

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩 士 論 文

一維 P3HT 奈米線與 P3HT 薄膜熱電性質量測與比較

Experimental study on thermoelectric properties of P3HT nanowires
and thin films

研 究 生：李依蓉

指導教授：孫建文 教授

中 華 民 國 一 百 零 三 年 七 月

一維 P3HT 奈米線與 P3HT 薄膜熱電性質測與比較

Experimental study on thermoelectric properties of P3HT nanowires and thin films

研 究 生：李依蓉

Student：Yi-Jung Lee

指導教授：孫建文 博士

Advisor：Kien Wen Sun

國 立 交 通 大 學

應用化學系碩士班

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July, 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 百 零 三 年 七 月

一維 P3HT 奈米線與 P3HT 薄膜熱電性質與基本特性量測與比較

學生:李依蓉

指導教授:孫建文 教授

國立交通大學

應用化學系碩士班

摘要

近年來的能源危機，世界上的科學家們正努力尋找替代能源，熱電也是其中之的替代能源一。在熱電領域中，一般來說半導體材料因為具有較好的熱電轉換效率(ZT 值)，此材料為較被科學家所研究的，我所選擇的材料 P3HT 其能隙約 1.9 eV，介於半導體的能隙，期許期會有好的熱電轉換效率，再者 P3HT 為導電高分子材料其擁有好的電導率，而低維度可降低熱導值，好的電導率與越差的熱導率將會有助於提升 ZT 值，因此我針對 P3HT 單根奈米線來探討其電性和熱導。

我們所使用「T-type」製程方法包含電漿輔助化學氣相沉積、電子束微影、金屬電極蒸鍍和濕式蝕刻來製作測量熱導率的基板，此製程方法較一般最常使用的「MEMS」簡單省時，且可使用直流電來測量，並使用公式推導求得熱導率。

實驗成功量到單根 P3HT 奈米線電導約為 $3.3 \times 10^{-7} (1/\text{ohm})$ ，並且針對奈米線的穩定度也做了測試，連續六日測得奈米線電導約在 $\pm 5\%$ 中，而熱導率為 $0.0552 (W/mK)$ 。

也針對了 P3HT 奈米線與 P3HT Film 做了 UV-VIS 吸收光譜、XRD 量測圖、熱導率、電導之比較。

Experimental study on thermoelectric properties of P3HT nanowires and thin films

Student: Yi Jung, Lee

Advisor: Kien Wen, Sun

M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

In recent years, thermoelectric energy has become more popular due to the fact that we are constantly searching for new solutions to solve the looming energy crisis. To determine the heat conversion efficiency of a material, one must measure its figure of merit (ZT value). In general, a higher ZT value would mean greater efficiency of turning heat into electricity. Electrical conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient are much related to ZT value. Among various thermoelectric materials, semiconductors are the most popular materials that are constantly studied due to their better ZT values. Recently, the conducting polymer, Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), has been extensively studied because of its unique thermal and electrical properties. The band gap of P3HT is about 1.9 eV, which is in the same the band gap range of typical semiconductors. By making the P3HT into nanowires, we expects to lower the thermal conductivity of the nanowires due to the reduced dimensionality and to improve their ZT values. We successfully determined an electrical conductivity of 3.3×10^{-7} 1/ohm from single P3HT nanowires. The value of the electrical conductivity remained stable even after wires were exposed in ambient for weeks. In addition, we fabricated "T-type" devices by using PECVD, E-beam lithography, E-gun evaporation and wet-etch to measure the thermal conductivity of single P3HT nanowires. We extracted a thermal conductivity of 0.0552 (W/mK) from a single P3HT nanowire.

致謝

這兩年的碩班，是我學生時代成長蛻變最多的時光，在我生活中遇到的每個人都在我生命中留下了不可抹滅的回憶，了解到在每個階段都要努力的重要性、同儕之間的互動、如何抒發壓力、一個人去國外學會了與自己相處與學會了衝浪等等。

首先，謝謝孫建文老師，從大二專題到現在給予我十足的發展空間，感謝您所有的指導。謝謝實驗室的老柯學長，你是我在研究道路上的模範，你總是如此樂觀，在固態的日子有你總是歡樂的，感謝您一直耐心的教導我。碩二下固態好夥伴昭凱學長，謝謝你在我有困難時總是拔刀相助，祝你事業順利。接著是同一屆的夥伴們，謝謝哲瑋，你有時像小天使有時像小惡魔，你常常陪我一起發瘋，還有常常帶著不屑的表情教導我，感謝你讓我的研究所生活變得更精彩。佩儒，跟妳相處很自在，常常很懷念與你一起去日本玩遊玩的時光，第一次在神戶看到雪，第一次在一天內要講那麼多英文等等，希望以後還有機會一起出去旅遊。琬瑜妳是個活潑的女孩，總為實驗室帶來很多開心歡樂，祝妳未來順利。謝謝學弟妹們安樺、雨彤、傑文，跟妳們相處的這一年覺得很開心，祝你們實驗順利。

感謝我的朋友，我最親愛的姊妹兒，蕎感謝妳的所有支持。感謝一直陪伴在我身邊的輝輝，你的鼓勵對我很重要，有你們在我感受到無比的愛與動力。

最後，感謝我最愛的家人們爸爸媽咪老哥老妹，當我畏懼恐慌時，你們總是像我的小天使安定我的心，在我成長路上一直跑在我前面拉著我向前跑，帶我去探索世界，現在我長大了，我會一直牽著你們的手給你們的全世界。

