东南大学
硕士学位论文
薄膜热物性实验研究
姓名: 胡明雨
申请学位级别:硕士
专业: 机械设计及理论
指导教师:陈云飞
20050329

薄膜热物性实验研究

研究生: 胡明雨 指导老师: 陈云飞

东南大学机械工程系

摘要

微、纳米薄膜材料是大规模集成电路、激光器件、微机电系统的重要组件。薄膜导热特性影响着器件和系统运行的性能和可靠性,因此研究薄膜的热传导性能对于器件的设计和稳定运行具有 重要意义。本文用实验手段探讨了体态材料及微尺度结构材料热传导中的几个问题。其目的是为了 *找到合适*的热电材料,进行合理结构设计来提高热电制冷效率,从而制备一种微型嵌入式制冷器件, 为计算机芯片、MEMS 器件等提供帮助。

本文介绍了 MEMS 的发展情况,结合具体实例介绍了热电制冷器件及其基本原理,对微尺度传 热的研究现状进行了分类和概括。在此基础上,采用 3ω 方法基本原理搭建了导热系数测试系统, 测试了体态硅材料的导热系数,以及 120 纳米厚二氧化硅薄膜的导热系数。对体态硅进行测试的结 果表明,在 40K 到 80K 的温度范围内,体态硅的导热系数随着温度的升高而增大;而在 80K 到 170K 的温度范围内,体态硅的导热系数随着温度的降低而减小;证实杂质对体态硅材料导热系数存在很 大的影响,讨论了杂质浓度与体态硅导热系数的关系,即随着杂质浓度的提高,体态硅的导热系数 越来越小。对二氧化硅薄膜导热系数的测试结果表明,在 40-170K 之间的温度范围内,二氧化硅薄 膜的导热系数与环境温度存在很密切的关系,即二氧化硅薄膜的导热系数随着温度的升高而增大。 得到的测试结果与他人实验结果是一致的,表明建立的薄膜导热系数测试系统是合理的。

1

关键词: 3ω方法 测试 体态 Si SiO₂薄膜 导热系数

Experimental Research on Thermal Properties of Thin Films

By Hu Ming-yu Supervised by Chen Yun-fei Mechanical Engineering Department, Southeast University

Abstract

Micro thin films are important subassemblies in the applications such as large scale integrated circuits, lasers and microelectromechanical devices. The performance and reliability of the devices strongly dependent on the thermal conductivity of thin films, so exploring thermal conductivity of the thin films is great significance for the design of these devices. Some topics on thermal conductance of bulk and nanostructural materials were studied with experimental method in this dissertation. The purpose of the research is to find suitable thermoelectric materials and to make embedded thermoelectric refrigeration device with perfect structural design of these materials, which can provide some help for the design of CPU and MEMS devices.

The developments of MEMS were introduced on the base of the introductions of basic thermoelectric theory and practical thermoelectric devices, and the research actuality of the microscale thermal conduction are classed and generalized in the paper. At the same time, an experimental system was set up based on the principle of 3ω method, and the thermal conductivities of doped bulk Si and thin SiO₂ film fabricated by PECVD were measured with the system, in which the thickness of SiO₂ film is 120nm. The results of bulk Si indicate that the thermal conductivity of bulk Si increases with the increase of the temperature from 40K to 80K and decrease with the decrease of the temperature from 80K to 170K, which verified that the impurity has apparent effect on the thermal conductivity of the bulk Si. The effect of the doping concentration on the thermal conductivity of bulk Si was discussed, which indicates that the thermal conductivity of SiO₂ thin film indicate that the thermal conductivity of SiO₂ thin film increases with the increase of the temperature from 40K to 170K. The results agreed well with previous work in the temperature range, which proved the experimental system are reasonable.

Key Words: the 300 method measure Bulk Si SiO₂ thin film thermal conductivity

东南大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及 取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论 文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得东南大 学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对 本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送 交学位论文的复印件和电子文档,可以采用影印、缩印或其他复制手段保 存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的 保密论文外,允许论文被查阅和借阅,可以公布(包括刊登)论文的全部 或部分内容。论文的公布(包括刊登)授权东南大学研究生院办理。

研究生签名: 从小公子 导师签名: 比例 日期: 2005

第一章 绪论

1.1 MEMS 技术发展背景

微电子机械系统(MEMS)是近年发展起来的一种新型多学科边缘交叉学科,MEMS是在微电 子技术基础上发展起来的集微机械、微传感器、微执行器、信号检测与处理、智能控制于一体的新 兴科学技术。它涉及到微电子学、机械设计学、自动控制、材料学、物理学、生物医学、声学和电 磁学等多种工程技术,是一门多学科的综合。它将常规集成电路工艺和微机械加工独有的特殊工艺 相结合,从而将机械构件、传感系统、驱动部件、电控系统集成为整体的微型系统。这种微电子机 械系统将信号调理、采集、压缩、存储或实时处理等功能模块集成一体化,实时对环境参数进行动 态数据采集、存储或实时处理。它不仅能够采集、处理与发送信息或指令,还能够按照所获取的信 息自主地采取行动。MEMS 器件一方面减轻了器件的重量,另一方面减小了外界环境对器件功能的 干扰和影响,从面使许多产品集成化、微型化、智能化,并成倍地提高了器件和系统的效能。

当前,基于微电子机械系统的研究主要集中于理论基础研究、制造工艺技术研究和器件应用研究三方面。理论研究主要是研究微机械学、微电子学、微流体力学、微热力学、微摩擦学、微生物学、微光学、尺寸效应、以及材料属性等微观机理为主要内容;制造工艺研究以研究材料性能、微加工工艺技术、微器件的集成、微装配和封装等为主要内容;应用研究主要是以微传感器、微控制器、微执行器的设计、控制以及微测量技术等精密技术为主要研究内容,并将研究的成果转化成产品,如微型电机、微型阀、微型传感器、微型继电器、微型机器人以及各种专用微型机械等^[1]。

当前徽电子机械系统理论领域的研究主要集中在徽尺度领域,包括摩擦、热传导、流体、以及 材料的尺寸效应等。当尺寸缩小到一定尺度时,许多微观物理现象与宏观物理现象相比较,表现出 了很大差异性。随着器件的尺寸进入到微/纳米尺度,由于量子效应、物质的局限性以及界面效应, 微尺度下的物理性能产生了明显的不同于宏观现象的变化,由于尺度的微型化,原来各种影响因素 的相对重要性发生了变化,尺寸效应和表面效应在微观领域起着很重要的作用。在微小尺寸领域, 重力、电磁力等宏观力的作用相对减小,而粘性力、弹性力、表面张力、静电力等的作用相对增大。 这也是微型系统常以静电力、表面张力作为驱动力的原因。随着尺寸的减小,微观材料的物理性能、 器件间的相互关系,表面间摩擦阻力显著增大。因此,在微观尺度下的力学、热力学、微流体力学、 微摩擦学、微机械学和微光学等的基础理论研究显得尤为重要,对微器件的设计、制造、组装有十 分重要的指导意义。

微电子机械系统加工技术是建立在微米/纳米理论基础上的前沿技术,是指对微米/纳米材料进行 设计、加工、制造、测量和控制的技术。它利用微电子加工技术和微机械加工技术(包括硅体微加工、 硅表面微加工、LIGA 和晶片键合等技术),制造出各种性能优异、价格低廉、微型化的传感器、执 行器、驱动器等微系统。微电子机械系统的制造工艺技术,是从专用集成电路(ASIC)技术发展过 来的,如同 ASIC 技术那样,可以用微电子工艺技术的方法批量制造。但比 ASIC 制造更加复杂,这 是由于微电子机械系统(MEMS)的制造是一种高水平的微米/纳米技术。MEMS 的制作主要基于两 大技术:微电子加工技术和微机械加工技术,其中微电子加工技术主要用于制作 MEMS 中的信号处 理和控制系统,与传统的微电子加工技术兼容,它的制造工艺包括: 溅射、光刻、刻蚀、外延生长、 扩散、离子注入与封装等。而微机械加工技术则主要包括体微机械加工技术、表面微机械加工技术、 LIGA 技术、准 LIGA 技术(光刻、电镀成形、铸塑)、晶片键合技术、激光刻蚀、非平面电子束光 刻、真空镀膜(溅射)、硅直接键合、电火花加工、金刚石微量切削加工和微机械组装技术等。体微 机械加工仍是最广泛采用的微机械加工技术之一,体微机械加工是选择性的去除衬底,形成微机械 元件的一种工艺,也是最古老的微机械加工技术;表面微机械加工是把沉积于硅晶体的表面膜制作 加工成 MEMS 的"机械"部分,然后使其局部与硅体部分分离,呈现可运动的机构,分离主要依靠牺 牲层技术。表面微机械加工的重要优点就是与常规 IC 工艺的兼容性,另一个优点是器件占用的硅片

东南大学硕士学位论文

面积比传统各向异性体硅腐蚀加工的器件的寸小很多。与体硅加工方法相比,表面微加工技术可以 使用的材料多种多样,不局限于单晶硅,而且加工手段和自由度也比体微加工技术好。微加工技术 主要用腐蚀方法来获得所需要的设计尺寸规格,腐蚀按所用腐蚀剂的不同分为干法腐蚀和湿法腐蚀, 也可以根据腐蚀气一液对各晶面腐蚀速率的不同分为各向同性腐蚀和各向异性腐蚀。目前,各向异 性腐蚀的研究重点已从腐蚀得到的几何结构方面转向如何提高腐蚀的精度、均匀性和表面粗糙度。 LIGA 技术是德文光刻一电镀一模铸的缩写, 它主要利用 X 射线深层曝光、电铸、成型等技术进行 徽机械加工,这种技术可以制造高的深宽比的结构,宽度可小到1微米,深度可达数百微米,甚至 豪米级,非常适合于制作复杂的微机械结构,但是 LIGA 技术所需的工艺设备比较昂贵,而且与 IC 工艺不完全兼容,不能有效利用 IC 工业现有的设备和加工能力,因此产品成本高,短时期内难以形 成产业化。准 LIGA 技术是改进的 LIGA 技术,采用传统的深紫外线曝光、厚光刻胶作掩膜和电铸 技术,加工厚度为数微米至数十微米,且与 IC 工艺兼容性好。在集成电路部分制作之后,准 LIGA 技术还能够用来制作后续的微机械系统,是一种很有发展前途的 MEMS 制作技术。晶片键合技术是 不用液态的粘接剂,而将两块固态材料键合在一起的方法。硅—玻璃键合和硅—硅键合是目前两种 主要的键合形式。微机械组装技术也被称为二次集成技术,它是将零部件、单元和连接件等通过搬 运、融合、固化、胶合、密封等工艺组合成的复杂的微电子机械系统,在微尺度下,重力不再起主导 作用、当物体尺寸小于临界值后、与物体表面积相关的粘附力如范德华力、表面张力和静电力等将大于 重力。不仅如此,在微尺度下,物体的力特性还与物体密度、表面粗糙度、湿度以及部件外形密切相关, 这就给微操作带来很大的不确定性,因而微组装的研究对于微机电系统的发展有具有很重要的意义。 将以上的工艺技术整合在一起,就可以制作出精度高,效果好的 MEMS 器件^[2,3]。

MEMS 技术经过数十年的发展,随着微电机系统技术进行的研究工作日益深入,针对 MEMS 材料物理特性的研究以及对结构特性的研究取得了很大进展,对 MEMS 的研究已从基础研究阶段步 入研制开发和实用阶段,目前器件的研究主要集中在汽车工业、生物医学、通信技术和军事运用等 领域,主要研究类别包括传感器类、光学类、液体和生物化学类以及射频类等,主要研究器件包括 微陀螺、微加速度计、光开关、RF开关、微泵、微喷、湿度计、气体传感器、生物传感器等微器件, 除较成熟的压力和加速度传感器之外,在测量力、角速度、流量、声、光、热、磁、气、离子以及 生物、化学等领域也取得了很大的成功^[4]。如今,加速度传感器已取得了突破性的进展, 微传感器 中的硅压力传感器已具有较大市场应用,许多其它微机械器件也正逐步商业化,如:汽车安全气雾 中使用的加速度计,医学上使用的新型血压计都有微传感器的身影^[5]。最近几年,MEMS 系统中发 展起来了一支极具活力的新技术系统,这就是微光机电系统(MOEMS)。目前已研制的元器件包括 微镜阵列、微光斩波器、微光开关、微光扫描器等。可以预见,MOEMS 将在全光通讯网络中得到 广泛应用,将极大地促进信息通讯、航天技术以及光学工具的发展,对整个信息化时代将生产深远 的影响。微机械射频器件(RF-MEMS)是当前国际上研究的又一热点,包括谐振器、微型电感、微 波导、微传输线、微型天线、滤波器、可调电容、移相器等。使用 MEMS 技术可以实现各个通讯部 件的微型化和集成化,可以提高信号的处理速度和缩小仪器装置的体积^[6]。生物芯片(Biochip)技 术是最近十年内发展起来的、结合生物技术和微细加工技术的一门新技术。利用 MEMS 工艺技术用 硅片制作出了功能完备、价格低廉、携带方便的生物芯片,它集样品处理、检测、分析及结果输出 为一体,成为一个微型的芯片生物实验室,可以完成如体液成分分析、DNA成分分析等诸多功能。 在微执行器领域,由于复杂程度、磨损以及微观动力学等的缘故,微执行器的发展要落后于微传感 器,但也已研制成功多种微型构件,如微膜、微梁、微探针、微齿轮、凸轮、微弹簧、微沟道、微 喷嘴、微锥体、微轴承、微阀门、微连杆、微阀、微泵、微开关、微扬声器、微谐振器、微马达等。 尚在研究阶段的微系统包括微型机器人、微型飞行器、微型卫星、微型动力系统等。管尽 MEMS 器 件的研制有着许多的困难,目前仍然有商业化的产品面世,如喷墨打印头、硬盘读写磁头等。

MEMS 在许多方面具有传统机电技术所不具备的优势,无论其基本工作原理、基本加工工艺都 和传统意义上的电子机械系统有很大的区别,它的质量和尺寸普遍减小、可实现大批量生产、低的 生产成本和能源消耗、易制成大规模和多模式阵列,以及能更好地实现设计的目的,提高器件的性 能和器件的可靠性,同时降低器件的功耗和降低器件生产的成本。总之,MEMS 器件具有体积小、

2

重量轻、能耗少、响应快、成本低等优点,对 MEMS 器件的研究现在已成为世界各国投入大量资金研究的热点,对人们的工作和生活必将产生深远的影响。

1.2 MEMS 领域热电器件的研究进展

世界正在经历着一个以新材料、新能源、生物工程、海洋工程、航空航天技术和信息技术为代 表的新技术革命时期,其中影响最大、渗透力最强、最具有代表性的新技术革命是以半导体为基础、 以集成电路为核心的电子信息技术。它已渗透到现代国防、现代工业及社会生活的各个方面。经过 多年的发展,以硅为主体的半导体技术日新月异,突飞猛进地发展。它从集成几十个元件,仅具有 简单逻辑功能的小规模集成电路,发展成为现在的集成数百万甚至上亿个元件,可完成复杂功能的 大规模和超大规模集成电路。以IC 为主的微电子制造业,已成为迅速发展、影响越来越大的高科技 产业。半导体技术的集成度以18 个月翻一番的速度增长。这一增长速度便是后来集成电路发展趋势 的穆尔定律。目前,在一些发达国家,信息产业产值已占到国民经济总产值的40%~60%,国民经 济总产值增长部分的65%都与微电子有关。微电子产业的发展速度、规模和科学技术水平已成为衡 量一个国家综合实力的重要标志,成为促进国民经济持续发展和保障国家安全的战略性基础产业。



图1-1 高性能芯片的工作电压及最大能耗发展趋势

1965 年,美国Intel公司创始人Gordon Moore提出了闻名于世的Moore定律,该定律预测:每隔 18-24月,芯片上集成的晶体管数目就会增加一倍。30 多年来,全球半导体产业的发展验证了这一 预测,到2000 年,Intel推出的Pentium 4 微处理器已经集成了4200 万个晶体管。随着芯片集成度的 提高,尽管工作电压逐渐降低,但芯片的能耗持续地增加,图1-1 给出了国际半导体技术指南 (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)预测的高性能芯片的工作电压及其最 大能耗的发展趋势^[7]。

