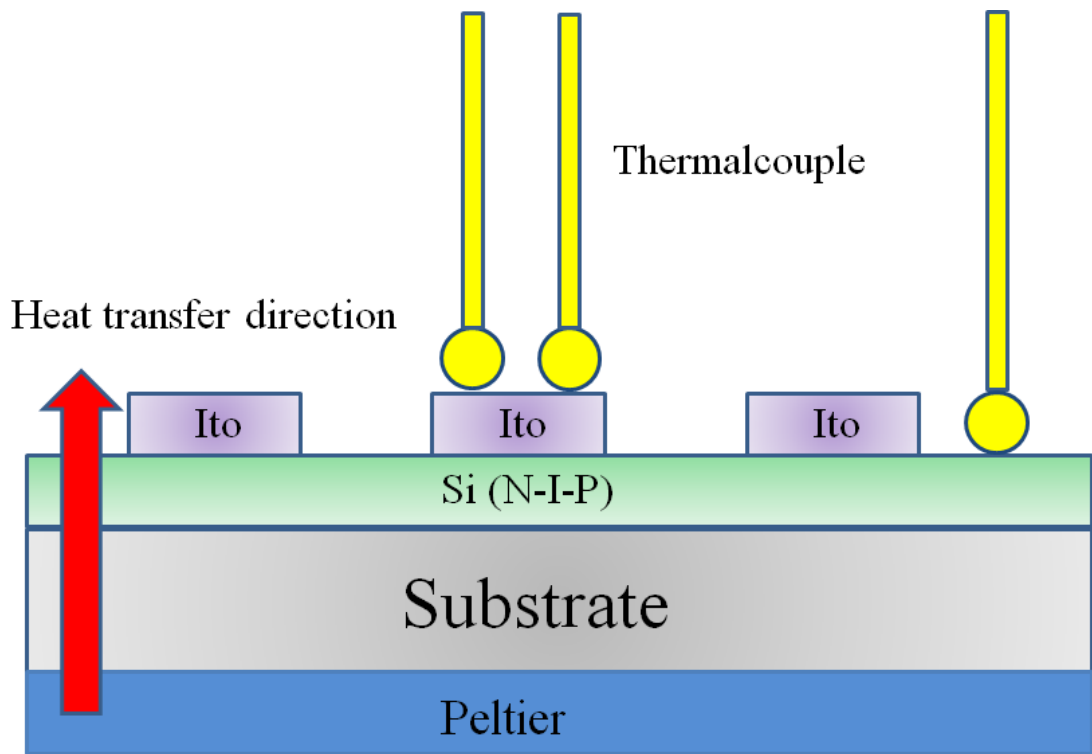


圖 2- 39 為了扣除基本相位誤差所設計的實驗架構

除了在實驗架構上的改變外，在數據分析時對溫度震盪波每兩個週期取一個數據點，以求得精度更高的斜率，這些數據點分布在一範圍極小的帶寬中，在這些數據點中做最小平方方法數據擬合可找出兩個不同的斜率，如圖 2-40。