目錄

	頁數
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	1
1.3 論文架構.....	2
第二章 文獻探討.....	3
2.1 熱電原理.....	3
2.1.1 熱電現象.....	3
2.1.2 Seebeck 效應.....	3
2.1.3 Peltier 效應.....	4
2.1.4 Thomson effect.....	5
2.1.6 ZT 優值 (figure of merit).....	6
2.1.5 熱電材料簡介.....	7
2.2 聚三己基噻吩簡介.....	9
2.2.1 聚三己基噻吩(P3HT)奈米線合成方法.....	10
2.3 實驗技術.....	15
2.3.1 微影技術—電子束微影系統(E-beam lithography).....	15
2.3.2 電漿輔助化學氣相沉積.....	17
2.3.3 金屬沉積—電子槍蒸鍍系統.....	18
2.3.4 蝕刻技術.....	19
2.4 熱導率量測之懸空微元件平台製作.....	21
2.4.1 微機電(MEMS)平台.....	21
2.4.2 T-type sensor.....	25
2.5 P3HT 薄膜與奈米線應用之文獻探討.....	26
第三章 實驗與製程.....	28
3.1 P3HT 奈米線製備.....	28

3.2P3HT 奈米線熱導率之量測實驗	29
3.2.1 電極圖形設計	30
3.2.2 製程前的基板準備	32
3.2.3 電漿輔助化學氣相沉積.....	33
3.2.4 電子阻塗佈.....	33
3.2.5 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)	33
3.2.6 濕式蝕刻(Wet-etching)	35
3.2.7 跨上奈米線.....	37
3.2.8 熱導率量測.....	40
3.2.9 量測平台架設.....	43
3.3P3HT 奈米線電導度之量測實驗	45
3.3.1 電極圖形設計	46
3.3.2 金屬電極蒸鍍的前置動作.....	47
3.3.3 奈米線放置.....	49
3.3.4 電導度量測.....	50
3.4 P3HT 奈米線基本特性之量測實驗	51
3.4.1 拉曼光譜.....	51
3.4.2 可見光紫外光分光光譜(UV-VIS)與光激發螢光量測(PL).....	51
3.4.3 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)	52
3.4.4 奈米線的穩定度測量	52
第四章 實驗結果	53
4.1 P3HT 奈米線基本特性量測實驗之結果與討論	53
4.1.1 拉曼光譜 (Raman spectrum)	53
4.1.2 UV-VIS 光譜與光激發螢光放光光譜與激發光譜量測	55
4.1.3 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)	59
4.1.4 奈米線的穩定度測量之實驗.....	60
4.2 單根奈米線熱導率量測部分(Thermal conductivity)	61
4.2.1 技術與量測結果	61

4.2.2 P3HT Film 和 Nanowire 熱導率之比較.....	63
4.3 電導的量測部分 — Film 和 nanowire(NW)比較	64
第五章 結論.....	65
5.1 實驗部分	65
5.2 未來展望	65

圖目錄

圖 二-1	Seebeck 效應示意圖	4
圖 二-2	Peltier 效應示意圖	5
圖 二-3	各種材料 ZT 值的分佈圖	8
圖 二-4	費米能階接近態密度峰值時，預期可增加 seebeck coefficient 示意圖 9	
圖 二-5	P3HT 頭對尾示意圖	10
圖 二-6	混合溶劑法原理示意圖	11
圖 二-7	利用混合溶劑法製備之 P3HT 奈米線(1.25 wt%)的 CCD 圖	12
圖 二-8	利用混合溶劑法製備之 P3HT 奈米線(1.25 wt%)的 CCD 圖	13
圖 二-9	利用晶鬚法製備之 P3HT 奈米線(未離心)表面形態的 AFM 圖 (a, c) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的高度圖 (b, d) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的相圖	14
圖 二-10	利用晶鬚法製備之 P3HT 奈米線(已離心)表面形態的 AFM 圖 (a, c) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的高度圖 (b, d) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的相圖	15
圖 二-11	國際半導體藍圖(ITRS)的微影技術開發計畫表	16
圖 二-12	Plasma 80+腔體內部加熱板圖	18
圖 二-13	ULVAC EBX-8C 儀器圖	19
圖 二-14	熱導率量測之懸空元件製作流程	22
圖 二-15	元件加熱線圈設計圖形	23
圖 二-16	製作懸空元件之 SEM 傾角圖	24
圖 二-17	熱導率量測連接儀器圖	25
圖 二-18	P3HT-Bi ₂ Te ₃ interface 的 band diagram (a) heavily doped P3HT 的奈米複合材料(b) lightly doped-P3HT 的奈米複合材料 ^[29]	27
圖 三-1	晶鬚法製備 P3HT 流程圖	29
圖 三-2	測量 P3HT 奈米線熱導率基板製作流程	30
圖 三-3	WECAS 軟體	31
圖 三-4	測量 Au nanofilm 熱導率圖形之示意圖	32
圖 三-5	測量 P3HT 奈米線熱導率圖形之示意圖	32
圖 三-6	T-type sensor SEM 圖	34
圖 三-7	T-type sensor 中間細金屬線放大圖	35
圖 三-8	BOE 蝕刻後的 α -Stepper 圖	36
圖 三-9	細金屬線的 AFM 圖(Flatten)	37
圖 三-10	細金屬線的 AFM 圖 (Section Analysis)	37
圖 三-11	Device 的 Cross section 示意圖	37
圖 三-12	加熱熔斷玻璃針部分	38
圖 三-13	電泳現象示意圖	39
圖 三-14	成功跨上奈米線的 SEM 圖	40