国际半导体商预测,在下一个5年内微处理器所产生的热量将达到160W。使得芯片的发热量 快速增加,从而严重影响芯片工业的进一步发展,成为制约其发展的主要因素。尽管芯片设计师们 为了降低芯片的功耗而不断设法降低其工作效率,但由于芯片使用频率的大幅度增加,发热量仍然 有增无减,芯片的能耗不断地增加,芯片功耗最终都必须以热能的形式释放出来。如果芯片散热不 及时,这些热量将以热能的形式存储在芯片内部,从而使芯片温度升高,轻则影响芯片稳定工作, 重则彻底毁坏芯片。因此,芯片的散热问题在一定程度上已经限制了芯片性能的提高。如何降低芯 片在工作过程所产生的热量,以及有效地输运走芯片的热量,降低芯片工作温度,保持芯片稳定有 效地工作,成为当今芯片工业的主要问题之一。

东南大学硕士学位论文

现在芯片工业的大规模集成电路大都集成在薄膜上,随着半导体和 MEMS 技术的飞速发展,对 器件研究的尺寸已达到微/纳米尺度。由于量子效应、尺寸效应,以及表面及界面效应,微尺度下的 热物性产生了明显不同于体态特征的特异性,因而微/纳米尺度薄膜的热学性质广泛受到了人们的关 注。这是因为当结构特征尺寸逐渐小型化并趋于纳米量级时,结构的特征尺寸与载流子的平均自由 程处于同一量级,基于连续介质假设的一些宏观概念和规律就不再适用。即使在结构尺寸远大于载 流子平均自由程,即连续介质假设仍能成立,但由于尺度的微型化,使原来的各种影响因素的相对 重要性发生了变化^[8],如在宏观处于次要地位的界面热阻却是超晶格结构导热系数下降的主要原因, 因此在微尺度条件下,经典传热学方法的适用性需要进一步考问;还有一些问题则需要求助于统计 力学甚至量子力学,从分子或原子的水平上进行研究,即通过考察系统中的载热微观粒子的行为, 来解释系统中的热输运特性。

到目前为止,芯片的热源密度已经高达5×105 W/m²左右⁽⁹⁾,同飞行器返回大气层时高速气动加 热形成的热源密度相当^[8]。要在毫米甚至微米尺度的器件上把这样高的热量带走具有很大的挑战性, 这是因为^[10];1)冷却空气的速率不能太高,以尽可能减少声学噪音;2)器件结构的紧凑性要求仅 保留有限的冷却流体空间;3)在模块上安装大容量热沉(扩展表面)通常也是不允许的;4)低造 价的原则要求尽可能地采用塑料封装芯片,而这又会增大芯片与模块表面间的热阻,导致热量大量 聚集在基底材料上。另一方面,微电子器件的性能和可靠性对温度十分敏感,当温度在70~80℃水平 上每增加1℃,器件的性能和可靠性将下降5%^[8]。正如Intel科学家Packan所指出的那样^[11],若继续按 照Moore定律缩小芯片的尺寸并同时提高其性能,则硅基芯片将很快达到其热力学极限。因此,微电 子器件的冷却问题早在80年代中期已成为国际微电子界和传热界的关注焦点。

对于传统集成电路的热设计而言,目前采用的主要方法是被动适应原则。随着集成电路集成度 的提高和体积的缩小,提高了集成电路单位体积的功耗,造成了发热量的增加和温度的上升,降低 了集成电路的性能和可靠性。为了解决这个问题,传统设计方法主要从电子学的观点出发,以不改 变电路功能和降低电路功耗为目标,而对电路进行的合理结构设计。集成电路的热设计包括两方面 的内容。一是通过它本身的结构及散热器的合理设计,将集成电路内部产生的热量有效地逸散到空 间去,二是尽可能采用导热系数大的基片材料,基片是电路的载体与散热体,因此在保证机械强度 和表面性能的同时,使用较薄的基片可以减小混合集成电路透过基片厚度方向向外散热的内热阻, 而使用较厚的基片可以减小沿基片侧面方向向外散热的内热阻;三是合理地布置元件,避免较大功 率过分集中,消除或削弱电路在基片上的过热点^[12]。

能不能采取主动的设计方法,在集成电路中合理地设计嵌入式微型制冷器件,把集成电路或芯 片内部的热量有效地传输到器件的表面,然后有效地提高器件的效能和工作状态,一直是人们关注 的热点和焦点。人们尝试多种设计方法来达到这们的目的,其中引人注目的是利用热电原理半导体 制冷器件的研究。

在进行半导体制冷原理说明之前,首先对目前芯片常见的三种冷却方法进行介绍:1)芯片自身构造。在改造芯片结构方面,美国桑迪亚国立实验室进行了很好的尝试,他们根据制冷循环原理,研制出一种能够自动冷却计算机芯片。该芯片设计有独特的"散热管",其工作原理是:细小的"散热管"分布于芯片内部,里面滴有专用的冷却剂,芯片开始工作后,如果局部因电流通过温度升高,那么位于该区域的散热管内的冷却剂会很快蒸发,靠蒸发潜热将该区域的热量带到其他温度较低的区域;在温度较低区域,冷却剂被冷凝,并在原先区域的温度降低后再返回,这一蒸发、冷凝过程可循环进行,从而使芯片内部形成自动的温度调节系统,该系统使芯片内部温度场非常均匀,芯片内部接点温度与芯片的表皮温度相当,这样就降低了芯片的接点温度,提高了表皮温度,进而增强了芯片与外界的传热,同时该方法也防止芯片因局部过热而将整快芯片烧毁。2)优化操作参数。为了减少芯片的散热负担,降低芯片的工作电压,从而降低芯片本身的产热量是一种有效的方法,这也是近几年高频芯片生产厂家在芯片设计时考虑的一个重要问题,目前高频芯片的工作电压一般在1.5-2.0V 之间,这已接近芯片工作的极限电压。由于芯片工作特性的限制,留给该方法的余地已相当有限,未来的芯片散热还是要借助于各种外界的强制散热手段;3)开发辅助散热设备。这是芯片冷却领域最原始的思想,英特尔的第一颗 Pentum 级处理器在出货时,就已经附有散热片,其目的

4

就是为了借助散热片将芯片的热量散发出来。在具体的散热装置方面,当前人们广泛采用的主要有 三种类型:(1) 空气冷却。该种类型的设备目前应用最为广泛,在当前的 PC 机中,至少 CPU 上有 一套风冷设备,很多场合,还需在显卡设备的集成芯片上添加风冷设备,风冷设备一般由散热片和 与之配套的风扇组成,具体结构如图(1-2)。由于风冷设备的换热系数比较低,冷却效果有限,只 能用于常温且散热条件不太恶劣的环境中的芯片冷却。人们对该设备的改进主要通过两种途径:(a) 增大风扇的风量和功率。(b)对散热片的形状进行改进,尽量增大散热面积。(2)液体冷却。首先 计执的元件加购化学性质极不活泼的氟化物并使之沸腾,沸腾生成的蒸汽进入一个与蒸汽器和冷却 设备相通的弹性塑料管网里,通过该塑料管网,氟化物的蒸汽被带到一个处于系统中较冷空间的冷 凝器里,在冷凝器中,氟化物的蒸汽被冷凝成液体,然后再经过一段塑料管网流回蒸发器,如此循 环下去,芯片产生的热量就源源不断地被带到了外围空间。液体在57°C时开始蒸发,只要空气经过 冷凝时带走足够多的热量使氟化物液化,那么,即使考虑芯片与蒸发器的传热温差,芯片的表面温 度也不会超过 65⁰C。该设备最大的优点是:依靠相变传热,且冷凝器可以置于机箱外部温度更低的 自然环境中,以便让氟化物蒸汽中携带的热量充分释放出来,因此冷却效果较好,芯片温度比较稳 定。其不足之处在于: 该设备中氟化物的循环动力需要外界提供, 要么在冷凝器中增压, 要么在液 体回流的管路上再加上一个小型液体泵,该设备比风冷设备所占用的空间更大一些。该种类型的设 备现在正在不断地推广。(3)制冷片的组合冷却。该类型的设备是在上述两种冷却设备中各自加一 块热电制冷片后形成的。由于热电制冷片通电后可以将一面的热量转移到另一面,并且当输入电压 和冷却端负荷一定时,制冷片两面温差基本保持不变,因此,只要降低热面温度,其冷面温度就会 相应降低。冷面温度降低,冷面的吸热能力就越强。基于以上原因,可以采用风冷或水冷设备对制 冷片的热面进行冷却,再通过制冷片的冷面来冷却。



1. 风扇 2. 散热片

图 1-2 风冷制备

目前常见的芯片散热器件如图 1-3 所示^[13.14],其中(a)表示利用自然对流的散热片散热,(b)在(a) 的基础上加设了风扇,构成气体的强制对流,(c)利用水或其他液态冷却介质的强制对流。这三种方 法都属于被动式冷却,通过热传导和对流带走热量,因此它们都不能将器件冷却到环境温度以下。 随着电子器件热源密度的不断升高,冷却器负荷不断增加,被动式散热已开始不能满足高性能芯片 的要求,制约了芯片时钟频率和集成度的进一步提高^[14]。

为了解决芯片的降温问题,采用主动式冷却器被认为是解决这一问题的有效途径^[14, 15]。主动式 冷却器一般包括压缩制冷器和热电制冷器。压缩制冷器是最常见的主动式制冷方式,如家用冰箱、 空调等。它是通过全氯氟烃(CFCs)、含氯氟烃(HCFCs)等工质的压缩和膨胀达到制冷目的。但 CFCs和HCFCs是众所周知的消耗臭氧层物质,对于环境具有很大的破坏性,使用受到众多的制约。 热电制冷器被认为是 CFCs制冷器的最有希望的替代产品^[14, 16, 17]。图(1-3)显示的是 CPU 热电制 冷的原理图,其工作原理是在上述的风冷的基础上,在芯片的右侧加上了热电制冷器和吸热器,这 样芯片中的温度控制可以轻易地通过调节热电制冷器而实现。从而实现了芯片散热问题从被动控制 到主动调节的转变。



图 1-3 传统冷却器 (a)自然对流; (b)气体的强制对流; (c)液体的强制对流



图 1-4 CPU 热电制冷

半导体制冷又称为温差电制冷或热电制冷,是利用特种半导体材料通过直流电时产生低温的一 种制冷方法。由于它弥补了其它制冷方式的不足,在当今世界的人工制冷技术中占有独特的地位。 这项技术是 50 年代末随着半导体技术发展而发展起来的一项新型制冷技术。因其具有独特的优点而 得到了较广泛的应用。在发达国家,半导体制冷技术在低温生物学、超导技术、低温外科学、低温 电子学、通讯技术、红外技术、激光技术以及空间技术等领域具有广泛的应用。我国在 20 世纪 60 年代开始对半导体制冷进行了研究,并生产出性能良好的半导体制冷材料。随着半导体新材料的研 制以及制冷剂替代的步伐加快,半导体制冷技术的发展速度越来越快,应用范围也越来越广。近十 年来,全世界各种半导体制冷器的生产量以平均 15-20%年增长率的速度发展。 半导体材料制冷技术是基于热电原理的理论基础发展起来的,1834年,法国科学家珀尔帖(Peltier) 发现,当直流电通过两种不同导电材料构成的回路时,结点上将产生吸热或放热现象,这种现象后 人称为珀尔帖效应。半导体制冷就是珀尔帖效应在工程技术上的具体应用。现在可供制冷的半导体 材料有很多,如 PbTe、ZnSb、SiGe、AgSbTez等。

热电制冷原理如图(1-4A)所示^[17],一块 n型半导体元件和 p型半导体元件联结成热电偶对,



图 1-5 热电设备示意图 (A) 热电制冷器: (B) 热电发生器

在这个电路中接通直流电后,在接头处就会产生温差和热量的转移(Peltier 效应)。电流由 n 型半导体元件流向 p 型半导体元件时,接头吸收能量而成为冷端,当电流由 p 型半导体元件流向 n 型半导体元件时,接头释放能量而成为热端。总之,是放热还是吸热由电流的方向决定,吸收或放出的热量多少由电流大小决定。从微观电子学角度讲,材料的珀尔帖效应是因为载流子(电子)在定向运动过程中发生了能级跃变,当电子从 n 型半导体元件流向 p 型半导体元件时,电子在交界面上是从高能级跃变到低能级,所以释放能量给外界,从而使该端表现为热端,反之,电子从低能级跃变到高能级,需从外界吸收能量从而使该端表现为冷端。由于一个热电偶对通电时的制冷量相当小,所以在实际运用过程中,通常把多个电偶对连接成一个单元使用。采用相同的热电设备,在有外加温度梯度时,还可以将热能直接转换为电能(Seebeck 效应),如图(1-4B)所示。以放射性同位素或核反应堆为热源的热电发生器是人造卫星、宇宙飞船、海底无人装置等的理想电源。

同传统的制冷方法相比,热电制冷与机械制冷在热力学原理上相似的,即要获得冷却效应,就必须外加功或能,所不同的是机械式制冷(例如蒸汽压缩式)必须具备压缩机,节流元件和制冷剂。 而热电制冷中,n、p型元件及电子-空穴流代替了机械式制冷中上述三部分。因此它在客观上显示出 许多独特的优点^[14, 17]:

- 1. 不使用任何制冷剂,没有累赘的冷管路要求,不必担心制冷剂的泄漏和对环境污染的问题。
- 没有运动部件,从而没有振动和噪声的危害,也不必忧虑液击和磨损等麻烦。所以工作可 靠,维护操作简便。
- 冷却速度快,能量调节性能好,调节工作电压或工作电流就可调节制冷量,能量调节对效 率没有影响,而且容易做到高精度调节。
- 制成多级制冷器极其方便,只要将容量不同的制冷器似搭积木那样进行串联或并联即可得 到多级制冷器,制冷温差可达 30-150[°]C,使用方便,应用广泛。
- 5. 易于小型化,甚至可以将热电制冷器同需要冷却的 MEMS 器件或芯片集成在一起,实现对 关键部件或热源的区域冷却^[15,17],这是一般制冷技术所办不到的。而且热电制冷器的效率 同它的尺寸大小无关。
- 相对于传统的制冷设备,半导体制冷器的重量轻、体积小、制冷迅速,可以供高技术领域 使用。

遗憾的是,同压缩制冷相比,目前的热电制冷效率较低,因而没有得到广泛的应用。热电效率 可用品质指数(figure of merit) Z 来衡量,Z 代表了热电材料的一种特性,决定了制冷元件所能达 到的最大温差^[17]。Z 具有量纲,无量纲的品质指数ZT 可以由下式给出

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \tag{1.1}$$

其中S为 Seebeck 系数,由两种材料共同决定, σ 是导电系数,k是导热系数,T为绝对温度。若ZT可以达到 2 以上,热电效率将优于 Freon 为介质的压缩制冷,然而目前广泛使用的半导体材料,如



图 1-6 Seebeck 系数 S、导电系数 σ、导热系数 k、品质 指数 Z 随载流子密度的变化

BiosSbTe3等,在室温下其ZT很难高于1.0。如图(1-5A)所示,当电流流经半导体元件时,元件

中将产生焦耳(Joule)热。为了降低焦耳热,要求材料具有较高的导电性能,即较高的导电系数。Z 反比例于 k 的原因是要求热电元件同时担当热绝缘体的角色,如果导热系数过大,就会有过多的热量从热端回流至冷端。Seebeck 系数表示在单位温度梯度下,热电材料两端所能产生的电压大小,如图(1-5B)所示热电发生器,理想的热电材料应当具有高的 Seebeck 系数。

材料的*S*、σ、*k*、*Z*都是载流子密度的函数,如图(1-6)所示^[18],从图中可以看出,金属 的 *ZT* 值很小,而且由于数目巨大的电子对热传导的贡献,使得金属的导热系数较高,因此金属的 *ZT*值很小,不适合作热电材料。绝缘体的Seebeck系数较高,但由于载流子的数目很小,绝缘体的电 阻较高,因此绝缘体的 *ZT* 值也很小。最大品质指数处在半导体材料和半金属材料区域,此时的载 流子密度大约为10¹⁹/cm^{3[19]}。