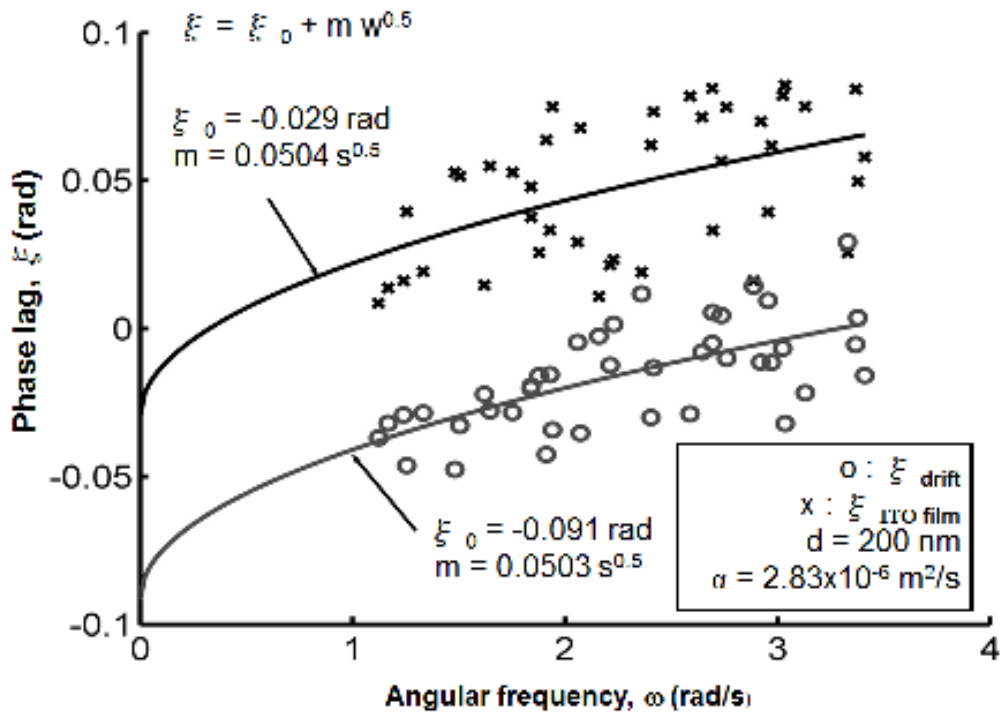


圖 2- 40 ITO 薄膜的  $\xi - \omega$  圖

圖 2-40 中， $\xi$  與  $\omega^{0.5}$  可以用一線性關係表示，擬合後實線的  $m$  值為斜率的 0.5 次方，ITO 薄膜以及 ITO 薄膜的基本相位分別可得到兩個斜率，將兩斜率相減後代入公式(2-37)，即可找出所要的熱擴散係數值。經由計算結果，熱擴散係數值為  $2.83 \times 10^{-6} m^2/s$ 。

由相同的實驗方法對 Si 薄膜做量測，實驗架構如圖 2-41 所示，將兩熱電偶接至 Si 薄膜表面量測基本相位差，再接一熱電偶至不鏽鋼基板表面做量測。實驗結果如圖 2-42，而 Si 薄膜的熱擴散係數為  $1.71 \times 10^{-5} m^2/s$ 。