圖 三-15	各參數代表意義	42
圖 三-16	量測平台之構設概念與外觀圖	44
圖 三-17	微米控制台之點探平台	45
圖 三-18	熱導率量測儀器連接圖	45
圖 三-19	測量 P3HT 奈米線電導率基板製作流程.....	46
圖 三-20	設計測量電導率圖形之示意圖(原本).....	47
圖 三-21	設計測量電導率圖形之示意圖(修正).....	47
圖 三-22	電極完成(第一版的電極)	49
圖 三-23	電極完成(第二版的電極)	49
圖 三-24	滴上奈米線溶液電泳實況	50
圖 三-25	電導率量測的接法.....	50
圖 四-1	P3HT 奈米線滴置於 Si wafer 上之 Raman spectrum.....	54
圖 四-2	Silicon wafer 的 Raman spectrum.....	54
圖 四-3	溶劑 P-xylene 滴在 silicon wafer 上的 Raman spectrum.....	55
圖 四-4	P3HT 奈米線的 UV-VIS 吸收光譜	56
圖 四-5	奈米線 UV-VIS 吸收光譜與 PL 放光光譜.....	57
圖 四-6	P3HT 奈米線的激發光譜	57
圖 四-7	Film 的塗佈情形.....	58
圖 四-8	P3HT 不同型態的 UV-VIS 吸收光譜.....	59
圖表 四-9	原始 P3HT 的 XRD 量測圖	60
圖表 四-10	P3HT 奈米線的 XRD 量測圖	60
圖 四-11	P3HT 的 head to tail 結構.....	61
圖 四-12	電阻值與溫度關係圖.....	62
圖 四-13	Nanowire 的 ΔT 和 q 的關係圖	63
圖 四-14	P3HT Film 熱導率與膜厚圖 ^[44]	63

表目錄

表 二-1	混合溶劑法與晶鬚法比較.....	12
表 二-2	濕蝕刻的參數.....	20
表 二-3	乾式蝕刻具備的優點和缺點.....	20
表 二-4	MEMS 與 T-type 元件的優缺點.....	26
表 四-1	P3HT 奈米線的吸收與放光光譜.....	57
表 四-2	Film 濃度與轉速.....	58
表 四-3	六天內電阻值一覽表.....	61
表 四-4	P3HT Film 和 NW 電阻比較.....	64

第一章 緒論

1.1 前言

近年來能源問題一直延續發燒著，科學家們也盡力於尋找其他替代能源或是提升轉換效率，其中一種為熱轉電，熱是大量的能源，也是最容易散失的能源，因此近年來在技術上不斷的提升熱電材料的熱電優值(thermoelectric figure of merit, ZT)，及環保議題上溫室效應的二氧化碳減量等因素，利用熱電轉換技術，進一步得將大量廢熱回收轉換為電能，多個先進國家開始一些應用研究如煉銅廠與垃圾焚燒的餘熱、利用汽車排出的餘熱進行熱電發電，有些已於實際生活中應用。

目前提升熱電材料 ZT 值的常見方法有在半導體中摻雜不同元素以增加電導性或降低維度，此篇研究探討的是聚三己基噻吩高分子(Poly(3-hexylthiophene)，P3HT)奈米線，一維奈米結構下的材料，擁有異於大尺寸塊材的物理性質(光學、電性及一些機械物理性質)，近年來已吸引了許多科學家去探討，常應用於電子、光學、能源轉換產品設計等等。1993 年，麻省理工學院 Mildred 教授提出以低維度材料來提高 ZT 值，例如超晶格(supperlattice)、奈米線(nanowire)、量子點(quantum dots)，古典理論已不適用，量子效應已成為一個改變 Seebeck 係數、熱傳導率的重要因素，許多一維尺度下相關的研究蓬勃展開中。

1.2 研究動機

熱電領域中，半導體相較於導體與絕緣體具有較好的熱電轉換效率，因此現階段大部分的研究通常為半導體材料，例如： Sb_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等等。高分子目前鮮少為探討熱電的目標，P3HT 的能隙約為 1.9eV，介於半導體能隙地 1 至 3 eV，期許其會有類似半導體材料的好 ZT 值，P3HT 為太陽能電池常用的導電高分子，因電導率高有助於提升熱電轉換效率，而低維度也有助於熱電效率的提升，因此我選擇了導電高分子 P3HT 奈米線作為本實驗的材料。

本研究為探討 P3HT 的 ZT 值(熱電轉換效率)，量測出與 ZT 值相關的三個參數中的兩個參數電導率和熱導率，因此利用半導體製程製作出元件測量 P3HT 奈米線的電導率、熱導率。

1.3 論文架構

本論文為探討導電高分子 P3HT 奈米線的熱電轉換效率，分別設計不同的製程，以不同的元件設計來測量其中兩個參數電導率與熱導率。

第一章簡單介紹目前熱電領域發展概況與說明研究導電高分子 P3HT 奈米線熱電效率之原因。

第二章為文獻探討，將介紹實驗所有相關的原理與相關製程技術，包含熱電效應(thermoelectric effect)、太陽選擇吸收膜(solar selective absorber)、單電子槍蒸鍍機 (E-gun Evaporator)、電漿輔助化學氣相沉積系統 (PECVD)、電子束微影系統 (E-beam Lithography System)等，並且簡單介紹 T-type 製程方法與 MEMS 之優缺點。