尽管图1-6 看起来十分简单,但它却耗费了研究者们一百多年的时间才得以完成。在1821 年和 1834 年先后发现Seebeck效应和Peltier效应后,研究者一直试图找到具有高热电品质的金属材料,因 此有关热电材料和器件的研究和应用进展得非常缓慢。直到20 世纪50 年代,Abram Ioffe发现了掺 杂半导体的热电效应比金属有数量级上的增强,才在国际上重新掀起了热电研究的高潮^[19]。人们早 在1821年就发现了Seebeck效应,在这以后又陆续发现了另外一些热电效应如Peltier效应和Thomson 效应等。这些现象的发现,使得将热能转化为电能以及研制纯固态的制冷器成为可能。然而直到上 世纪五十年代,关于热电转换器和热电制冷器的技术研究还很初步,其最主要的原因是缺乏合适的 材料。众所周知,最初Seebeck现象是从金属中观察到的,后来热电材料的研究主要是围绕金属材料 进行,但由于金属热电转换效率低,很难用它来研制高效率的器件,所以有关热电材料和器件的研 究和应用一直进展很慢。与此同时Abram Ioffe发现掺杂半导体的热电效应比金属和合金有数量级上 的增强,从而在国际上掀起了研究热电材料的热潮。

在随后的几年内,研究者们几乎测量了所有半导体材料的热电性能,并且发现:在室温下Bi₂T

8

 e_3 -Sb₂Te₃合金具有最好的热电性能,它的*ZT* ~1^[19]。*ZT* = 1的热电制冷器具有约10%的卡诺效率。 压缩制冷器的效率随着尺寸的增加而上升,如家用冰箱具有30%的卡诺效率,而大厦的中央空调可 以具有高达90%的卡诺效率。要使热电制冷器件具有同家用冰箱一样的卡诺效率,材料的*ZT*值必须 提高到4^[20]。虽然*ZT* 的提高在理论上并没有限制,然而要使*ZT* 提高到4 仍旧是一个巨大的挑战^[21], 因为决定*ZT* 的三个要素*S*、 σ 、*k*不是相互独立的。例如,掺杂可以提高半导体的导电性能,同时 会影响半导体的Seebeck系数和导热系数(图1-7)^[21]。



图1-7 掺杂浓度与材料属性S, σ.k和S²σ的关系

图 1-8 给出了近 50 年来热电材料品质指数 ZT 的发展情况^[14],在 1970 年以后的 20 多年里, 热电材料的研究又一次处于停滞状态,直到近年才又再次获得重生^[19,21]。这是由于在过去的十几年



图 1-8 热电材料品质指数的发展历程

内出现了许多新材料,对于它们的热电性能尚未研究。另外,分子束外延(Molecular Beam Epitaxy,

MBE)和金属有机物化学沉降(Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)技术的出现,使 得人们可以在原子级別上进行人工材料和结构的合成。X射线散射(X-ray Diffraction, XRD)、穿透 式电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)的出现、半导体物理的发展及计算机运算能 力的提高都为分析和提高热电材料的 ZT 值提供了新的工具和途径。

Mahan⁽¹⁹⁾和DiSalvo^[20]分别综述了当前提高ZT 值的几种可能的方法。由于低维结构中S、σ和k 之间的耦合性降低^[22],因而采用低维结构(二维超晶格、一维纳米线)来提高热电效率的方法最受瞩 目^[14,23]。1993年,Hicks和Dresselhaus从理论上分析了Bi₂Te₃超晶格薄膜的品质指数,同Bi₂Te₃体态 材料相比,Bi₂Te₃超晶格薄膜的ZT值可以提高13 倍^[24]。进一步的计算还表明,采用超晶格结构还可 以从体态时ZT 值不高的材料上获得较高的热电性能^[25],这为探索高效热电材料提供了一个全新的 途径。

新思想和新技术的出现,使得人们采用 MBE 或 MOCVD 方法成功地生长出了超晶格结构的材料,超晶格材料的出现标志着半导体材料的发展开始进入人工设计的新时代。从那以后,越来越多的注意力被集中到人工半导体材料身上。

2001 年 Fan 等^[23]报道了单级 SiGeC/Si 超晶格热电制冷器的原型实验结果,超晶格元件的横截面面积为 40×40µm²,微制冷器在 25℃和 100℃时分别可以达到 2.8K 和 6.9K 的温差。非常令人鼓舞

的是,该单级微制冷器的点冷却热流密度最高可以达到10⁷ w/m²。因此可以预测,采用微加工技术

将多级 Si、Ge 等超晶格热点器件同芯片集成在一起,通过对主要热源器件进行点冷却可以很好地解 决芯片的散热问题。Beyer 等^[26]对 Bi₂Te₃/Bi₂(Se_xTe_{1-x});超晶格、PbTe 基掺杂超晶格及 PbTe/PbSe_{0.2}Te_{0.8} 超晶格的导热系数、品质指数等进行了测量,实验结果表明,同体态材料相比,尽管超晶格的 S² o 有所下降,但由于导热系数的下降更为显著,因而使得 *ZT* 值得到提高。

在 1993 年, Hicks 和 Dresselhaus 还提出了采用一维纳米线提高 ZT 的设想^[24]。Hicks 等的计算 结果表明,在纳米线的横截面尺寸小于热载子 de Droglie 波长时,随着横截面尺寸的下降,ZT 值显 著上升。对于正方形横截面的 Bi₂Te₃ 纳米线,当截面边长为 5Å 时,ZT 的预测值可高达 14。随后, Khitun 等人^[27]对于圆柱形 Si_{1-x}Ge_x 纳米线的计算表明,因声学分支声子受到限制而导致纳米线导热 系数的下降是纳米线ZT提高的主要原因。Robin等人^[28]计算了 Bi_{1-x}Sb_x 纳米线的ZT 值,并发现 Bi_{1-x}Sb_x 纳米线的 ZT 值比 Bi 纳米线及 Bi_{1-x}Sb_x 体态合金的 ZT 值都高些。最近,Singh 和 Bhandari^[29]利用弛 豫时间近似的方法研究了 BiTe 纳米线的热电性能,计算结果表明,在 300K 时 BiTe 纳米线较其体态 材料的 ZT 值高出 46%左右。

低维结构的热传导特性同体态材料不同。在体态材料中,杂质、缺陷、晶界的散射及声子间的 Umklapp 散射(U 过程)是热阻产生的主要原因。在低维结构中,随着结构特征尺寸降低,单位体 积的表面积显著增加,使得边界、界面散射成为影响热阻的主要因素。在过去的十几年时间里,研 究者在试验测试、理论分析及计算机仿真方面都做了大量的工作,然而微尺度热传导的研究仍处于 初级阶段,理论模型预测值同固-固界面的试验结果相差很大,声子在界面上的传输几率同其频率之 间关系的理论模型尚未建立,各种机理在特定材料或结构中的重要性还需进一步明确^[21,30]。

热电制冷器件采用 IC 工艺与集成电路集成在一起,能充分有效地节约成本,而如何设计微型制 冷器件,如何确定微型制冷器件的效能,如何确定出构成热电制冷器件材料的物理性能,是值得关 注的问题。

1.3 课题来源与主要研究内容

本课题是国家自然科学基金"声子在超晶格结构中传输的理论与实验研究"(50276011)和"超 晶格材料微型制冷器件的研制"(2003AA404160)共同资助项目。本次课题研究的主要内容包括: 搭建了薄膜导热性能测试平台;实验测量 SiO₂ 薄膜在不同温度条件下的导热系数,研究讨论温度与

第一章 绪论

SiO₂ 薄膜导热性能的关系以及厚度与薄膜导热系数的关系:用实验方法测量体态 Si 基底材料的导热 系数,研究讨论温度与体态 Si 材料导热性能的关系,分析了杂质浓度对体态 Si 材料导热系数的影响, 本课题研究目的是为设计热电制冷器件作材料热物理基础性能研究。

第二章 微尺度热传导研究方法及研究现状

薄膜材料导热性能实验研究现状主要集中体现在两个领域,一是薄膜导热性能实验研究方法的 发展,一是薄膜材料导热性能的研究,在这两种情况中,前者代表研究方法上的成果,后者代表研 究对象上取得的成果。本文的主要工作是运用实验研究方法对薄膜导热性能进行研究,其主要内容 包括搭建薄膜导热系数测试平台,并对薄膜材料导热性能进行测试,在介绍我们取得的结果之前, 我们先对薄膜导热性能实验研究方法及取得的相关研究成果进行简单的介绍。

2.1 薄膜导热系数研究方法的发展

微尺度热传导的研究方法主要有理论研究和实验研究两大类,其中常见的微尺度热传导理论研 究手段有 Boltzmann 传输方程(Boltzmann Transport Equation, BTE)求解^[31]、分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟^[32]等。BTE 的求解非常困难,所以常常将横波声子与纵波声子之间的相互作用 等因素忽略以简化求解过程,在 Mazumder 和 Majumdar^[33]将 Monte Carlo 方法引入到 BTE 求解中后, 这一情况有所好转。为了应用 BTE 方法得到可靠的结果,还必须明确知道声子的传输规律。然而到 目前为止,虽然对声子间的非简谐效应有了较深刻的认识,但对于声子的界面散射等机理尚未完全 清楚。相对于 BTE 方法而言,MD 方法对声子散射机理无须任何事先了解,因而 MD 方法在目前热 传输机理的研究中也得到了非常广泛的应用^[34]。这些理论研究方法为材料导热性能的研究做出了很 大贡献。

当前,针对薄膜导热性能的研究,除了基于固体理论的理论分析和计算机数值模拟方法外,实验方法也是一种重要的研究手段。经过多年的研究,人们发展出了多种行之有效的薄膜导热系数测量方法。Cahill和谢华清对薄膜导热系数测试方法进行了详细的综述,并对各种测试方法进行了详细分析和总结,对各种方法的优缺点和适用范围进行了讨论^[35,36]。

薄膜导热系数测试方法根据不同测试特征,可以分成不同的类别。根据导热系数测量方向,可 將薄膜导热系数的测试方法分成两个子类:一是薄膜法向导热系数的测量,一是薄膜切向导热系数 的测量:同时根据热源和时间的关系,导热系数的测量方法可以分成稳态测量方法和瞬态测量方法。 稳态测量方法即是在样品中通过的热流密度是一个与时间无关的常量,并使薄膜通过这样的热流密 度来产生温度梯度,然后根据傅立叶定理,就很容易得出薄膜的导热系数得。稳态技术的特点就是 模型简单、操作方面,但也存在一些缺点,一个缺点就是需要很长的时间才能让热流达到稳定状态, 测试的时间比较长。另一个明显的问题就是黑体辐射对导热系数的测试精度存在很大的影响,黑体 辐射将导致很大的测量误差,因而,对测试的环境和测试的设备要求较高;另外,如果运用在稳态 测量来测量薄膜的导热系数,由于薄膜材料的尺寸效应,通过热流后产生的温度梯度十分小,而且 为了测量通过薄膜的温度梯度,需要在薄膜两端制备温度传感器,显然不制造分离样品而直接准确 地测量薄膜的温度梯度将变得十分困难。针对这些困难,人们提出用瞬态测量方法来测量薄膜的导 热系数。瞬态测量方法利用与时间相关的热流,这种热流通常以周期性或脉冲形式出现,通过测量 热流的频率特征参数,并利用合理的数学模型来求得薄膜的导热系数。这些方法主要以瞬态反射法、 光热偏转法、3 ω实验方法等为代表。这些方法都有自己的优势和缺陷,在薄膜导热系数测试方法的 发展过程中,这些方法互为借鉴,互相促进,共同推动了薄膜导热系数测试方法的进一步发展。表 2-1 列出了近年来比较典型的薄膜导热系数测试方法。

表2-1 典型薄膜材料导热研究方法

时间	研究者	研究方法	优缺点
1983 Goldsmid ^[37]		双热电偶法	该方法不需要测量样
			品吸收的热量,但必

			须估计热电偶边界热 传导的效果
1985	Hatta I ^[38]	交流光热法	适用范围广,测试精 度较高,存在系统性 误差。
1987	D.G.Cahill ^[39]	3ω测试方法	该方法既能测试体态 材料又能测试薄膜材 料的导热系数,且测 试精度高,响应快
1989	Zhang ^[40]	微桥法	该方法简单直接,但 要求避免辐射散热的 影响,加热器、热敏电 阻和硅热沉也应与薄 膜有很好的接触
1991	Okuda ^[41]	瞬态热丝法	对制作的要求高,同 时对测试仪器的精度 要求高,对厚度较小 的薄膜不再适用
1994	Kading ^[42]	热反射率法	非接触式测量,不需 要太多的样品
1997	S. Govorkov ^[43]	差动光声法	价格便宜,操作简单,
1999	E. K. Hobbie ^[44]	脉冲激光法	可以精确测量不同材 料间的接触热阻。
2001	B. M. Zawilski ^[45]	动态测量法	测试精度高,测试方 法简便、快速、经济。

东南大学硕士学位论文

2.2 薄膜材料热传导研究现状

厚度在微、纳米量级的薄膜在MEMS 器件及集成电路中大量出现,对其热传导特性的研究有助 于器件的设计和热优化工作。另一方面,纳米薄膜具有简单的纳米结构,是研究边界散射理想的结 构模型。因此,近年来研究者对薄膜的导热特性进行了广泛、深入的研究。人们对薄膜材料导热性 能的研究目的主要体现在两个方面:一个目的是为了弄清楚材料在不同结构及维数时材料本身的热 物理性能,一个目的是为了从机理上弄清楚热的输运特性。现代材料合成技术,实验技术及计算能 力的提高为研究热传导的微观机理提供了非常有用的手段。

近年来,不但体态材料的热传导机理受到人们的关注,薄膜等低维结构材料的热传导规律更是 倍受关注。下面以研究对象的不同结构维数为分类,将近年来具有代表性的研究成果进行分类综述。

2.2.1 体态材料

人们对体态材料的研究主要集中在硅晶体材料身上,主要研究杂质对体态材料导热系数的影响。 Dudkin等^[46]的实验表明杂质不仅可以大幅度降低晶体的导热系数,甚至可以改变导热系数随温度的 变化趋势。对含甲烷固态氦^[46]及含氧固态氩^[47]的实验结果都表明,杂质分子的旋转运动 (spin-rotational motion)是造成杂质对声子散射的主要原因。

2.2.2 薄膜材料

薄膜材料是一种二维结构材料。随着现代科技的发展,薄膜材料在人们日常生活中的运用起来 起广,对薄膜材料物理性能的研究也越来越受到广大科学家的关注。在不同的研究领域,人们对薄 膜材料的一些物理特征的研究具有不同的侧重点。在过去的几十年里,人们在研究薄膜材料导热特 性的研究中发现,薄膜材料的导热特性不同于其体态材料,与相同成分的体态材料相比,相同材料 构成的微米、纳米薄膜导热系数与其体态材料有很大的差异。出现这种现象的根本原因在于,在微 结构条件下,当物质小到纳米量级时,纳米微粒、原子团簇、纳米丝、纳米管、纳米薄膜或纳米粒 子块体,会表现出量子效应、小尺寸效应、物质的局域性效应,以及界面效应等,使物质的很多性 能发生变化,呈现出不同于宏观物体,也不同于单个原子的奇异性能。出现这些现象的原因很多, 对于微、纳米薄膜材料的导热系数而言,由于材料表面积和体积比值的增大,边界效应和界面散射 成为影响薄膜材料导热性能的显著主要因素;其次,制备因素以及杂质浓度对其薄膜材料的导热特 性有很大影响,由于薄膜的生长方法一般采用气相沉积或分子束外延技术,使得其中包含许多微结 构,并且纯度与体态样品也有着很大的不同。

当前,对薄膜导热性能测试对象的研究非常活跃,其中以SiO₂为代表的氧化物薄膜,以SiN_x为 代表的氮化物薄膜,金刚石薄膜,单晶硅薄膜和多晶硅薄膜以及具有各向异性的超晶格薄膜等。根 据薄膜材料结构上的不同,可以将薄膜材料分为同质结构薄膜以及异质结构薄膜。同质结构薄膜指 的是薄膜本身由同种元素或化合物构成,而异质结构薄膜以典型的超晶格薄膜为代表,相对于同质 薄膜材料而言,超晶格材料是一种人工合成的异质结构材料,它通过外延生长方法,在基底材料上 把两种不同的材料A、B按顺序A/B/A.....排列生长。超晶格半导体材料诞生不久,便因其独特的物理 性质而在技术上显示出其重要性。用超晶格材料研制的一些微电子和光电子器件具有常规材料所不 具有的许多优点,并使电子器件的设计思想发生了革命性的变化,使半导体器件的设计和制造由原