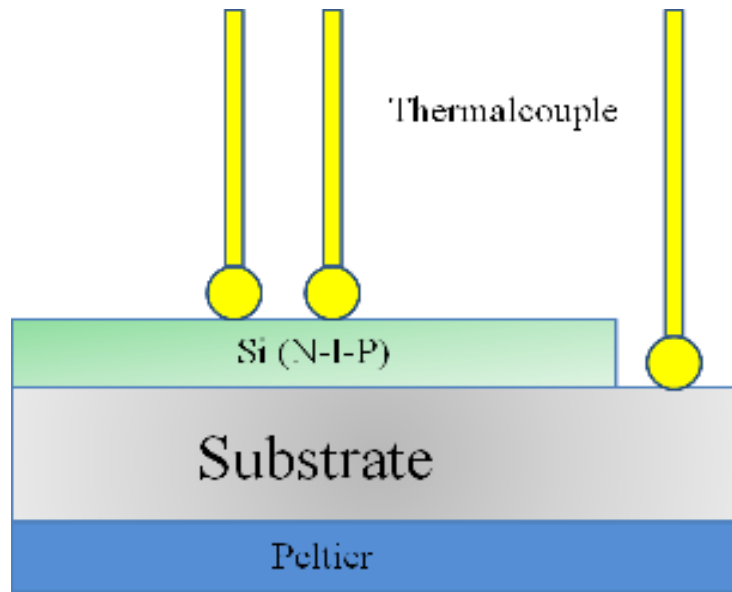


圖 2- 41 Si 薄膜實驗架構示意圖

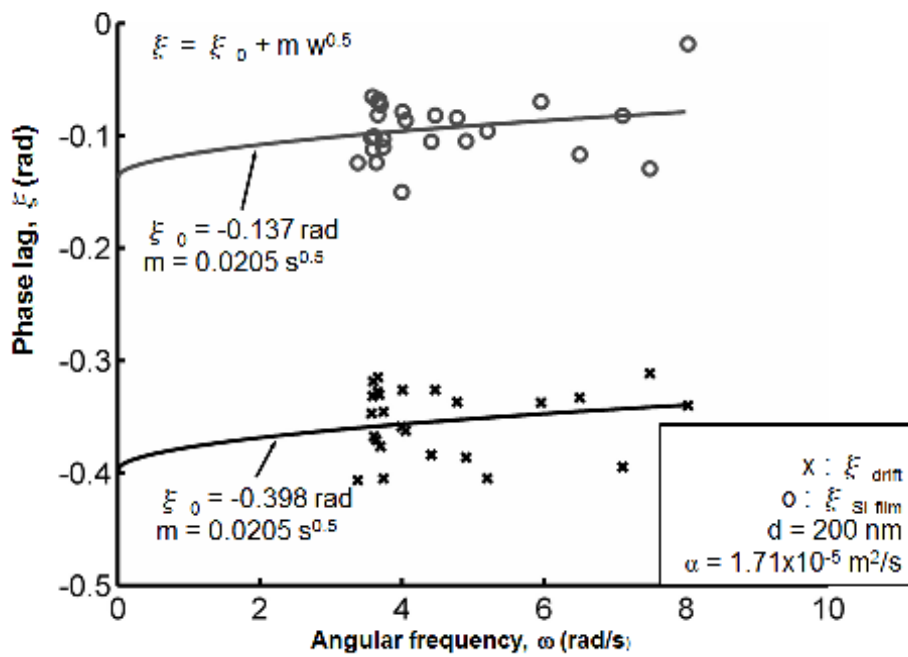


圖 2- 42 Si 薄膜的  $\xi - \omega$  圖



## 參、主要發現與結論

### 一、實驗結果與討論

本篇研究以溫度震盪法搭配自創的變頻率法做極薄膜的熱擴散係數

量測，主要有以下幾項特點：

#### (一)克服熱電偶溫度擷取差異性問題：

對微奈米尺度的薄膜而言，量測方法不能使用傳統塊材的穩態法，而須使用以時間作為量測單位的暫態法。輸入溫度震盪波後可擷取到溫度隨時間變化的相位值，這種方法相對來說更加精確且較不易受環境以及熱電偶彼此間擷取溫度差異的影響。

#### (二)使用變頻率方法：

本研究提出了一套以變頻率推導熱擴散係數的方法。由於從實驗中驗證了相位落後會受頻率影響，由變頻率方法推導出的熱擴散係數較為正確，為本研究的突破點。

#### (三)修正基本相位差

熱電偶量測到溫度時易受到環境影響，在量測實驗中兩熱電偶

間存在著一個基本相位差；此差異性主要來自於空氣的飄移。當溫度震盪波進行時，因為空氣受溫度影響而使密度產生變化，此變化會隨著震盪頻率而改變，造成熱電偶量測到的基本相位差隨頻率產生一個明顯的線性關係。本研究建立了基本相位差的修正方法，此方法搭配變頻率法即可找出正確的熱擴散係數。

#### (四)本研究改良溫度震盪法的優點：

在量測過程中兩介面間的接觸行為往往是主要的誤差來源，因此非接觸式量測熱傳導性質的方法為目前發展的主流。本研究克服了接觸式量測法的缺點，不僅能夠準確地量測出熱擴散係數(表 3-1)，且實驗成本都較其他方法低廉，對試片而言不需額外多加任何製程，為非破壞性檢測。

Sample	本研究量測數據	文獻數據
ITO film (200nm)	$2.83 \times 10^{-6}$	$2.3 \sim 1.5 \times 10^{-6}$ [17]
Si film (200nm)	$1.71 \times 10^{-5}$	8.2~ $0.95 \times 10^{-5}$ [18]