第三章為實驗部分，將敘述 P3HT 奈米線製程、測量兩個參數的不同元件製程與量測。

第四部分為 P3HT 奈米線本身特性之探討，包含 UV-VIS spectrum(吸收光譜)、photoluminescence(螢光頻譜)與 Raman spectrum(拉曼頻譜)，實驗結果之數據分析與討論，而最後章節做為此篇論文之總結論與未來展望。

第二章 文獻探討

2.1 熱電原理

1990 年代，因為電致冷與發電，引起了一陣熱電領域旋風，開始在工業與國防產品熱電應用上如火如荼的展開中，為了求更高的效能表現與不可否認正面臨的能源危機。熱電原理將會介紹 Seebeck 效應、Peltier 效應與熱電相關參數。

2.1.1 熱電現象

熱電現象為在無外力的情況下，能將熱能轉換為電能。在 1990 年代，因為電子製冷與發電機需要有更多有效率的材料，熱電領域引起了科學家極大的興趣，電子製冷是一種小尺寸下冷卻電腦、紅外線偵測機、電子產品、光學與電子產品，對環境最友善的方法。從熱力學我們得知沒有能源可以互相 100% 完全轉換的例子，許多能源在轉換的過程中都因為熱的方式失散掉，因此如何友善利用這些不容易使用的熱能，將是熱電材料的思考重點。

熱電效應主要有三效應，將在下面一一介紹。1823 年，德國物理學家 Seebeck 發現，由兩種不同的金屬接在一起的線路上，兩端有不同的溫度造成溫度差，即會使指南針產生偏轉，而如果溫度差越大，指南針偏轉的角度也會隨之變大，此現象稱為 Seebeck 效應。而在 1934 年，法國 Peltier 發現一相對於 Seebeck 效應之現象，當電流通過兩種不同的金屬時，接點部分會吸熱或放熱，此吸收熱端可由電流方向決定，此稱為 Peltier 效應。

2.1.2 Seebeck 效應

當兩種不同的金屬結合成一迴圈，只要供給此一溫度差，兩端會生成不同的費米能階(Fermi level)，較多的電子會聚集在熱端，電子會躍遷至傳導帶，進而造成電子濃度梯度的產生，使電子往冷端擴散，此可看成內部產生一個熱電動勢(圖 2-1-1)，實驗中也證實熱電動勢與溫差成正比，方法為在金屬旁放置一個指南針，發現到指南針不

僅會因為溫度而偏轉，且偏移。當電子往冷端擴散時，會產生一電位差(ΔV)，阻止電子擴散至冷端，而這個電位差即為 Seebeck 電壓。產生的電壓和溫度差之間關係有一比值，此比值和材料的特性有關係，此特性我們稱為 Seebeck 係數(S)。定義為 Seebeck 熱電動勢為在迴路跑一圈的積分：

$$\varepsilon_{ab} = \int_{T+\Delta T}^T (S_a - S_b) dT \quad (1)$$

$$\text{Seebeck coefficient } S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

其中 S_a 與 S_b 為材料 a 與 b 的 Seebeck 係數，代表當一物體均勻受熱，測量的兩點若有 1°C 的溫度差，所產生的電位差即為熱電動勢，Seebeck 係數代表材料熱能轉換成電能的能力，因此是判斷熱電效率中的一個重要指標。金屬的 Seebeck 係數通常很低，約幾個 μVK^{-1} ，半導體的 Seebeck 係數通常較大，約為幾百 μVK^{-1} 。 S 大於零則為 P-type 材料， S 小於零則為 N-type 材料，在發現某些半導體材料的熱電效應後，其實實用價值才獲得重視，主要利用 P 型半導體與 N 型半導體串聯成熱電發電元件，經由 Seebeck 效應，溫度差而產生電流，1997 年美國旅行家無人太空船升空，其中部分電能就是利用放射性熱電產生器(radioisotope thermoelectric generators)產生^[1]。

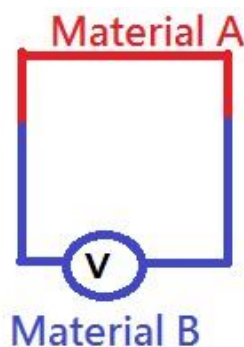


圖 二-1 Seebeck 效應示意圖

2.1.3 Peltier 效應

在發現 Seebeck 幾年後，Peltier 發現一個相關的效應，如果一個電流穿過兩個不同物質的交接處，接點會受電流方向的影響，選擇吸熱或放熱(圖 2-1-2)。此 Peltier 效應是因為不同材料有不同的費米能階(Fermi energy)，而形成一個接觸電位(contact

potential)。當電荷載子通過介面時，若從低電位躍遷至高電位時需要吸收能，反之則會放出能量，在能量轉換之間產生了吸熱或放熱的現象。

Peltier 效應和 Seebeck 效應互相關係著，Peltier 效應可以定義出 Peltier 係數， π :

$$\pi = ST \quad (3)$$

S 為 Seebeck 係數。而在兩物體接合處的被吸收或釋放熱量速率(Q_p)，可被定義為:

$$Q_p = SIT \quad (4)$$

I 為通過接合處的電流， T 為絕對溫度^[1]。

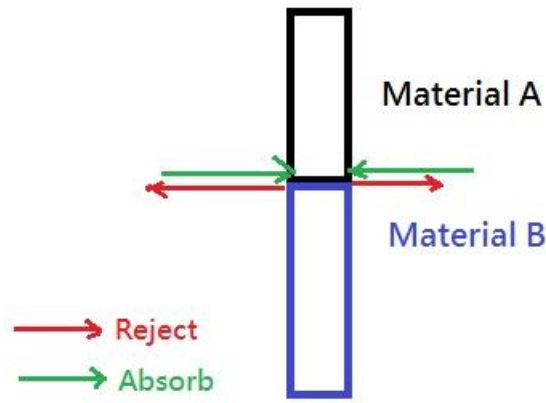


圖 二-2 Peltier 效應示意圖

2.1.4 Thomson effect

1851 年英國科學家 Thomson 由 Seebeck 與 Peltier 係數之間推測出第三個熱電效應。當材料在兩端具有溫差與外加電流的情況下，此材料兩端會產生加熱或冷卻的現象。Thomson 係數定義為每單位溫度梯度與單位電流，在單一導體內的熱量改變量。

$$\tau = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{I} \frac{\frac{dQ}{dx}}{\frac{dT}{dx}} \quad (4)$$

其中 τ 為 Thomson 係數， $\frac{dQ}{dx}$ 為每單位的熱變化量、 $\frac{dT}{dx}$ 為每單位溫度梯度和 I 為流經材料的電流。

Seebeck effect、Peltier effect 與 Thomson effect 這三個熱電效應，可利用熱力學理論推導出 Kelvin relations^[2]，關係如下所示，

$$\pi_{ab} = S_{ab}T \quad (5)$$

$$\tau_{ab} = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (6)$$

其中 T 為絕對溫度、 π 為 Peltier 係數、 τ 為 Thomson 係數和 S 為 Seebeck coefficient。

2.1.6 ZT 優值 (figure of merit)

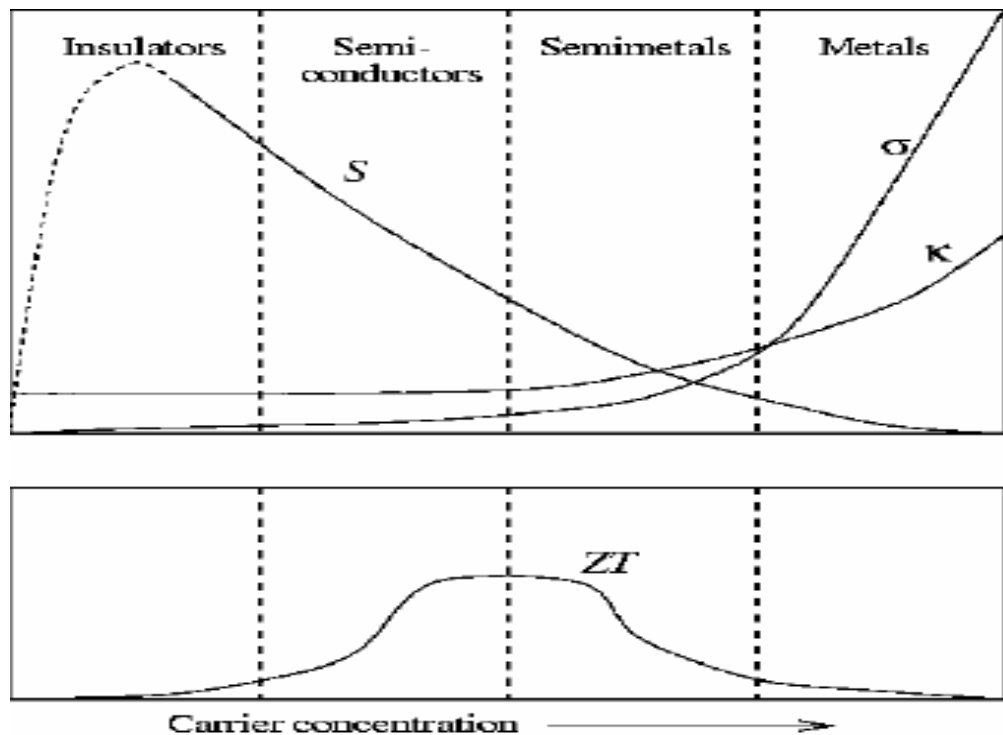
1911 年 Altenkirch 提出熱電材料最重要的量尺去對材料評比熱電轉換效率，此量尺稱為熱電優質(The figure of merit)，亦稱為 ZT 值，公式如下，

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} = \frac{S^2 T}{\rho k} \quad (7)$$

S 為 Seebeck 係數， σ 為電導率， ρ 為電阻率，k 為熱導 $k = k_L + k_E$ 率(晶格震動與電子傳遞所造成的熱導)， $\alpha^2 \sigma T$ 被定義為功率因子(power factor)，通常和半導體材料載子濃度有關聯，在確切的載子濃度下，載子的 mobility 如果越高，會致電導率越高，ZT 值越高。兩個熱電偶合的材料包含 n-type 與 p-type，忽略一些會影響到 device 效能的熱(如接觸熱與輻射熱)，整個熱電的效率可以用下列式子表示^[3]，

$$\eta_{TE} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + (ZT)_M} - 1}{\sqrt{1 + (ZT)_M} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (8)$$