图2-1 超晶格结构示意图

先所谓的"杂能工程"发展到"能带工程",并可对其物理特性进行有效控制。超晶格结构如图2-1 所示。

表(2-2),(2-3)分别给出了近15年来同质结构薄膜和异质结构薄膜导热性质的研究现状。

表2-2 同质结构薄膜材料导热研究现状

时间	研究者	主题	研究手段	薄膜及其厚度范围	主要结果
1991	Weber	广泛温度范围	实验测定	$T=2\sim 300K ,$	$T \approx 30K$, (1)的 k 达

1992	et al. ^[48] Volklein &Ballets	内 单 晶 硅 热 导 率, 声子 MFP 的计算 利用一个微结 构 测 量 多 晶 硅	实验测定,在 有无多晶硅	0.85nm×0.85nm×30n m 高纯度单晶硅 (1) 搀杂 As (2) 搀杂 P 由 CMOS IC 技术制 成的多晶硅薄膜,	到最高,(2)的 <i>k</i> 达 到最高 <i>T</i> = 200 <i>K</i> , <i>k</i> =29W/mk,其中电
	[49]	薄膜的热导率	膜两种情况 下	$T = 80 \sim 400K$	子热导率的贡献小于 3%
1992	Graebner [50]	合成金刚石薄 膜热导率的各 向异性	实验测定	CVD 金刚石薄膜 (<i>a</i>) <i>d</i> = 27.1,69.2, 112,185,355µm (b) <i>d</i> = 24.4,69.1, 185,408µm	明显的尺寸效应和各向 异 性 , d > 350 µm,达到最 好的天然金刚石的热 导率
1993	Goodson, Flik et al. ^[51]	低压 CVD SiO ₂ 薄膜的 k _r	实验测定 (Joule heating+3 条 平行铝桥)	LPCVD SiO ₂ 薄膜 T = 333K $d = 30$ nm ~ 0.7 μ m	<i>k₇</i> 为大体积值的 50%~90%
1994	Cahill ⁽⁵²⁾	光学被覆 SiO ₂ 和 TiO ₂ 薄层的 热导率	实验测定法 向 热 导 率 (3 <i>w</i> 方法 的改进)	磁控溅射 SiO ₂ : 2.18µm 反应蒸发 SiO ₂ : 1.50µm 磁控溅射 TiO ₂ : 0.92µm 反应蒸发 TiO ₂ : 1.07µm	磁控溅射 SiO ₂ : 大体 积值的 77% 反应蒸发 SiO ₂ : 大体 积值的 55% 反应蒸发 TiO ₂ : 是磁 控溅射 TiO ₂ 薄膜 <i>k</i> 值 的 63%
1995	Goodson et al ^[53]	垂直与金刚石 薄膜与其硅基 底界面的法向 热导率	实验测试	PECVD 金刚石薄膜 d = 0.2,0.5,2.6µm	法向热阻随薄膜厚度 增大而增大
1996	Kleiner, Weber et al ^[54]	集成电路中 SiO ₂ 薄膜热导 率	实验测定)	由 0.5 µ mCMOS 工 艺设备 d = 0.57 ~ 2.28 µm,	k _r 比大体积值小20%
1997	Lee& Cahill ^[55]	SiO ₂ 和 SiN _x 薄 膜中的热传导	实验测定法 向 热 导 率 (3 <i>0</i>)方法)	PECVD SiO ₂ 和 SiN _x 薄膜 $T = 78 \sim 400K$ $d = 20 \sim 300nm$	SiO ₂ , d > 100nm, k 随薄膜厚度变化较小,降低10%; d < 50nm,尺寸效应 显著; SiN _x 薄膜则较 显著,降低2~10倍
1997	Capinski [56]	同位素纯 ²⁸ Si 晶体的热导率	实验测定 (pump-and- probe)	T = 100~375K, 11.75µm 厚的硅晶 片液相外延法 (LPE)生长的 99.7% ²⁸ Si晶体	T = 100~375K 范 围内,同位素纯 ²⁸ Si Bi 晶体比天然的富同位 素 Si 晶体的热导率大

	,	第二章	微尺度热传导研	究方法及研究现状	
1998	Asheghi, Goodson,	SOI 结构中单晶 硅薄膜的热导	实验测定 (Joule	单晶硅薄膜,	k"具有明显的尺寸
	et al. ^[57]	率	heating +电阻测温) 和 理论分析 (BTE)	$d = 0.42 \sim 1.6 \mu m$	效应,对 1μm 厚 Si 薄膜,室温下声子-边 界散射也将起重要作 用
1999	Ju& Goodson [58]	室 温 下 100nm 单 晶 硅 薄 膜 中 的 声子 散射	实验测定 (Joule heating+不同	单晶硅薄膜, T=300K d=74~240nm	在室温下, k_{μ} 比大体 积值小 50%以内,估
			见反亚周纹)		昇硅晶体中声于十均 自由程~300nm
1999	Kurabaya shi, Goodson, et al. ^[59]	MEMS 器件中 Polyimode 薄膜 的各向异性测 量研究	实验测定 (3 <i>w</i> 方法, Joule heating+电阻 测温	Polyimode 薄膜 $d = 0.5 \sim 2.5 \mu$ m	<i>k</i> "和 <i>k</i> "对 于薄膜厚度和温度的 依赖性都具有显著的 各向异性
2000	Ruf et al. ⁽⁶⁰⁾	同位素纯 ²⁸ Si 晶体的热导率	实验测定 (稳态 热流 法)	$T = 2 \sim 310K$ Czochralski (CZ) &float-zone(FZ) 方 法 和 entirely crucible-free 方法生 长的大体积单晶, ²⁸ Si99.8588%	$T \approx 20K$,有最大 值,是天然硅晶体的 最大值的6倍,甚至 高于天然金刚石的最 大值,在室温下,比 天然纯Si晶体的值高 60%
2000	Von Arx, Paul&	用于 CMOS MEMS 的电介	实验测定 (基于微机	$L \approx 30 nm$ $T = 120 \sim 400 K$, 炙 島 柊 漄 瞠	T = 300K,多晶硅薄 腹と比 士 休 和 債 小
	Baltes ^[61]	质薄膜的热导 率对于制造过 程的依赖性	、至 1 成机 械可加热测 试结构	$d = 255 \sim 353nm$ SiO ₂ 薄膜 $d = 461 \sim 3700nm$	2.0~1.3 倍, SiO ₂ 薄膜 k 比 大 体 积 值 小 20%:并与制备过程 显著相关
2001	Lysenko &Volz. ^[62]	扫 描 探 针 测 量 多 孔 介 质 硅 的 热导率	实验测定	T = 393K 蒸发掉 吸附水,扫描区域: 10μm×10μm	k远小于大体积单晶 硅的k(2个数量级)
2003	D. W. Song ^[63]	多孔 薄膜 铋 的 导热系数	实验测定	纳米孔隙铋薄膜	研究了纳米尺度孔隙 对薄膜导热系数的影 响。
2004	Weili Liu ^[64]	Al _x Ga _{1- x} N薄膜 的导热系数	实验测定 (3<i>0</i> 方法)	气相外延方法生长 制备	测量了合金薄膜的导 热系数与温度的关 系。

表 2-3 开顶结构超晶格薄膜研究现

时间	研究者	主题	研究手段	<u>虃職及其厚</u> 府	主要结果
1087	Vao ^[65]	GaAs/AlAs 超		周期长度	
1707	140	品格在室温时	(ac	L=10~100nm	到 40mm 时, 导系数增
	1	导执系数	calorimetric	周期数 N	大,而当材料的周期长
		V ANALYSS	method)	/*0/93%X 1 *	度重增大时, 导执系数
			**********		反而降低比, 其导执系
					数比 AlorGaorAs 合全
					材料大
1994	Chen&	GaAs/AlGaAs	实验测定	VCSEL 制备	
	Capinsk	超晶格在室温		L=140nm	k_{y} 和 k_{T} 比体态材料小
	[66]	Hub Kala 2 Tim 2		N=50	5~7 倍,且有
		$\mathbb{P}(\mathbb{P}) \mathbb{K}_{H} = \mathbb{K}_{T}$			L .L
					$\kappa_{ll} < \kappa_T$
1995	Yu	超晶格	实验测定	L=140nm	在室温时,结果同 Yao
	et al. ^[67]	GaAs/AlAs 在		$T=190\sim 450K$	的基本相同
		不同温度下的			
		热传导系数			a - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -
1 996	Capinski	GaAs/AIAs 超	实验测定	L=3.5, 15nm	在室温时两种材料 k_
	&	晶格在不同温	(picoscend	$T = 100 \sim 330K$	
	Maris ^[68]	度下的导热系	optimal		比 Yu 的 k, 小的多
		数	technique)		
1997	Lee	温度和周期长	实验测定	MOCVD 制备	L〈7nm 时,导热系数
	et al. ^[09]	度变化时 Si/Ge	(3 <i>0</i> 方法)	L=3~27.5nm	随着厚度的减小而降
		超晶热传导性		$T = 80 \sim 400 K$	低; L〉 14nm 的导热
		能			系数低于小周期长度时
					的导热系数,且小于
					SiGe 合金的导热系数,
					但是高于 Si、Ge 的导热
<u>.</u>			- X - m # - X-F # - X		糸数
1998	Chen	Si/Si _{0.79} Ge _{0.21}	实验测定	L=8nm	k ₇ 比Si和Ge本体平均
	et al.	$(50 \stackrel{0}{\text{A}} / 30 \stackrel{0}{\text{A}})$	(300万法)		
		切目收的劫徒			值小 2~3 倍,人丁円八 十下的 S://C。切目枚目
		但明竹的然行 日玄粉			リード いろいつき 起田俗寺
1000	Caninak	「小秋 CoAs/AlAs 却	实验测 宁	I -1_/15pm	<u>然</u> 尔效 左安退时 随差围即比
1777	et al [71]	B 最 救 な 不 同 周	天视机是	L=1~4,000	在主血时, 随有问旁认 度的减小 材料的垦地
	GI 41.	m m u 小 円 角 期 长 度 下 的 号			医新山猫萎属小 低于
		767 AN 398			为, 另外, 招息故的旦
					执系粉随差但度的斗
					高、导热系数路低。
2000	Borca-	Si/Ge 招昂格结	实验测完	MBE 制备	<u>与执系</u> 教储差温度的升
2000	Tasciuc ^[72]	构的热传导性	(3 <i>m</i> 方法)	L=4nm	高,导热系数降低,测

		能		$T = 80 \sim 300K$	得数据高于 Lee 的
2000	Venkatasu ^[73]	Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃ 室温超晶格的 热传导系数	实验测定	MOCVD 制备 L=2~18nm	L=5nm时,有一最小的 k,小于比其体态值;L> 5vnm时, k 增大,并最 终接近其合金值; L< 5vnm时, k 也增大,并 最终接近其合金值。
2002	Scott T. Huxtable ^{[7} 4]	Si/Si _{0.7} Ge _{0.3} 和 Si _{0.86} Ge _{0.16} /Si _{0.86} Ge _{0.24} 的导 热系数	实验测定	MBE 制备 测 试 温 度 范 围 45-300K	研究了超晶格薄膜导热 系数与温度以及与周期 性结构的影响。

人们在对薄膜导热性能的研究中,主要研究了界面散射、杂质、薄膜厚度、孔隙对薄膜导热性 能的影响。以及探讨了声子在不同情况下的输运情况。

2.2.3 纳米线和纳米碳管导热研究

由于纳米线与纳米碳管在其长度的其他两个方向上的特征尺寸都为纳米量级,因而被称为一维 结构,对于一维结构中声子传输特性的研究直到近几年才得以开展,但由于试样制作和测试的困难, 这方面的实验报道很少。

时间	研究者	材料				
2001	Llaguno ^[75]	单壁碳纳米管(SWNT)	研究了退火对单壁碳纳米管导热系数的影			
			响,以为在退火过程中 SWNT 内部缺陷的			
			修复和杂质的去除是退火 SWNT 试样导热			
			系数升高的原因。			
2003	Li ^[76]	单晶硅纳米线	硅纳米线的导热系数同体态硅相比下降了			
			两个数量级,随着直径的减小,导热系数的			
•			峰值点后移,在相同的温度下,纳米线导			
			热系数随直径的减小而快速下降。			

表 2-4 纳米线和纳米碳管研究现状

2.2.4 超晶格纳米线(SLNW)导热研究

2002 年,美国哈佛大学Gudiksen及其合作者^[77]成功生长出GaP/GaAs超晶格纳米线,与此同时,加州大学Berkeley分校Yang的研究小组^[78]也成功生长出Si/SiGe超晶格纳米线,其TEM图像如图2-2 所示。2003 年,Lin和Dresselhaus^[79]从理论上预测了直径为5 nm的PbSe/PbS和PbTe/PbSe SLNW在77 K时的ZT值可以分别达到4 和6 以上,并明显大于相应的合金纳米线的ZT值,因此SLNW在热电器 件上有着良好的应用前景。



图2-2 超晶格纳米线结构

2003年底,Li和Yang等人合作对于Yang所生长的Si/SiGe SLNW的导热系数进行了测量^[76],SLNW的 直径为58nm和83nm,周期长度在100-150 nm范围内,SiGe合金段中Ge的浓度为5%-10%,测试温度 为20-320 K。测试结果显示,在20-200 K时,金段中Ge的浓度为5%-10%,测试温度为20-320 K。测 试结果显示,在20-200 K时,Si/SiGe SLNW的导热系数随温度的升高而上升,在200K后趋于平缓。 这一变化趋势同Si/SiGe超晶格薄膜一致。但导热系数绝对值比其小。只有Si/Si_{0.7}Ge_{0.3}^[74]超晶格薄膜 的一半左右。

2.3 本章小结

我们以材料几何维数及结构构成的基础,对材料导热特性的研究工作进行了综述,从这些研究 中可以看到,现在研究重点越来越集中在低维异质结构上,因为低维异质结构具有更小的导热性能, 而对于热电器件的设计而言,除了材料的导电性能要求高,同时还要求较低的导热能力。对低维异 质结构而言,实验测量的导热系数不是严格意义材料的固有特性,还包括材料本身的结构属性,因 为在各层之间的边界热阻也是薄膜本身热阻的一个重要组成部分,界面热阻的研究对设计优良的热 电器件是非常重要的,因而加强低维薄膜导热性能的实验研究对热电制冷器件的设计具有十分重要 的意义。

第三章 3ω方法基本原理

3.1 3ω实验方法的发展及应用

在上个世纪 80 年代末, David G. Cahill 提出用 3ω方法^[80]来测试材料的导热系数,它主要用于 测试薄膜材料法向(垂直于薄膜平面)导热系数。相对于其他薄膜导热性能测试方法而言,3ω方法是 一种瞬态测量方法,它利用温度变化的频率来确定材料的导热系数,不需要花很长时间来保持热流 密度的稳定,能有效地降低热辐射对测试精度的影响,提高测试的速度和精度。经过多所的发展, 3ω方法取得了很大的成功,成为薄膜导热系数实验研究方法的一种主要手段。

自David G, Cahill开始采用这种方法进行薄膜导热系数测试以来, 3ω方法得到了很大的发展和运 用, David G. Cahill在1994年运用扩展的3w方法测试在80-400 K的温度范围内了SiO₂和 TiO.的导热 系数,发现不同薄膜材料制备方法具有不同的导热系数,都比其体态导热系数小^[52]。范小风运用 这种方法测试了SiGeC/Si超晶格的导热系数,并对运用不同材料制备的热电器件的热电制冷效率进 行了比较分析,得出了SiGeC/Si超晶格材料制备的热电制冷器件的制冷效率^[23]。Weili Liue采用这 种方法测试了外延生长的Al-Ga,-N(x=0 and 0.4)薄膜材料,对于不同合金成分的薄膜材料的导热系数 进行了测试和分析,得到了合金不同组分与薄膜材料导热系数的关系^[64]。C.E. Raudzis对这种方法 适合频率范围提出了进一步的改进^[81], Scott T. Huxtable运用这种方法测试了SiosaGeous /SiozaGeous 类超晶格材料的导热系数,以及对其导热系数与其材质构成的合金材料导热系数进行对比分析,对 超晶格周期性材料的声阻不匹配起成的界面影响进行了讨论^[74]。D.W.Song 用该方法测试了用液相 沉积制备的多孔铋薄膜导热系数,分析了微孔结构对薄膜导热系数的影响^[63]。Katsuo Kurabayashi用 该方法测试了多晶硅薄膜的导热系数,分析了多晶硅薄膜导热系数与其厚度、温度的关系^[59]。T. Borca-Tasciuc对这种方法的理论和测试误差进行了详细的分析,对扩大了这种方法的测试的对象, 认为这种方法可以适合用各式各样的薄膜材料测试^[82]。L. Lu不但将这种方法用于测试材料的导热系 数,还用这种方法测试了材料的比热容^[83]。Tsuneyuki Yamane运用这种方法测试了用不同方法制备 的二氧化硅薄膜的导热系数,并对界面热阻与二氧化硅薄膜本身的导热系数进行了分析^[84]。经过多 年的发展和完善,3ω方法在薄膜导热系数研究领域得到了很大的应用,也取得了很大的成功,很快 成为一种薄膜导热系数测试的标准方法。特别在最近的几年里,为薄膜材料热特性的研究作出了很 大的贡献。