表 3- 1 本研究結果與其他文獻做比對，表中數據單位為  $m^2/s$

## 二、未來展望

對於薄膜的熱傳導性質之溫度震盪法量測做了進一步的改良，相信得到的結果應該能對將來可撓性太陽能電池的製程提供一個有用的參考數據。雖然此量測方法成功突破以往接觸式量測的限制，但在過去幾次量測結果還是有不合理的數據產生；推論應該是還有某些外在影響因素會造成數據不穩定。因此未來要在量測環境上做改善，避免熱對流、熱輻射所造成的影響。而在熱電偶接觸部分也是很大的誤差來源之一；未來最好能夠對熱電偶與試片接觸狀況有所監控，包含薄膜所受之接觸力以及變形等微觀變化的觀察與控制。

未來會朝向多加量測不同試片並且與其他數值加以比對，以驗證方法之準確性與範用性。

#### 肆、参考文献

1. David G. Cahill, "HEAT TRANSPORT IN DIELECTRIC THIN FILMS AND AT SOLID-SOLID INTERFACES", *Microscale Thermophysical. Eng.*, pp.85-109, 1997
2. E Jansen and E Obermeier, "Thermal conductivity measurements on thin films based on micromechanical devices", *J. Micromech. Microeng.*, **6**, pp. 118–121, 1996
3. David G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method", *J. Appl. Phys.*, Vol.91, pp.802-808, 1989
4. O. W. KÈading, H. Shurk, and K. E. Goodson, Thermal Conduction in Metallized Silicon-Dioxide Layers on Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, pp. 1629-1631, 1994
5. O. Pessoa, C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, and C. C. Ghizoni, "Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids", *J. Appl. Phys.* **59**, pp.1316-1318, 1986
6. Takashi Yagi, Kimiaki Tamano, and Yasushi Sato, "Analysis on thermal properties of tin doped indium oxide films by picosecond

- thermoreflectance measurement”, *J. Vac. Sci. Technol.A*,**23(4)**, 2005
7. A. Salazar, A. Stinchez-Lavega, and J. Fernandez,”Thermal diffusivity measurements in solids by the “mirage” technique: Experimental results”, *J. Appl. Phys.* **69**,pp.1216-1223,1991
  - 8.Callister,William,“Materials Science and Engineering - An Introduction.”, John Wiley & Sons, INC.,2003
  9. Halliday, David; Resnick, Robert and Walker, Jearl. “Fundamentals of Physics “,5th ed, John Wiley and Sons, INC., 1997
  - 10.J.M.Ziman,”Electrons and phonons”, Oxford University Press,London, 1960
  - 11.Srivastava G. P.,“The Physics of Phonons”,Adam Hilger, IOP Publishing Ltd, Bristol,1990
  12. Zhuomin M. Zhang,” NANO/MICROSCALE HEAT TRANSFER”,The McGraw-Hill Companies, Inc.,2007
  13. Robert J. Stevens , Leonid V. Zhigilei , Pamela M. Norris ,” Effects of temperature and disorder on thermal boundary conductance at solid–solid interfaces: Nonequilibrium molecular dynamics simulations”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **50**,pp. 3977–3989, 2007
  14. Ichiro Hatta, Yasunaga Sasuga, Ryoza Kato, and Akikazu Maesono,” Thermal diffusivity measurement of thin films by means of an ac calorimetric method”, *Rev. Sci. Instrum.* ,**56**,pp.1643-1647,1985
  15. Ichiro Hatta,” Thermal Diffusivity Measurements of Thin Films and Multilayered Composites”, *International Journal of Thermophysics*, **11**, pp.293-303,1990
  16. Alberto Muscio, Paolo G. Bison, Sergio Marinetti, Ermanno

- Grinzato,” Thermal diffusivity measurement in slabs using harmonic and one-dimensional propagation of thermal waves”, *International Journal of Thermal Sciences*, **43**, pp.453-463, 2004
17. Toru Ashida, Amica Miyamura, Nobuto Oka, Yasushi Sato, Takashi Yagi,” Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films”, *J. Appl. Phys.*, **105**, 073709, 2009
18. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and M. C. Nicolaou, “Thermophysical Properties of Matter, Thermal Diffusivity”, *TRPC Data Services* (IFI/Plenum, New York, ), **10**, pp.160, 1973