T_H 為熱端的溫度、 T_C 冷端的溫度(K)、 $(ZT)_M$ 為在這段溫度此材料的 ZT 平均數，可從上式得知假設材料的 ZT 值接近無限大，效率 η 會等於 $\frac{T_H - T_C}{T_H}$ ，正比於 $(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}}$ ，剛好是卡諾熱機的理论效率最大值^[4]。



2.1.5 熱電材料簡介

熱電直到近代才開始發展之原因為早期的材料都使用金屬材料，金屬材料雖然有好的電導率，但是電子通過率高，也會造成熱導率上升，由 ZT 公式可得知金屬的 ZT 值不會多高；而假設我們使用非金屬當作熱電材料，雖然其具有低的熱導率，但非金屬電導率差，半導體材料相較之下具有較高 ZT 值(如圖二-3)，所以熱電材料直到近代半導體產業蓬勃後才開始發展，半導體常用為熱電的應用^[2]。

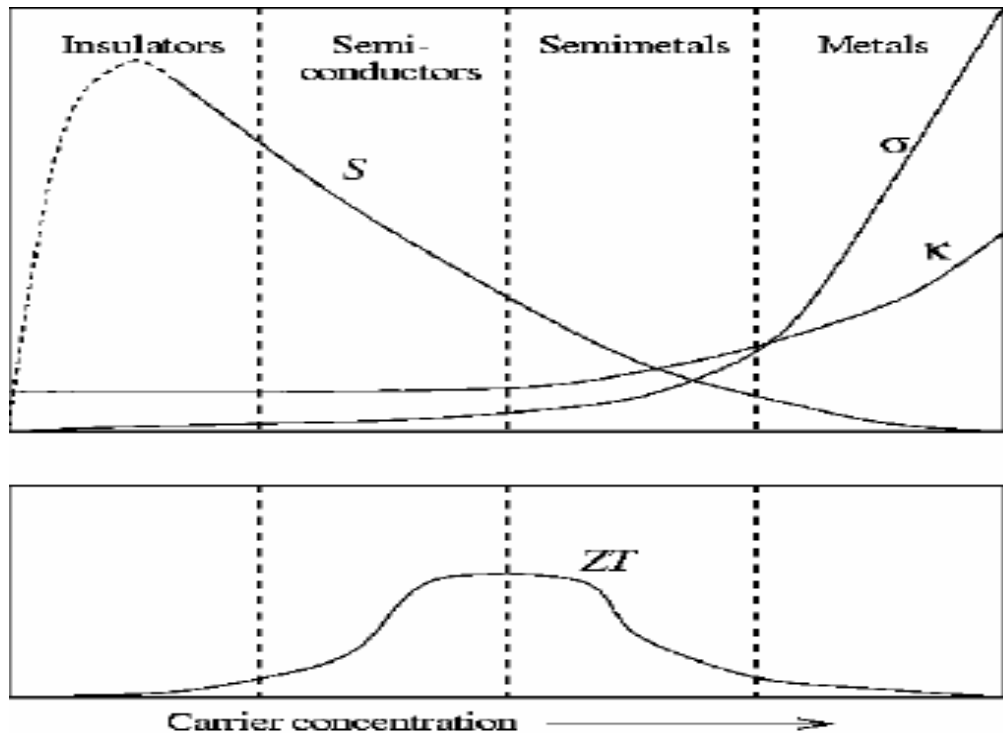


圖 二-3 各種材料 ZT 值的分佈圖

常見的提升 ZT 值的方法有二，降低 κ 值或是改善 power factor，下列將一一敘述之。第一類為降低熱導，但不影響其電性特性之方法，可以防止逆向回流的熱能從冷端到熱端，也因為奈米材料具有尺寸效應，常會有與塊材不同的表現，Volz 和 Chen 曾以分子動力學模擬軟體指出矽奈米線的熱導會低於塊材兩個次方的表現^{[6][7]}，而 Li et al 透過實驗也證實了矽奈米線的熱導有顯著的降低^[8]。熱導的降低，有兩個因素，其一是因為低頻率聲子其波長遠大於奈米線長度，無法通過奈米線材，這些部分消失的傳遞，使得熱導明顯下降。其二是因為大的邊界散射(boundary scattering)、體表面積比、類一維(quasi-1D)結構會有其影響所造成。

透過改善熱電動力(power factor)改變 ZT 值，一般而言分為三部分，第一部分為提高電導率(electrical conductivity)，通常奈米結構的遷移率(mobility)會受晶界的影響(grain boundaries)影響，如能減小其負面的效果，就能改善 power factor。第二部分是提升 seebeck coefficient，藉由聲子拖曳效應(phonon drag effect)或能量篩濾(energy filtering)，聲子拖曳效應是聲子與電子間的碰撞作用，使聲子動能轉移到電子，而增加 seebeck coefficient^[9]實驗上發現矽奈米線，在聲子效應下於溫度 200K 時有最大的 Seebeck

coefficient，並且 ZT 值達到 1.0，第三部分是運用雜質的能量位置，在大部分摻雜之半導體裡，雜質原子會在能隙中產生其雜質能階態。當能階態之電子或電洞接近傳導帶或價電帶時，其會受熱激發(thermally activated)傳導至傳導帶與價電帶，因此在能態密度上(density of states)產生一峰值。當費米能階(Fermi level)接近能態密度峰值時，將預期增加 seebeck coefficient，如圖二-4。