3.2 3**ω实验方法的理论原理**

为了适用于不同的测试对象,3ω实验方法经过多年的发展,逐渐形成两种不同的测试方法, 即由初期的经典3ω实验方法,继而进一步发展为能测试薄膜厚度在纳米量级的扩展3ω实验方法。

3.2.1 经典 3 ·· 实验方法

在介绍测试薄膜导热系数的 3 ω 实验方法之前, 先了解一下经典的 3 ω 实验方法^[1, 39]。如下图所 示, 一根细条金属被制备在待测试样品表面, 并采用标准的光刻技术成型。这条金属同时作为薄膜 加热器和薄膜温度传感器。当金属线通以频率为ω的交流信号电流,由于金属材料存在电阻,频率 为ω的交流电流在金属中产生频率为 2 ω 的焦耳热,并使样品 2 ω 频率被加热,并导致金属温度的变 化。对于纯金属而言,其电阻随着温度的升高而增大,因此,金属中将产生以 2 ω 的频率的震荡电 阻。这个频率为 2 ω 的电阻变化量与原来 ω 的驱动电流共同作用,就得到了频率为 3 ω 交流电压,通 过测试 3 ω 频率的交流电压,就能求得薄膜样品的导热系数。就经典的 3 ω 测试方法而言,他能很好

东南大学硕士学位论文

地解决厚度大于热波长度的绝缘体态材料和绝缘薄膜材料导热系数,然而,对于这种测量方法而言, 被测量的薄膜要满足绝缘的条件,否则将不能准确得到薄膜的导热系数,因为即使是微小的电流漏 入样品也会导致能量的流失,从而影响测试的精确性。对于半导体材料而言,由于半导体材料不满 足绝缘的条件,所以不能采用经典 3ω实验方法来测试其导热系数;同样地,对于纳米尺度的薄膜 材料而言,由于热波的长度与薄膜的厚度在一个量级,甚至热波长度大于薄膜的厚度,显然也不能 采用经典 3ω实验方法来测试其导热系数。



图 3-1 经典 3 u 实验方法原理示意图

3 ω 实验方法是建立在有限宽度线热源热传导的理论基础之上的,它依据传感器的温度变化和有限宽度线热源热传导的理论模型相结合,通过实验手段获得待测物体的导热系数。下面对这个模型进行简要介绍。

如下图所示,对于如图所示的模型,当金属热源通过一定频率的交流电流后,无论是金属本身 或者是待测物品,都会产生一定的温度变化,我们分别对金属热源和待测样品温度变化进行分析。



图 3-2 3 ω 实验方法微加热器和样品剖面图

显然,对于金属热源而言,由于其本身具有热容,对其通过一定频率的交流电流后,其本身会 因焦耳效应产生的热量而导致温度升高。当金属线通以频率为ω的交流信号电流,由于金属材料存 在电阻,频率为ω的交流电流在金属中产生频率为2ω的焦耳热,并使金属本身和待测样品以2ω频 率被加热,并导致两者温度的变化。对于纯金属而言,其电阻随着温度的升高而增大,因此,金属 中将产生以2ω的频率的振荡电阻。这个频率为2ω的电阻与原来ω的交流电流共同作用,就得到了 频率为3ω交流电压,而3ω频率的交流电压与金属的温度变化存在着很大的相关性,用数学语言可 以表示为:

设通过金属的交流电流为: $I(t) = I_0 \cos \omega t$,式中 I_0 为交流电流的有效值, ω 为交流电流的频

率, t为时间, 对于纯金属电阻产生的热流 P(t) 为:

$$P(t) = \frac{1}{2} I_0^2 R(1 + \cos 2\omega t)$$
(3.1)

对纯金属电阻而言,电阻阻值随温度的升高而增加,升高后金属的总的电阻可表示为:

$$R(t) = R_0 [1 + \alpha \Delta T \cos(2\omega t - \varphi)]$$
(3.2)

式中: R_0 是金属未被加热时的初始电阻, α 为温度系数: ΔT 为金属电阻的变化, φ 为温度变化滞后于热流的相角,

那么,根据欧姆定律,可以得到微加热器两端的电压:

$$V(t) = I_0 R_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T \cos(\omega t - \varphi) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T \cos(3\omega t - \varphi)$$
(3.3)

上式中第三项即为所谓的3w电压,显然3w电压与温度的变化有以下关系^[80]:

$$\Delta T = 2 \frac{R}{V_{\omega}} \frac{dT}{dR} V_{3\omega}$$
(3.4)

式中R为金属电阻的平均电阻, V_{ω} 为频率为 ω 的电压, $V_{3\omega}$ 为频率为 3ω 的电压, dT/dR为温度与电阻的变化关系。

如果对金属通以不同频率的交流电流,则对于不同的频率会产生不同的温度变化,如果一次通 过交流频率为ω₁,另外一次为ω₂,则两次不同频率的温度变化之差为:

$$\Delta T = \Delta T_{1} - \Delta T_{2} = 2\frac{R}{V}\frac{dT}{dR}(V_{3\omega 1} - V_{3\omega 2})$$
(3.5)

以上把金属通过频率为ω的交流电流后,对金属本身温度变化的分析。如果将金属看作一个一 维有限宽度热源,忽略金属本身的热容对金属产生热量的影响,对待测样品进行热传导分析。显然 对样品导热性能的研究可以运用热扩散定理进行定性和定量的分析和求解。对于热扩散方程而言, 热源可分为无限宽度线热源和有限宽度线热源,同时可根据实际物理条件分为有内热源和无内热源 的数学模型,对于3ω实验方法的数学模型而言,显然其是一个无内热源的有限宽度线热源。

在对其进行分析之前,我们先对无内热源的无限宽度线热源的热扩散进行分析。

无内热源三维非稳态导热微分方程的柱坐标形式[85]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]$$
(3.6)

式中:
$$T$$
 为温度, τ 为时间, $a = \frac{\lambda}{\rho c}$ 称为热扩散率(也称为导温系数), k 为热导率, ρ 、 c 分

别为密度、体积热容,r表示半径。

当满足圆柱的轴线和 z 轴重合被加热、初值条件和边界条件关于 θ 和 z 无关时,上式可简化为:

$$a\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right] - \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$
(3.7)

上式描述了与圆柱轴线垂直的平面内以圆柱轴线为中心向四周的热流传导。对其加以周期性边界条件^[86](将**T**乘以时间因子 e^{i2m}, 求导之后再将该因子忽略掉),代入上式并整理得到微分方程:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT}{dr} - \frac{i2\omega}{a}T = 0$$
(3.8)

该方程的解为:

$$\Delta T(r) = MI_{0}\left(\frac{2\omega}{a}i\right)^{\frac{1}{2}}r] + NK_{0}\left(\frac{2\omega}{a}i\right)^{\frac{1}{2}}r]$$
(3.9)

式中: I_0 为零阶第一类修正贝塞尔函数, K_0 为零阶第二类修正贝塞尔函数, M、N为常数。 对上式施加边界条件: $T(\infty) = 0$, 对于零阶第一类修正贝塞尔函数 I_0 而言, $I_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n!)^2} (\frac{x}{2})^{2n}$, (3.10)

当 $x \rightarrow \infty$ 时, $I_0(\infty) \rightarrow \infty$, 故 M=0, 则有:

$$\Delta T(r) = NK_{0}\left(\frac{2\omega}{a}i\right)^{\frac{1}{2}}r]$$
(3.11)

对于零阶第二类修正贝塞尔函数 K_0 而言,当 $|x| \ll 1$ 时,

$$K_{0}(x) = -\ln\frac{x}{2} + C \quad (欧拉常数C = -0.5772), 则$$

$$\frac{\partial k_{0}(\frac{2\omega}{a}i)^{\frac{1}{2}}r]}{\frac{\partial r}{\partial r}} = -\frac{1}{r}, \qquad (3.12)$$

根据傅立叶定律, 热流密度

$$j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \lambda N \frac{1}{r}$$
(3.13)

而半无限大样线热源的热流密度为: $j = \frac{P}{\pi r l}$,式中: P为电流的热功率(即为热流量), l为 热源长度, r为热源半径,可以得到常数 $N = \frac{P}{\pi l \lambda}$,于是得到无限窄线热源在半无限大样品表面 产生的温度场:

$$\Delta T(r) = \frac{P}{l\pi\lambda} K_0(\frac{2\omega}{a}i)^{\frac{1}{2}}r] = \frac{P}{l\pi\lambda} K_0(qr)$$
(3.14)

式中: $\frac{1}{q} = (\frac{a}{i2\omega})^{\frac{1}{2}}$,称为扩散热波的波长,也即为热流的穿透深度(即在一个交流加热周期

内,热波所能穿透样品的深度)。

显然上式成立要满足两个条件:无限窄线热源和半无限大待测样品,为了满足上述条件,在加 工时对热源和样品就有一定的要求:一是热源的宽度要比扩散热波的波长小,此时可认为线热源是 无限窄的,二是样品的厚度要比扩散热波的波长大,此时可认为样品是半无限大的,即:

$$\frac{1}{q} \gg b \perp \frac{1}{q} < h_{sample}$$

由于q是一个与交流电流频率相关的函数,为了得到合适的q值,则对测试的交流频率有一定的要求,即:当 $|qb| \ll 1$,

当qr <1时,有:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{a}{r^2} + \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\omega - i \cdot \frac{\pi}{4} - 0.5772 \right]$$
(3.15)

对于有限宽度线热源而言,显然以上的模型和公式不再适用,对于这个问题,可以对模型进行适当的修正。下面求有限宽线热源(w=2b)的温度场。为计算有限宽度线热源的温度场,对一维热扩



图 3-3 温度场叠加示意图

散进行分析。假设在线热源宽度范围内(|x|<b)热流均匀地进入样品,则热源密度可表示为:

$$f(x) = \frac{1}{2b}, \quad |x| \le b \tag{3.16}$$

我们首先分析热流在样品表面的热传导,令y=0,对(3.5)式关于x作傅立叶余弦变换:采 用微分的思想,将有限宽线热源划分为无数无限窄线热源。如图 3-3 所示,那么,有限宽线热源的 温度场可以看作无数"微元"温度场的叠加。其中, ξ 点的"微元"对叠加形成的总温度场的贡献 为: $f(\xi) \cdot d\xi$,有限宽线热源上坐标为 ξ 的"微元"的温度场为:

$$\Delta T(x-\xi) = \frac{P}{l\pi\lambda} K_0[q(x-\xi)]: \qquad (3.17)$$

则有限宽度的热源总的温度场可表示为:

$$\Delta T(x) = \int_{b}^{b} T(x-\xi)f(\xi)d\xi , \qquad (3.18)$$

经过傅立叶变换及其逆变换[87],得到:

$$\Delta T(x) = \frac{P}{2l\lambda \pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\cos(kx)\sin(kb)dk}{kb(k^{2}+q^{2})^{\frac{1}{2}}} = \frac{P}{\pi l\lambda} \int_{0}^{\infty} \frac{\cos(kx)\sin(kb)dk}{kb(k^{2}+q^{2})^{\frac{1}{2}}}$$
(3.19)

上式描述了距有限宽线热源(w = 2b)中心为x的温度波动。在3ω实验中, 微加热器同时起 到测温的作用, 它测量的是微加热器宽度范围内的平均温度, 因此我们对其在宽度范围内取平均, 得微加热器测量得到的温度波动:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} \frac{1}{2b} \int_{-b}^{b} \cos(kx) dx \int_{0}^{\infty} \frac{\sin(kb) dk}{kb(k^{2} + q^{2})^{\frac{1}{2}}} = \frac{P}{\pi l \lambda} \int_{0}^{\infty} \frac{\sin^{2}(kb) dk}{(kb)^{2}(k^{2} + q^{2})^{\frac{1}{2}}}$$
(3.20)

当扩散热波的波长远大于微加热器的宽度 $(\frac{1}{q} \gg b)$ 时,可以得到它的近似解。我们把积分限定为:

 $q < k < \frac{1}{b}$, 由极限知识 $\lim_{x \to 0} \frac{\sin x}{x} = 1$, 得 $\frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2} = 1$ 。于是, 上式可写为:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} \int_{q}^{\frac{1}{b}} \frac{dk}{\left(k^{2} + q^{2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{P}{\pi l \lambda} \ln\left(k + \sqrt{k^{2} + q^{2}}\right) \Big|_{q}^{\frac{1}{b}} = \frac{P}{\pi l \lambda} \ln\frac{\sqrt{1 + (bq)^{2}}}{(\sqrt{2} + 1)bq}$$
(3.21)

由于
$$\frac{1}{q} \gg b$$
,即 $qb \ll 1$,带入(2.21)式并整理得:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{a}{b^2} + \ln \frac{1}{\sqrt{2} + 1} - \frac{1}{2} \ln 2\omega - i \cdot \frac{\pi}{4} \right]$$
(3.22)

这与无限窄线热源的温度场(2.15)式具有相同的形式。Cahill 及其同事在文章中论述了这两种 形式^[80],并认为,对输入一个交流电流时,在热扩散的过程中,待测样品会产生一个温度变化,在 输入另一个不同频率的交流电流时,待测样品会产生另一个不同的温度变化,如果采用两次不同的 电流频率,则待测样品两次不同温度变化会有一个差值,这个值为:

$$\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = \frac{1}{2} \frac{P}{\pi l \lambda} [\ln \omega_2 - \ln \omega_1]$$
(3.23)

显然,对于金属和待测样品而言,其接触处的温度变化总是一致的,因而,其变化率也是一致 的,结合(2.5)、(2.23)式,对在广泛意义上取其导数关系,可以得到:

$$\Delta T = 2V_{3\omega} \frac{R}{V_{\omega}} \frac{dT}{dR}$$
(3.24)

对(2.15)式两边关于 ln 2ω 求导,可得:

$$k = -\frac{V_{\omega}^{3}}{4\pi l R^{2}} \frac{d\ln(2\omega)}{dV_{3\omega}} \frac{dR}{dT}$$
(3.25)

其中 k 为待测样品的导热系数,右边的各项参数都可以通过测试电路测试得到,显然运用该原 理就可以求得待测样品的导热系数。

3.2.2 扩展 3 u 实验方法

以上介绍了 3 ω 实验方法的理论模型,可以看到该方法有一定的局限性,一是对交流电流的频率有一定的限制,不能取得太小,因为频率越小,则在一个周期范围内产生的热波穿透深度越长, 要精确测量出薄膜的导热系数,我们前面提到过要满足待测样品的厚度大于其穿透深度,所以,用 这种经典的 3 ω 实验方法就无法测试厚度很小的薄膜的导热系数。其次,除了尽量减小对流和辐射 的影响外,还要求待测薄膜满足绝缘的条件,以保证所有的能量交换都是以热传导的形式进行。针 对这种情况,Cahill 和同伴们又提出了扩展的 3 ω 测试方法^[88],用来测量薄膜厚度小达几十纳米甚至 于十几纳米的薄膜导热系数,下图所示:



图 3-4 扩展 3 ω 实验方法示意图

基于这样设计的原因在于,在测量薄膜法向的导热系数时,不同薄膜层在热传导的物理过程中, 由于其具有不等大小的热阻,他们在整个传导中就会产生不同的温度变化,而这种变化与他们的热 阻阻值的密切相关。即可以通过测试其不同薄膜层的温度变化,得到不同薄膜层的导热系数。如果 设计时热源的宽度大于薄膜的厚度,即满足薄膜一维热传导条件。就可以用傅立叶定律得到薄膜的 导热系数。