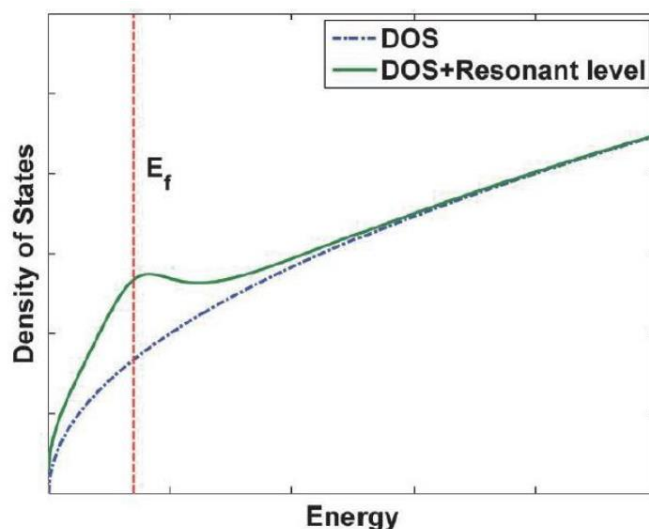


圖 二-4 費米能階接近能態密度峰值時，預期可增加 seebeck coefficient 示意圖

2.2 聚三己基噻吩簡介

1980 年代，早已合成出聚噻吩^[10]，Yamamoto 教授於西元 1980 年發表以化學方法合成聚噻吩高分子^{[11][12][13]}，雖然具有良好的熱穩定性且在大氣下不易裂解的特性，卻因為其分子結構使得噻吩高分子不溶於有機溶劑^差，導致其加工不易，降低了應用性。直到 Elsenbaumer 教授於西元 1986 年發表將長鏈烷基接在噻吩的 β 位上，合成聚三烷基噻吩(poly(3-alkylthiophene)，P3AT)，因為引入烷基，這樣不只能保留原本的導電性，且對於有機溶液的溶解度有很大的改善，但也降低了原本的結晶性。最大的優點為可以經由合成技巧來改變取代基，聚三烷基噻吩的側鏈使用不同碳數的烷基取代，可使得聚三烷基噻吩在結晶度、光學，與電學等物理性質有所不同，因而大大的提升了聚三烷基噻吩的應用性。其中有又以又以聚三己基噻吩(Poly(3-hexylthiophene)，P3HT)於有機溶劑中具有良好溶解度，也能保有聚噻吩良好的結晶性與光電特性，且已

有商業化的大量製備與流通，因此最常被研究與應用於非線性光學元件、有機發光二極體、太陽能電池與有機場效電晶體。

對於聚三己基噻吩而言，立體規則性(regioregularity, RR)是一項極為重要的參數，而立體規則性主要由聚三己基噻吩的構型(configuration)決定，以下簡介構型與立體規則性的關係^[14]。聚三己基噻吩在合成時，會因三號位置上烷基鏈的位置有著相對關係，產生了不同的構型，分別為：頭對尾(head-to-tail)、頭對頭(head-to-head) 與尾對尾(tail-to-tail)。以下分別介紹之，頭對尾結構是在聚三己基噻吩主鏈上五圓環三號位置的烷基皆具有相同的方向性，此結構的分子間的立體障礙小、分子鏈排列整齊度，使的穩定性高，本實驗所使用的 P3HT 為頭對尾，如圖二-5。頭對頭與尾對尾構型則較不整齊，在相鄰兩個五環三號位置的烷基具有不同的方向性，此結構會造成分子間的立體障礙變大，排列整齊度下降，結晶度下降，穩定性降低。

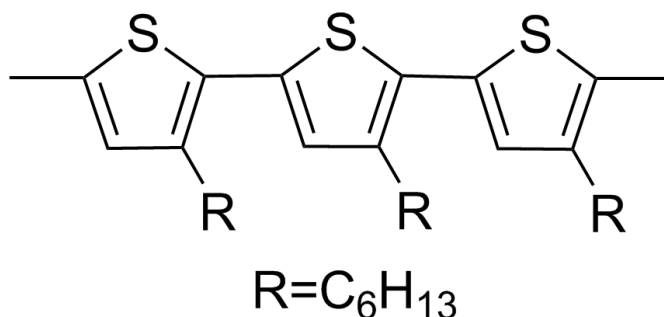


圖 二-5 P3HT 頭對尾示意圖

2.2.1 聚三己基噻吩(P3HT)奈米線合成方法

因物質在一維尺度下會與大維度的物質擁有迥然不同的性質，通常一維尺度下擁有更好的熱電效應，因此我們此次選用自組裝的高分子奈米線。由於可控制奈米線的尺寸，一維的奈米線具有很大的長寬比，因此這些奈米線的寬度與激子的擴散長度相當，且電子予體與受體之間的介面面積相當大，電池元件的效率會因此提升。目前最常使用的方法為以下兩種，混合溶劑法(mix-solvent method)與晶鬚法(whisker method)，其中此實驗是使用晶鬚法合成奈米線，以下將分別介紹原理。

混合溶劑法主要概念類似「再沉澱」，良好溶劑(good solvent)將高分子完全溶解後，緩慢滴入不良溶劑(bad solvent)，利用不良溶劑與高分子間的不相容，使的高分子被侷限在特定位置，而發生自組裝現象，產生奈米線等奈米結構，如圖二-6。2003 年 Kiriy 等科學家使用氯仿為良好溶劑與正己烷為不良溶劑，成功製備出聚三己基噻吩奈米線^[15]。