如果基底是绝缘体,可以运用经典 3ω方法直接测量它的温度变化 ΔT_{sub};如果基底是导体或半导体,则此时温度变化不能直接测量,而必须利用下式^[55]计算得到;

$$\Delta T_{sub} = \frac{P}{l\pi k_{sub}} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{k_{sub}}{C_{sub} \left(\frac{w}{2} \right)^2} \right) + \eta - \frac{1}{2} \ln(2\omega) \right]$$
(3.26)

其中。 P 是热源的热功率; k 是热传导系数; w 金属丝宽度; C 是体积热容,对硅基材料而言 $\eta = 0.923$ 。

由于待测薄膜的厚度很薄,它的温度变化(ΔT_{film})与热源激励电流的频率(ω)无关,而运用经典 3 ω 测试方法测量利到的温度变化(ΔT_{totol})即为基底温度变化(ΔT_{orb})和薄膜温度变化

 (ΔT_{thm}) 之和,则薄膜的温度变化为:

$$\Delta T_{film} = \Delta T_{total} - \Delta T_{sub} \tag{3.27}$$

一旦我们测出了总的温度变化(ΔT_{total}),再利用公式计算出基底的温度变化(ΔT_{sub}),薄膜的 温度变化(ΔT_{flm})就容易求得。因为热源足够宽,可以认为通过薄膜的热流是一维的,因此,可 以利用傅立叶定律计算薄膜的导热系数:

$$k_{film} = \frac{Pt}{\Delta T_{film} wl}$$
(3.28)

其中, t是薄膜的厚度

实际上,上面测得的导热系数 k_{film} 由三部分组成:薄膜固有的导热系数、薄膜和基底之间的边界导热系数、薄膜和金属热源之间的边界热阻。因此 k_{film} 不是简单的物质的固有属性,它还依赖于不同薄膜接触的边界条件。

运用上面的理论模型能很好地测试出厚度非常小的薄膜导热系数。然而在通常情况下,如果待 测薄膜样品由多层不同的材料组成,这就使得测量复杂化了。对于这种多层薄膜导热系数的测量, 通常采用"作差"的方法:加工两块样品 A 和 B,样品 A 由一定的量的薄膜组成;样品 B 相对于样 品 A 而言,除了不生长待测薄膜外,其余和样品 A 完全一样。在相同热流密度条件下,分别测量样 品 A、B 的温度变化 ΔT_A 和 ΔT_B ,则可以求得到待测薄膜的温度变化 $\Delta T_{film} = \Delta T_A - \Delta T_B$,然后利 用(5.11)式即可求得薄膜的热传导系数。

扩展的 3ω实验方法与经典的 3ω实验方法相比较而言,其根本原理是一样的,都是基于一维热 传导数学模型。对于扩展的 3ω实验方法来说,其用"作差"方法来确定待测薄膜的导热系数,显 然忽略了不同薄膜界面所导致界面热阻大小的不同,所以,这种方法对于物质材料本性测试精度有 一定影响。扩展的 3ω实验方法拓宽了这种测试原理的适用范围,在实际测试中也取得了很好的效 果。显然,利用这种原理和方法,不但可以测试体态材料的导热系数、测试微米和纳米量级薄膜的 导热系数,还可用来测试导电薄膜样品。在测试导电材料导热系数时,只要在制备过程中,用工艺 加工金属热源之前,在待测薄膜样品表面沉积一层绝缘薄膜,可以利用扩展的 3ω实验方法模型分 别求得非绝缘膜和导电薄膜在同样测试条件下的不同温度差,就可以求得其导热系数。

3.3 黑体辐射对测试精度的影响

根据上面的理论模型,我们能对样品的导热系数进行测试,然而,从能量角度上来讲,金属产 生的热量除了由于金属本身具有热容而导致部分理论模型的误差外,还因为测试的外部环境而导致 一些误差。对于金属产生的热量来讲,其能量交换有三种形式,一种是对流、一种是传导、一种是 辐射。我们为了运用 3 ω实验方法的基本原理对待测样品进行测试,主要是基于热流全部在待测样 品中进行热扩散的假设,要满足这样的条件,我们可以在一个高真空的测试环境中进行测试工作, 以克服对流的影响。但即使把样品放入高真空的腔中,由于热辐射很难克服,那么对于热辐射所带 来的误差,对我们的测试精度有存在多大的影响呢?下面从理论角度来分析这个问题。

我们假设样品周围的环境温度恒定为 T,样品表面与微加热器接触部分的平均温度为 $T + \Delta T$,

那么根据 Stefan--Boltzmann 定律,样品表面与微加热器接触部分单位面积向周围环境辐射的热量为: $\phi_{--} = \epsilon \sigma [(T + \Delta T)^4 - T^4]$ (3.29)

其中: ε 是样品的黑度 (小于 1), σ 是 Stefan-Boltzmann 常数, 其值为 $5.67 \times 10^{-8} W / m^2 K^4$ 。 根据二项式定理, 略去 ΔT 以后的高次项, 得到:

$$\phi_{rad} = \varepsilon \sigma [(T + \Delta T)^4 - T^4] = T^4 + 4T^3 \Delta T - T^4 = 4\varepsilon \sigma T^3 \Delta T$$
(3.30)

除掉由于黑体辐射损失的热量,得到实际的热流密度:

$$\phi = \frac{P}{2bl} - 4\varepsilon\sigma T^3\Delta T \tag{3.31}$$

带入(2.8) 式得样品的实际平均温度变化为:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l} \int_{0}^{\infty} \frac{\sin^{2}(kb)dk}{(kb)^{2} [\lambda(k^{2} + q^{2})^{\frac{1}{2}} + 2\varepsilon\sigma T^{3}]}$$
(3.32)

对于 (2.20) 和 (2.29) 这两个相似的方程,我们很难求得其解析解,但我们可以求得其数值解, 如下图所示。其中,假设微加热器宽度、热扩散系数和导热系数分别为 $b=7.5\mu m, a=10^{-4}m^2s^{-1}, \lambda=100Wm^{-1}K^{-1}$ 。并假设样品的黑度 $\mathcal{E}=1$,从图中可以直观地看出: 即使温度达到 1000K时,黑体辐射引入的误差也在 2%以内,即黑体辐射对 3ω实验方法测试薄膜导 热系数的精度影响不大,所以,运用 3ω实验方法进行导热系数的测试,从理论模型上来讲,其精 度值比较高,测试时受外界环境的影响较小,是一种很理想的测试方法。





图 3-5 黑体辐射对 3 ω 实验方法的影响

3.4 本章小结

薄膜导热系数实验研究是薄膜热物性研究的一种有效方法,本章介绍了 3ω实验方法的发展及 在实际运用中所得的研究成果;对经典 3ω实验方法和扩展 3ω实验方法的基本理论原理进行了详细 的说明;对这种方法的数学模型进行了详细的分析,并对这种实验方法的优缺点及其适用的条件进 行了介绍。

第四章 体态硅导热系数的测试

随着现代微机电系统(MEMS)技术的发展,器件的体积越来越小,而功率越来越大。特别是 在计算机和大规模集成电路领域,随着芯片集成度和工作频率的进一步提高,器件在工作过程中产 生的热量越来越多,对其功能、稳定性和寿命的影响也越来越大,从某种意义上讲,散热问题已成 为制约芯片工业进一步发展的主要因素之一。为了保证设备的功效以及提高器件的寿命,对构成器 件材料传热性能的研究越来越受到人们的关注。

集成电路是微电子技术的一个方面,它利微电子加工工艺技术将微小型电子元器件集成一个电 子电路系统,从而实现某种功能。在一般情况下,集成电路集成在单独的基片之上,从而构成微电 子电路。集成电路技术经过多年来的发展,对人们的生产和生活已产生巨大的影响。在上个世纪五、 六十年代,集成电路一般是利用半导体平面工艺在硅片内制作元器件,然后按电路要求在硅片表面 制作互连导体,这时制成的高密度平面化微型电子电路称为半导体集成电路。后来,集成电路进一 步发展为薄膜或厚膜混合集成电路,这种电路在单独的绝缘基片上用薄膜或厚膜技术制作膜式元件 和互连半导体,它具有元件参数范围广,精度和稳定性高,电路设计灵活,研制周期短等优点。在 通常的集成电路中,薄厚膜阻容元件、互连导电带等是直接淀积在基片上的,基片与电路元件是直 接相接触的,因此,基片本身的性质,对于集成电路的性能,特别是可靠性和生产中的可重复性等 关系非常密切^[9]。

Si 基片广泛应用于微电子技术和大规模集成电路领域,随着开关速度(switching speed)和集成 度的进一步提高,Si 基片的导热性能对于集成电路的稳定性和可靠性有着十分重要的影响,因此, 对于其导热系数的研究较为广泛^[55]。而且随着芯片工业的发展,人们发现利用 SOI(Silicon On Insulator)硅材料制备集成电路能获得更好的性能,能进一步提高芯片的集成度、运行速度、集成密 度和降低芯片的功耗。最近 AMD 芯片制造公司用 SOI 材料(绝缘层上的硅)生产的芯片主频提高 了 30%以上。SOI 硅是绝缘层上的硅材料,即硅下面是一层绝缘层,这层绝缘层一般是采用氧化方 法而形成的二氧化硅薄膜。同时,为了设计能运用 IC 兼容微加工工艺加工的微型制冷器件,以寻求 微型制冷器件与集成电路的有机集成,显然研究硅基片材料的导热性能具有很现实的意义。

4.1 测量方法和测试系统

经过多年的发展, 微尺度薄膜材料导热系数的研究方法取得了长足的进步, 我们以 Cahill⁵⁰⁰ 提出的 300实验基本原理为基础, 搭建实验平台测试大基片的导热系数。

当今科学技术的发展,使测量技术得到日臻完善的发展,但时也提出了更高的要求。尤其是一 些极端条件下的测量已成为深化认识自然的重要手段,测量技术的发展,始终围绕着速度和精度逐 渐解决和提高的。测量精度意味着灵敏度的提高。即从噪声中提取信号能力的提高,而测量的速度 表示快速的瞬变响应和处理能力。对于众多的微弱信号量,一般都通过各种传感器作转换,使检测 对象转变为电量(电压或电流)。当检测量很微弱时,弱检测量本身的涨落以及所用传感器的本底与 测量仪器的噪声影响,使得有用的被测信号被大量的噪声和干扰所淹没,从而影响测量的精度。当 前,提高微弱信号检测途径一般体现在:一是降低传感器与放大器的固有噪声,尽量提高信噪比; 二是研制适合弱检测原理并能满足特殊需要的器件;二是利用弱信号检测技术,通过各种手段提取 信号^[89]。

我们在测试过程中检测得到的微弱交流电压信号 V_w、V_{3w}分别在微伏和纳伏量级,该交流电压 信号的检测属于微弱信号检测范畴,因此,在检测过程中,必须要抑制噪声对该交流压电信号的影 响。为了达到这一目的,我们采用锁相环技术对交流电压信号进行检测。锁相环技术其实就是运用 一个窄带跟踪滤波器,即锁相放大器,从背景噪声下提取微弱信号。

锁相放大器性能的优劣取决于一个重要的参数,即低通滤波器的带宽。在几千倍的噪声信号的 干扰的情况下,锁相放大器可以检测并准确测量纳伏级别的微小信号。原因在于锁相放大器使用了 PSD(phase-sensitive detection,灵敏相位检测)技术。这种技术可以通过设定参考信号的频率或相 位来将欲测微弱信号(与参考源同频或同相)提取出来。其它信号无论多大,也不会干扰测试,因 为 PSD 探测信号频率的带宽非常的窄。

运用锁相放大器检测信号,需要一个参考信号。我们的实验需要测试微弱交流电压信号 V_{ω} 、 $V_{3\omega}$ (V_{ω} 表示与激励交流电压信号同频率的输出交流电压信号, $V_{3\omega}$ 表示频率是激励交流电压信号的 3 次谐波交流电压信号)。电阻热激励采用的是交流电压信号,在测试过程中,我们将选择的参考信 号保持与欲测试交流电压信号同频率。选择锁相放大器设备作为我们的实验仪器能测试参考信号频 率 n 倍的谐波信号,它能满足我们测试工作的需要。选定了测试方案后,我们搭建了信号测试系统, 整个测试系统如下图所示:



图 4-1 信号测试系统

图中的数字信号锁相放大处理器是AMETEC公司生产,其型号是 DSP Lock-in Amplifier Model 7265,它为整个测试系统提供外加驱动交流电流,并提供参考频率,同时它还用来测试和处 理加热器输出端的交流电压信号。差动放大器型号是 AD524AD,它能为测试工作提高精确性和稳定 性:可调变阻器型号是 ZX25a,精度为 0.01 ; 低温恒温器型由南京大学低温物理实验室提供,其 型号是 PPMS Model 6000,使用液氮和液氮双层冷却,该恒温器最低可控制温度为 5 K,温度控制 精度为 0.01K,通过普通机械泵和涡轮分子泵共同作用,恒温器可以保持较高的真空度。

采取这样的测试系统是基于以下的考虑。由于 V_w电压比 V_{3w}电压大3个数量级左右,为了提高 V_{3w}电压测量的精确性,需要将电压中的 V_w分量尽量去除,以减小对信号测试的影响,另外,作为 信号发生器的锁相放大器本身产生的信号源中也含有部分很小成分的 V_{3w}电压,因此,为了减小对 测试精度的影响,我们用如图所示的电路测试结构。对于可调变阻器而言,我们选用的可调变阻器 是合金电阻,其温度系数比纯金属电阻小2个量级左右,与微加热器上产生的 V_{3w}电压相比,可调变 阻器上的 V_{3w}电压可以忽略不计。因此,在进行测试的实验过程中,通过调整可调变阻器电阻阻值 的大小,使得电阻器两端产生的 V_w电压降与微加热器两端产生的 V_o电压降尽可能相等,通过锁相 放大器的差分输入将 V_w电压降低到很小,以减小 V_w信号对 V_{3w}信号的干扰,通过锁定频率,就能有 效**地**测试出 V_{3w}电压。

4.2 材料和加热器件的制备

我们选用硅(111)作为等测基片材料,其厚度为 380 徽米,电阻率为 0.0175 Ω cm,掺杂杂质 为硼(B),掺杂浓度为 0.90×10²⁰ cm⁻³。由于硅片是导体材料,为了很好的测试出硅基片的导热系数,我们在硅基片上用 P E C V D 方法加工制备一屋 SiO₂ 薄膜,以达到金属热源与硅基片绝缘的目的。 SiO₂绝缘薄膜的厚度是 120 纳米,加工好绝缘 SiO₂ 薄膜后,再在绝缘的 SiO₂薄膜材料上加工制备出 热源发生器和温度传感器金属线。制备二氧化硅薄膜和金属加热器的流程如下:

先把硅基底放入 90°C 丙酮液中浸泡 3 分钟,然后放入异丙醇中浸泡 3 分钟以及用去离子水浸

第四章 体态硅导热系数的测试

泡3分钟,最后用 N₂吹干;清洗完后用 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Depositon)方法 直接在硅基底上生长二氧化硅薄膜,生长温度为 280°C,厚度是 120 纳米。然后溅射金属薄膜,在 选用金属材料作为加热器和传感器时,为了确保金属材料电阻与温度有很好的线性关系,我们选用 Au 作为金属加热器和温度传感器,生长金属薄膜时,为了使金属薄膜与 SiO₂ 薄膜表面有很好的接 触,首先在二氧化硅薄膜上溅射一层 Cr 薄膜,以加强 Au 与二氧化硅薄膜的粘附性,再溅射 Au 薄 膜,Cr、Au 金属薄膜的厚度分别为 50 纳米和 300 纳米,最后再对金属薄膜光刻成形,形成一定尺 寸规格的金属形状,作为加热器和温度传感器(图 1 所示)。其中,里面两端点的距离为 1000 徽米, 外面两端点之间的距离为 1800 徽米,金属细线部分的宽度为 15 徽米。四个方形块用来外接金丝, 外面两个方块用来接测试驱动电流 V=V₀cos(ω t),里面两个方块用来输出中间两端点的交流电压信号 (V_{ω}, V_{3 ω})。我们用直径 60 徽米的金丝与这四个方块相连,并连接到外面的测试电路上。最后形成的微加热传感器的尺寸如下图所示:



图 4-2 金属加热及传感器的几何尺寸(单位: um)

下图是已接金丝的微加热传感器光学显微镜图,放大倍数为40倍。图中有两种细线宽度的微加 热传感器,加有标记的微加热传感器除了细线的宽度,其余尺寸与图1所示一致,加有标记的线宽 为25um,没加标记的线宽为15um,我们在测试时,利用线宽为15um的微加热传感器。



图 4-3 金属加热传感器光学显微镜图

在完成薄膜样品的制备和加工后,为了便于测试,我们对薄膜样品进行了封装,其封装后的结果如 下图所示:



图 4-4 封装实物图

4.3 测试的结果及分析

在测试过程中,我们保持低温恒温器的真空度为 1.33×10⁻² Pa,采用AMETEC公司的 Acquire1.8 软件完成实验中数据的自动采集。测试时的条件参数如下表所示:加热器的尺寸规格和 测试时的相关参数见表4-1。

表 4-1 加热器尺寸规格和测试参数

加热器户	マ寸規格		<u>. </u>	测试参数	t	
₭(<i>μ</i> m)	宽(<i>µ</i> m)	V ⊕(V)	V	温度(K)	频率 (HZ)	真空度 (Pa)
1000	15	0.2	2	40-170	200-1200	1.33×10 ⁻²

导热系数测试的温度范围是 40K 至 170K,温度每增加 10K 测试一组数据。在进行第一步的测试工作时,为了精确确定出 dR/dT (金属电阻与温度之间的关系),先将可调变阻器的阻值调至与微加热传感器的电阻尽可能相近,并在微加热传感器两端输入一个幅值很小的交流电压,减小焦耳效应对金属加热器电阻的影响,这时可以忽略微加热传感器上微弱的温度变化,从而测试所得到的电阻就是这一温度条件下的电阻值,此时黑色金属加热传感器的温度就近似等于恒温器内的温度 T。由于金属加热器与可调变阻器是串联的,测试出 A、B 两个端口的输出电压信号,然后依据串联电路的欧姆定律就可以得到微加热传感器在温度 T 时的电阻;

$$R_{Au} = \frac{V_A}{V_B} R_{\overline{\Sigma}\underline{B}} R_{\overline{\Sigma}\underline{B}}$$
(4.1)

式中*R_{变阻器}*为可调电阻器的阻值。测试得到电阻与温度的关系如图 3 所示,测试结果表明金属加热器电阻与温度之间有很好的线性关系,由此确定出 d*R*/d*T*=25.5(K • Ω⁻¹)



图 4-5 微加热传感器金属电阻与温度的测试结果

(4, 2)

进行第二步测试工作时,我们外加一个大幅值的交流电压,由于此时外加电压值很大,金属加 热器会因焦耳效应产生显著的温度变化,从而引起金属加热器电阻明显增大,具体操作时保持输入 电压幅值恒定不变,然后在一定范围内改变输入电压的频率,测试出金属加热器在外加不同电压频 率时输出的 V_w, V_{3w},最后确定 V_{3w}与 Inw的梯度关系并代入公式^[81]

$$k = -\frac{V_{\omega}^{3}}{4\pi l R^{2}} \frac{d \ln(2\omega)}{dV_{3\omega}} \frac{dR}{dT}$$

确定出体态 Si 材料的导热系数,其结果如下图所示:



图 4-6 硅基度导热系数与温度的测试结果

在整个测试的温度区间内,体态 Si 的导热系数都小于天然硅的导热系数^[60],这说明实验所用的 商品化硅基底中含有大量的杂质,而且杂质对 Si 基度的导热系数存在很大的影响,为了说明杂质对 硅薄膜导热系数的影响,我们将实验得到的数据与他人的测试数据进行了比较,如下图所示:

34



图4-7 硅基底的导热系数与杂质浓度的关系

从图 4-7 中可以看到,杂质对体态硅的导热系数存在很大的影响,M.Asheghi 对此现象进行过详细的分析^[90],他认为杂质对声子传输存在很强的散射作用,而杂质对声子的散射强弱与杂质的浓度以及与温度条件存在很密切的关系。与从而导致掺杂体态 Si 的导热系数随着掺杂浓度的增加而减小。我们的测试结果(图 4)表明杂质对声子传输的确存在很强的散射。

4.4 本章小结

在 40-170K 温度范围内,采用经典 30x实验方法测试了厚度为 380 微米体态硅材料的导热系数。 对体态硅进行测试的结果表明,在 40K 到 80K 的温度范围内,体态硅的导热系数随着温度的升高而 增大;而在 80K 到 170K 的温度范围内,体态硅的导热系数随着温度的降低而减小。证实杂质对体 态硅材料导热系数存在很大的影响,结合他人数据讨论了杂质浓度与体态硅导热系数的关系,即随 着杂质浓度的提高,体态硅的导热系数越来越小。

第五章 SiO2薄膜导热系数的测试

SiO₂薄膜在微电子器件中经常被用作绝缘层和钝化层间的过渡层,随着开关速度以及集成度的 提高,这一过渡层的热传导性能逐渐成为决定器件工作温度和可靠性的主要因素,因此对于其导热 系数的研究较为广泛^[55]。对于二氧化硅薄膜热物理性能的研究,我们研究工作在于测试二氧化硅薄 膜导热性能与温度的关系,在对二氧化硅薄膜进行热物理性能的测试时,我们运用测试硅基底材料 的导热系数测试系统,完成对二氧化硅薄膜导热性能的测试。

5.1 测试方案和材料的制备

对于 SiO₂薄膜导热系数的测试,我们用 3ω方法测试得到其在厚度方向上的导热系数。

根据傅立叶定律,为了测试得到 SiO₂ 薄膜厚度方向上的导热系数,就必须要知道通过一定热流 密度后,在 SiO₂ 薄膜厚度方向上产生的温度梯度 ΔT_{nhr} 。如果单纯运用扩展 3 ω 方法来测试 SiO₂ 薄

膜导热系数,需要制作除了 SiO₂薄膜外,其余结构完全相同的两块相同外延片,则薄膜的制作和加 工将会对测试的精度造成一定的影响。对于制作在硅基底上的二氧化硅薄膜,在运用 3ω方法对薄膜 导热性能进行测试时,由于金属薄膜通过电流后产生的热量被二氧化硅薄膜和硅基底吸收,将分别 导致二氧化硅薄膜温度的升高和硅基底温度的升高,如果保持金属薄膜中电流为恒定,则在薄膜和 基底材料中通过的热流密度也是恒定的,为了知道恒定热流密度条件下二氧化硅薄膜所产生的温度 变化,就必须要知道在通过恒定热流密度后金属和基底所产生的温度变化。显然,由于其热流密度 始终是恒定的,不同的温度变化将体现出不同材料的导热性能。

在运用 3ω方法对 SiO₂ 薄膜进行导热系数时,SiO₂ 薄膜夹在金属薄膜与基底材料之间,即 SiO₂ 薄膜上表面与金属薄膜紧密接触,下表面与基底材料紧密接触,则 SiO₂ 薄膜在厚度方向上产生的温 度梯度就是金属薄膜温度与基底材料温度之间的差值,这个差值在数值上也就相当于在通过特定频 率交流电流时金属薄膜温度变化与基底材料温度变化之间的差值。即:

$$\Delta T_{film} = \Delta T_{total} - \Delta T_{sub} \tag{5.1}$$

其中,我们可以运用公式[80]

$$\Delta T_{total} = 2 \frac{R}{V_{\omega}} \frac{dT}{dR} V_{3\omega}$$
(5.2)

得到金属薄膜温度变化,以及利用公式^[55]

$$\Delta T_{sub} = \frac{P}{l\pi k_{sub}} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{k_{sub}}{C_{sub} \left(\frac{w}{2} \right)^2} \right) + 0.923 - \frac{1}{2} \ln(2\omega) \right]$$
(5.3)

得到 Si 基底的温度变化。

对于公式 5-3 而言,如果要求得基底在不同温度条件下,不同频率时的温度变化,就必须首先 要求得不同温度条件下,不同频率时基底材料的导热系数,我们可以利用第四章中所讲述的方法来 求得基底材料的导热系数,然后再利用公式 5-3 和公式 5-2 得到 SiO₂ 薄膜在不同温度条件下,不同 加热频率时的温度梯度。在薄膜上的温度降 ΔT_{film} 求出后,由 Fourier 定律计算得到薄膜的法向导热 系数

$$k_{film} = \frac{Pt}{\Delta T_{film} Wl}$$

得到其导热系数。在实际的测试工作中,我们的测试工作按二步工作进行,首先是测试得到硅基底 材料的导热系数,然后再测试同等外部条件下 SiO₂ 薄膜的导热系数。

为了克服制作工艺对薄膜导热系数测试精度的影响,我们利用第四章中制备的材料和测试平台, 在完成体态硅基底材料导热系数的测试工作后,进一步完成 SiO₂ 薄膜的导热系数的测试。

5.2 测试结果及分析

在 40K—170K 的温度范围内,我们每隔 10K 温度完成一次测试工作,测试参数以及 SiO₂薄膜 尺寸规格如下表所示:

Si0z薄膜尺寸规格					测试参	▶数	
长(µm)	宽(<i>µ</i> m)	厚(nm)	V ∌(V)	V ,⊰(V)	温度 (K)	频率(HZ)	真空度 (Pa)
1000	15	120	0.2	2	40-170	200-1200	1.33×10 ⁻²

表 5-1 Si0₂薄膜尺寸规格和测试参数

在利用公式5-3求 ΔT_{sub} 时,金属热源宽度w,长度l,以及交流电压频率 ω 都是已知参数,同时可以通过计算得到金属薄膜热源的热流密度 P,以及利用第四章中求得的硅基底导热系数 k。 公式 5-3 中只有一个参数,即硅基底的比热 C_{sub}不清楚,我们的取值是实验测试值,如下图所示。 由于 Si 基底厚度为 380 微米,属体态材料,况且 C_{sub}在公式中的对数内,即使其本身的误差高达 25%, 其对于 ΔT_{sub} 的影响也小于 4%,因此,只要粗略的 C_{sub}也可以满足实验要求,我们的取值如下图所 示^[21]。



图 5-1 硅基底的比热容

我们测试得到的每个外部温度条件下 ΔT_{sub} 和 ΔT_{total} 随 ln ω 的变化斜率之间的关系都表明薄膜 温度的变化与热流的频率变化无关,下列各图形分别给出了从 40K—170K 之间,在不同温度条件下 ΔT_{sub} 和 ΔT_{total} 测试数据。







图 5-3 50K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-4 60K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-5 70K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-6 80K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-7 90K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-8 100K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-9 110K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-10 120K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-11 130K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-12 140K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-13 150K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-14 160K 时温度变化与频率的测试数据



图 5-15 170K 时温度变化与频率的测试数据

从 40K 到 170K 温度区间测试得到的温度变化与频率的关系图可以看出,在 100—1200HZ 的交流电压频率范围内,测试得到的 ΔT_{sub}和 ΔT_{total} 随 ln ω 的线性度很好,这说明在所选用的频率范围内, 热波波长小于基底的厚度^[80],从而说明我们选择的测试频率满足 3ω方法基本原理的条件要求。从每 个实际测试得到的数据图中可以看到,厚度很小的 SiO₂ 薄膜温度变化与所施加的交流电压的频率无 关,从而可以利用公式·5-1(如图 5-4 中所示)求得到 SiO₂ 薄膜在不同环境温度条件下的温度变化如图 5-16 所示:



图 5-16 不同环境温度 SiO2 薄膜的温度变化

根据 SiO₂ 薄膜在不同温度环境下的温度梯度,就可以求出不同温度环境下 SiO₂ 薄膜的导热系数,如图 5-17 所示:



图 5-17 SiO2 薄膜的导热系数

本文测试计算得到的 SiO₂ 薄膜导热系数结果如图 6(图中实心方块)所示,图中包括另外两组 厚度分别为 92 纳米和 180 纳米 SiO₂ 薄膜的导热系数^[55]。显然 SiO₂ 薄膜导热系数与环境温度存在很 密切的关系。即:在 40K 到 170K 的温度范围内,SiO₂ 薄膜导热系数随温度的升高而增大,结合其 余两组 SiO₂ 薄膜导热系数的测试数据^[14](图 20 所示),我们可以看到 SiO₂ 薄膜导热系数随着薄膜 厚度的增加而增大。在 80K 到 170K 的环境温度条件下,我们测试所得到的结果与 S-M Lee^[55]的结 果是相符的。相比较而言,我们测试的工作环境温度更低。而对三组测试数据的拟合表明 SiO₂薄膜 导热系数有收敛的趋势,即在低温环境下,SiO₂薄膜导热系数与薄膜的厚度相关性越来越小。

需要说明的是,以上测试得到的 SiO₂ 薄膜导热系数事实包含了薄膜与基底、薄膜与微加热器之间的界面热阻,以及微加热器和 Cr 粘结层热阻的贡献。LEE 和 CAHILL^[55]在完成一系列厚度的 SiO₂

薄膜导热系数测试工作后认为,SiO2 薄膜导热系数同薄膜厚度无关,实验中得到的直观导系数对薄 膜厚度的依赖关系是由于界面热阻造成的。在此基础上,他们估计室温条件下,以上几个界面的热 阻相当于 20 nmSiO2 薄膜的热阻,而 Au 微加热器和 Cr 粘结层对外观导热系数的影响几乎可以忽略。

5.3 本章小结

在 40-170K 温度范围内,采用 3ω实验方法测试出了厚度为 120 纳米 SiO₂ 薄膜导热系数。对二 氧化硅薄膜导热系数的测试结果表明,在这个温度范围内,SiO₂ 薄膜的导热系数与环境温度存在很 密切的关系,即二氧化硅薄膜的导热系数随着温度的升高而增大。结合他人实验数据讨论了导热系数 与薄膜厚度的关系,即随着薄膜厚度的增加,SiO₂ 薄膜的导热系数越来越大。同时将测试结果与他 人的实验测试数据进行了对比分析,发现得到的测试结果与他人实验结果是一致的,这表明建立的 薄膜导热系数测试系统是合理的。

相对于前人的测试数据而言^[55],我们测试的外部环境温度更低,即测试出了 40-80K 外部环境温 度条件下 SiO₂ 薄膜的导热系数,对三组测试数据的拟合表明 SiO₂ 薄膜导热系数有收敛的趋势,即在 低温环境下,SiO₂ 薄膜导热系数与薄膜的厚度相关性越来越小。

第六章 总结与展望

6.1 结论

本文以实验测试为主要方法对体态硅材料和二氧化硅薄膜进行导热系数测试,研究了体态材料 和微结构材料中热传导的有关问题,主要研究内容和得到的结果如下:

1. 以3ω实验方法基本原理为基础,从理论基础上分析薄膜导热系数与测试信号之间的关系, 并搭建薄膜导热系数测试平台。经过调试,该测试平台很好地测试出了体态材料和薄膜材料的 导热系数,并对测试结果与他人的测试结果进行了对比分析,对比结果表明,我们的测试结果 与他人的测试结果相当一致,从而证实了我们测试平台的合理性,说明该测试平台能满足实际 测试工作的需要。

2. 运用 IC 加工工艺制备待测试材料,及在硅基底上用 PECVD 方法制备 120 纳米厚二氧化硅 薄膜。

3. 在 40K 到 170K 的温度范围内,每隔 10K 温度测试了厚度为 380 微米体态硅材料的导热系数,对材料杂质浓度对材料导热系数的影响进行了分析和讨论。测试结果表明:材料的导热系数与材料中所包含的杂质浓度之间存在很密切的关联,即随着杂质浓度提高,材料的导热系数越小。这表明杂质对体态材料的导热能力有很强的影响,而且可以通过控制材料的杂质浓度水平对材料的导热能力进行控制。

4. 在 40K 到 170K 的温度范围内,每隔 10K 温度测试了厚度为 120 纳米二氧化硅薄膜材料的 导热系数,我们的测试结果表明:在 40K 到 170K 的温度范围内,二氧化硅薄膜的导热系数随 温度的升高而增大,同时结合他人的测试数据可以看到二氧化硅薄膜的导热系数随着薄膜厚度 的减小而减小。在此基础上,我们对微结构薄膜材料的边界散射对薄膜材料导热系数的影响进 行了分析讨论。相对于他人的测试数据而言^[55],我们测试的外部环境温度更低,即测试出了 40-80K 外部环境温度条件下 SiO₂薄膜的导热系数,对三组测试数据的拟合表明 SiO₂薄膜导热 系数有收敛的趋势,即在低温环境下,SiO₂薄膜导热系数与薄膜的厚度相关性越来越小。

6.2 展望

到目前为止, 徽尺度热传导的实验研究仍然处于初级阶段, 还存在大量的问题有待解决。首先, 测量方法对测试的精确度存在很大的影响, 这不可避免地产生测量系统上的误差; 其次, 在测试过程中影响材料导热性能的因素很多, 在大多数情况下, 使用试验手段很难将每个影响因素都独立区分出来, 这给建立精确的热传导理论模型和测试带来了许多困难。随着新的测试原理和新的测试方法的涌现, 将会推动微观热传导研究的进一步发展。

我们的研究工作是基于研制能用与IC加工工艺兼容的微加工工艺,设计制备能嵌入到集成电路的主动微型制冷器件的基础之上的。现有的热传导理论研究认为,由于晶格失配的存在,在异质结构超晶格结构中都将引起晶格应变,异质材料界面散射对于界面热阻有很大的影响,然而这种散射的规律目前尚未完全弄清楚,在这方面还需要做大量的试验研究。

搭建薄膜导热系数测试平台是为了测试薄膜材料的导热特性,对体态硅材料和二氧化硅薄膜的 测试研究成果表明我们的测试平台是成功的,我们下一步工作将主要围绕超晶格薄膜导热系数的测 试,进一步从实验手段上研究超晶格薄膜材料结构与导热系数的关系,从而设计出具有最优热电性 能的微型制冷器件。

致谢

致谢

在论文完成之际,首先向我的导师陈云飞教授致以诚挚的谢意。陈老师渊博的知识结构、深厚 的科研能力、严谨的治学作风、敏锐的科学观察力、执着的科研精神、兢兢业业的工作态度为我树 立了人生的榜样,鼓励和鞭策着我不断进取。本文取得的成果倾注了陈老师大量的心血,感谢陈老 师!

感谢杨决宽博士、王玉娟博士、仲武硕士、吴勇华硕士以及毕可东、蒋开、唐明兵、池寅生、 陈震、陈益芳、宫昌萌等师兄师姐师弟师妹们在论文研究过程中给予的支持、帮助和鼓励。

感谢中科电子集团第五十五研究所朱健、陆乐、郁元伟老师,在薄膜材料的制备和封装工作方 面给予的支持。

感谢南京大学低温物理实验室提供的帮助。

特别感谢我的家人,他们的无私奉献和全力支持才使我得以完成今天的学业。

本文工作由国家自然科学基金(No. 50276011)及863 计划(2003AA404160)资助, 谨致谢忱。

参考文献

- 1. 苑伟政、马炳和 微机械与微细加工技术(M)。 西北工业大学出版社 2000.8
- 2. Stiphen A.Campbell 微电子制造科学原理与工程技术(M),电子工业出版社,2003.1月.
- 3. 杨志伊. 纳米科技 . 机械工业出版社(M) 2004.1月第1版
- 4. 刘广玉, 樊尚, 周浩敏. 微机械电子系统及其应用(M), 北京航空航天大学出版社, 2003.3.
- 5. 李志信, 罗小兵, 过增元. MEMS技术的现状及发展趋势(J). 传感器技术 Vol.20(9):58-60. 2001
- 6. 章彬, 黄庆安. 无线通信领域MEMS器件的研究进展(J). 微电子学 Vol.31(3): 198-202, 2001
- 7. Balandin A A. Nanoscale thermal management [J]. IEEE Potentials, 2002, 21: 11-15
- 8. 过增元. 国际传热研究前沿——微细尺度传热(J). 力学进展, 2000, 30(1): 1-6
- 9. 胡忠, 恽正中, 杨邦朝等.薄厚膜混合集成电路(M). 国防工业出版社 1982.4
- 10. International Technology Roadmap for Semiconductors (2000)[R], ww.public.itrs.com
- Nakayama W. Forced convective/conductive conjugate heat transfer in microelectronic equipment[C]. Annual Review of Heat Transfer. Ed. Tien C L. 1997, 8: 1-48
- 12. Packan P A. Pushing the limits [J]. Science, 1999, 285: 2079-2081
- Webb R L, Gilley M D, Zarnescu V. Advanced heat exchange technology for thermoelectric cooling devices[J]. Journal of Electronic Packaging, 1998, 120: 98-105
- Yao D J J. In-plane MEMS Thermoelectric Microcooler[D]. Ph. D. thesis, Department of Mechanical Engineering, University of California, Los Angeles, 2001
- 15. Fan X F. Silicon Microcoolers[D]. Ph. D. thesis, Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, Santa Barbara, 2002
- Chen G, Shakouri A. Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion. Journal of Heat Transfer, 2002, 124: 242-252
- 17. 徐德胜,半导体制冷与应用技术(M),上海交通大学出版社,1992.
- Abramson A R. Thermal Energy Transport in Micro/Nanostructures. Ph. D. thesis Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley, 2002
- Mahan G, Sales B, Sharp J. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem (J). Physics Today, 1997, 50: 42-47
- 20. DiSalvo F J. Thermoelectric cooling and power generating (J). Science, 1999, 285: 703-706
- 21. Huxtable S T. Heat Transport in Superlattices and Nanowire Arrays [D]. Ph. D. thesis, Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley, 2002.
- Dresselhaus M S. Nanostructures and energy conversion[C]. Proceedings of 2003 Rohsenow Symposium on Future Trends of Heat Transfer. May 16, 2003. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Fan X F, Zeng G H, LaBounty C, et al. SiGeC/Si superlattice microcoolers[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 1580-1582
- Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. Physical Review B, 1993, 47: 12727-12731.
- Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63: 3230-3232.
- 26. Beyer H, Nurnus J, Böttner H, et al. High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi₂Te₃-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity. Physical E, 2002, 13: 965-968
- 27. Khitun A, Balandin A, Wang K L, et al. Enhancement of the thermoelectric figure of merit Si_{1-x}Ge_x

quantum wires due to spatial confinement of acoustic phonons (J). Physical E, 2000, 8:13-18

- 28. Robin O, Lin Y M, Dresselhaus M S. Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carries pocket alignent (J). Applied Physics Letters, 2001, 79: 81-83
- 29. Singh M P, Bhandari C M. Thermoelectric properties of bimuth telluride quantum wires. Solid State Communications (J), 2003, 127: 649-654
- 30. Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, et al. Nanoscale thermal transport. Journal of Applied Physics(J), 2003, 93: '793-818
- 31. Chen G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of supperlattices [J]. Physical Review B,1998, 57(23):14958-14973.
- 32. Lukes J R, Li D, Liang X G, et al. Molecular dynamics study of solid thin-film thermal conductivity[J]. Journal of Heat Transfer, 2000,122:536-543.
- 33. Mazumder S, Majumdar A. Monte Carlo study of phonon transport in solid thin films including dispersion and polarzation[J], Journal of Heat transfer, 2001, 123:749-759.
- 34. 杨决宽. 陈云飞. 颜景平. 超晶格纳米线热传导的分子动力学模拟(J),中国科学(E),2003,33 (5):429-434.
- 35. 谢华清,王锦昌,奚同庚等。薄膜材料导热行为及其测试和预测[J]. 材料科学与工艺,第9卷,第 1期,2001.3 104-111.
- 36. Cahill D G, Goodson K, Majumdar A. Thermometry and thermal transport in micro/nanoscale solid-state devices and structures[J]. Journal of Heat Transfer, 2002, 124:223-241
- 37. Goldsmid H J, Kailam M, Paul. G. L. Thermal conductivity of amorphous silicon[J]. Phys stat sci, 1983 76:31-33.
- 38. hatta I.Sasuga Y. Kato R.et al. Thermal diffusivity measurement of thin films by means of ac calorimetric method[J].Rev.Sci.Instrum.1985.56(8):1643-1647.
- David G. Cahill, Pohl R O. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau[J] Physical Review B, 1987, 35(8): 4067 - 4073.
- 40. Zhang X.Grigorropoulos C P. Thermal conductivity and diffusivity of free-standing silicon nitride thin films[J].Rev sci instrum.1985.66(2).1115-1120.
- 41. Okuda M.Ohkubo S.A novel method for measuring the thermal conductivity of submicrometre thick dielectric films[J]. Thin Solid films. 1992.21(3):176-181.
- 42. Kading O W,Skurk H.Goodson K E.Thermal conduction in metalized silicon-dioxide layers on silicon[J].Appl phys lett.1994.65(13); 1629-1631.
- S. Govorkov. W. Ruderman et al .A new method for measuring thermal conductivity of thin films [J]. Rev. Sci. Instrum. 1997.68 (10), 3828-3834.
- 44. E. K. Hobbie and A. S. De Reggi. Laser-pulse technique for measuring the thermal diffusivity of substrate-supported polymer films[J].1999.70(11).4356-4358.
- 45. B. M. Zawilski. Terry M. Tritt, et al. Dynamic measurement access, a new technique for fast thermal conductivity measurement[J].Rev.sci. instrum.2001.72(10),3937-3939.
- 46. Dudkin V V, Gorodilov B Y, Krivchikov A I, et al. Thermal conductivity of solid krypton with methane admixture[J]. Low Temperature Physics, 2000, 26(9-10): 762-766.
- 47. Stachowiak P, Sumarolov V V, Mucha J, et al. Thermal conductivity of solid argon with oxygen admixtures[J]. Physical Review B, 1998, 58(5): 2380-2382.
- 48. Weber L, Gmelin E. Transport properties of silcon. Appl. Phys. A, 1991, 53:136-140.
- 49. Voklein F,Baltes H.A microstructure for measurement of thermal conductivity of polysilicon thin films(J).J.of MEMS.1992,1:193~198.
- 50. Graebner J E, Jin S, Kammlott G W, et al. Large anistropic thermal conductivity in synthetic diamond films (J). Nature, 1992, 359:401~403.

- 51. Goodson K E,Flik M I,Su L T,Antoniadis D A. Annealing-temperature dependence of the thermal conductivity of LPCVD silicon-dioxide layers(J).IEEE Electron Device Letters, 1993,14(10):490~492
- Cahill D G,Allen T H. Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO₂ and TiO₂ optical coatings(J). Appl Phys Lett., 1994, 65(3):309~311
- 53. Goodson K E.Kading O W,Rosler M,Zachai R. Experimental investigation of thermal conduction normal to diamond-silicon boundaries(J).J.Appl.Phys.1995,77(4):1385~1392
- 54. Kleiner M B,Kuhn S A,Weber W. Thermal conductivity measurements of thin silicon dioxide films in integrated circuits(J).IEEE Transactions on Electron Devices,1996,43(9):1602~1609.
- 55. Lee S M, Cahill D G.Heat transport in thin dielectric films(J). J.Appl. Phys. 1997, 81(6): 2590~2595.
- Capinski W S, Maris H J, Bauser E, et al. Thermal conductivity of isotopically enriched Si(J). Appl .Phys.Lett., 1997, 71(15):2109-2111.
- 57. Asheghi M, Leung Y K, Wong S S, Goodson K E. Phonon-boundary scattering in thin silicon layers(J). Appl.Phys.Lett., 1997, 71(13):1798~1800.
- 58. Ju Y S,Goodson K E,phonon-scattering in silicon films with thickness of order 100nm(J). Appl Phys Lett. 1999,74:3005~3007.
- 59. Kurabayashi K, Asheghi M, Touzelbaev M N, Goodson K E. Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films(J). J. of MEMS, 1999, 8(2):180-191.
- 60. Ruf T,Henn R W,Asen-Palmer M,et al. Thermal conductivity of isotopically enriched silicon(J). Solid State Communications,2000,115:243~247.
- von Arx M,Paul O,Baltes H. Procee-dependent thin-film thermal conductivity for thermal CMOS MEMS(J). J.of MEMS,2000,9(1):136~145.
- 62. Lysenko V,Volz S.Porous silicon thermal conductivity by scanning probe microscopy(J). Physica Status Solidi,2001
- 63. D W Song, T Radetic, G Chen, et al. Thermal conductivity of nanoporous bismuth thin films[J]. Applied physics letters, 2004, 84(11): 1883-1885.
- 64. Weili Liua, Alexander A. Balandin. Temperature dependence of thermal conductivity of Al_xGa_{1-x}N thin films measured by the differential 3 w technique[J]. Applied Physics Letters
- 65. Yao, T. Thermal properties of AlAs/GaAs superlattices. App Phys Lett, 1987, Vol 55: 1978~1800.
- 66. Chen G,Tien C L. Thermal conductivities of quantum well structures(J). J.of Thermoplysics and Heat Transfer, 1994, 116:325~331.
- 67. Yu,X.Y.,Chen G.Verma,A.and Smith.J.S. Temperature dependence of thermophysical properties of Ga As/AlAs periodic structure(J).App Phys Lett, 1995, Vol 67:3554~3556.
- Capinski, W.S. and Maris H.J. Thermal conductivity of GaAs/AIAs superlattices(J). Physica B.1996, Vol 219:699~701.
- 69. Lee,S-M.Cahill,D.G and Venkatasubramanian,R. Thermal conductivity of Si-Ge superlattices (J). App Phys Lett.1997,Vol70:2957~2959.
- Chen,G,Zhou,S.Q.,Yao,D.-Y.,Kim,C.J.,Zheng,X.Y.,Liu,Z.L.,and Wang,K.L. Heat conduction in alloy-based superlattices(C).International Conference on thermoelectrics,1998:202~205
- 71. Capinski,W.S,Cardona,M et al. Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices(J).Physica B 1999,263~264
- 72. Borca-Tasciuc, T., Achimov. Thermal conductivity of InAs/AlSb superlattices(J). Microscale Thermophysical Endineering 2000, Vol.5:225-231
- 73. Venkatasubramanian, R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization like behavior in superlattice structures(J). Physical Review B,2000, Vol 61:3091~3097.
- 74. Scott T. Huxtable, Alexis R. Abramson, Chang-Lin Tien, et.al. Thermal conductivity of Si'SiGe and SiGe'SiGe superlattices[J]. Applied Physics Letters. 2002. 80 (10) 1737-1739.

- Llaguno M C, Hone J, Johnson A T, et al. Thermal conductivity of single wall carbon nanotubes: diameter and annealing dependence[C]. Electronic Properties of Molecular Nanostructures, edited by Kuzmany Z, et al. 2001 .pp. 384-387,
- 76. Li D Y, Wu Y, Kim P, et al. Thermal conductivity of individual silicon nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2003. 83(14): 2934-2936
- 77. Gudiksen M S, Lauhon L J, Wang J, et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics[J]. Nature, 2002. 415(7): 617-620
- 78. Wu Y, Fan R, Yang P. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires[J]. Nano Letters, 2002 ,2(2): 83-86
- 79. Lin Y M, Dresselhaus M S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires[J]. Physical Review B, 2003,68(7): 2934-2936
- David G Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750k: the 3ω method[J]. Review of Scientific Instruments, 1990.61(2):802-808.
- C. E. Raudzis .F. Schatz. and D. Wharam Extending the 3ω method for thin-film analysis to high frequencies[J]. Journal of Applied Physics.2003, 93(10).6050-6055.
- 82. T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen. Data reduction in 3vmethod for thin-film thermal conductivity determination[J].Review of Scientific Instruments, 2001.72 (4) 2139-2147.
- L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang. 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements[J]. Review of Scientific Instruments, 2001.72 (7) 2996-3003.
- Tsuneyuki Yamane, Naoto Nagai, Shin-ichiro Katayama, and Minoru Todoki Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 30method [J]. Journal of Applied Physics. 2002.91 (12).9772—9776.
- 85. 杨世铭,陶文铨,《传热学》,高等教育出版社,2002.
- 86. H.S.Carslaw and JC.Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 87. 沈永欢等,《实用数学手册》,科学出版社, 2002.
- Cahill D G, Katiyar M, Abelson J R. Thermal conductivity of a-Si:H thin films[J]. Physical Review B, 1994. 50(9): 6077 - 6081.
- 89. 陈佳佳, 微弱信号检测, 中央广播电视大学出版社.1987.
- 90. M Asheghi, K kurabayashi. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(8): 5079-5088.
- M G Holland . Analysis of Lattice Thermal Conductivity[J]. Physical Review. 1963,132(6): 2461-2471.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- 1. 胡明雨,陈益芳,陈云飞,超晶格薄膜微型制冷器件(C).江苏省博士研究生学术论坛,2004. PP:323-328.
- 2. 胡明雨,陈震,陈云飞等. 二氧化硅薄膜导热系数实验研究(J). 东南大学学报. 已录用.