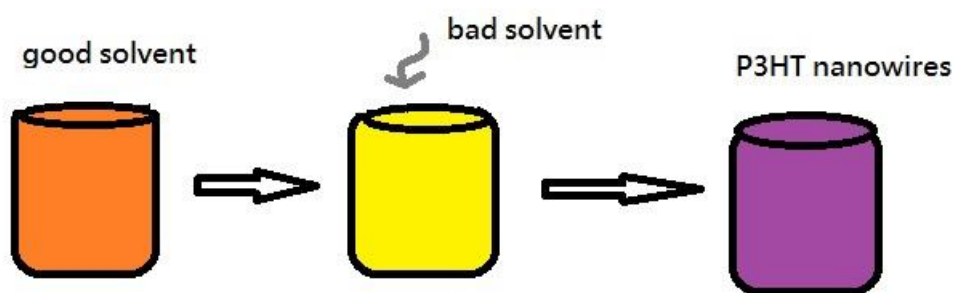


圖 二-6 混合溶劑法原理示意圖

簡單來說，晶鬚法就類似再結晶的概念，利用溫度升降，改變高分子溶於臨界溶劑(marginal solvent)的溶解度。臨界溶劑本身對於高分子的溶解度不高，接著升溫使溶解度上升，高分子因而溶入臨界溶劑中。接著降低溫度，溶解度也因此下降，高分子因與臨界溶劑不相容，導致高分子鏈被侷限在特定的位置，產生分子自組裝的現象，製備出奈米線。

關於 P3HT 奈米線，1993 年由 Ihn 等科學家使用晶鬚法，以環己酮(cyclohexanone)當作臨界溶劑成功製備出 P3HT 奈米線^[16]。接著 Oosterbaan 等人對於晶鬚法有更多進一步的研究，測試了不同側鏈烷鏈碳數聚三烷基噻吩使用晶鬚法所需溶解溫度與臨界溶劑，並成功製備出聚三烷基噻吩的奈米線^[17]。Berson 等人更發現可提升 P3HT 穩定性之製備方法，以對二甲苯(P-xylene)作為臨界溶劑，加熱至 80°C，製備出 P3HT 奈米線，可於溶液狀態下存放幾個星期^[18]。因此我們可得知有數種因素影響是否可成功製備奈米線與奈米線的結晶性等特性，包含臨界溶劑的種類、高分子溶液的濃度、反應溫度與自組裝時間等等。綜合上述混合溶劑法與晶鬚法的介紹，下表整理出兩者的比較^[19]。

表 二-1 混合溶劑法與晶鬚法比較

	混合溶劑法	晶鬚法
原理	類似再沉澱	類似再結晶
優點	花費時間較少、容易控制分子構型	製備方法簡單
缺點	考量各溶劑於元件各層的相容性	花費時間較長、較無法控制分子構型

我們所使用的 P3HT 奈米線是由晶鬚法所製備而成的，以下將敘述由混合溶劑法與晶鬚法所製備 P3HT 奈米線型態之差別。

以混合溶劑所製備的 P3HT 奈米線，若是以濃度 1.25wt% 所製備的，P3HT 會偏向形成薄膜(如圖二-7)，而薄膜上另有大顆粒(黑色部分)，這是因為混合溶劑法的原理類似再沉澱，故薄膜上的大顆粒推測為 P3HT 的沉澱。



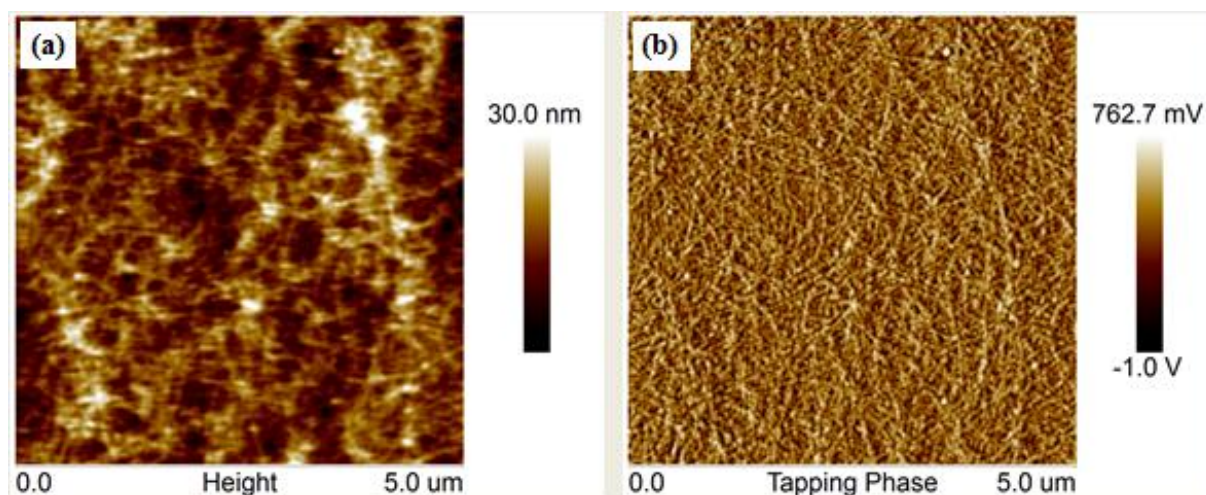
圖 二-7 利用混合溶劑法製備之 P3HT 奈米線(1.25 wt%)的 CCD 圖

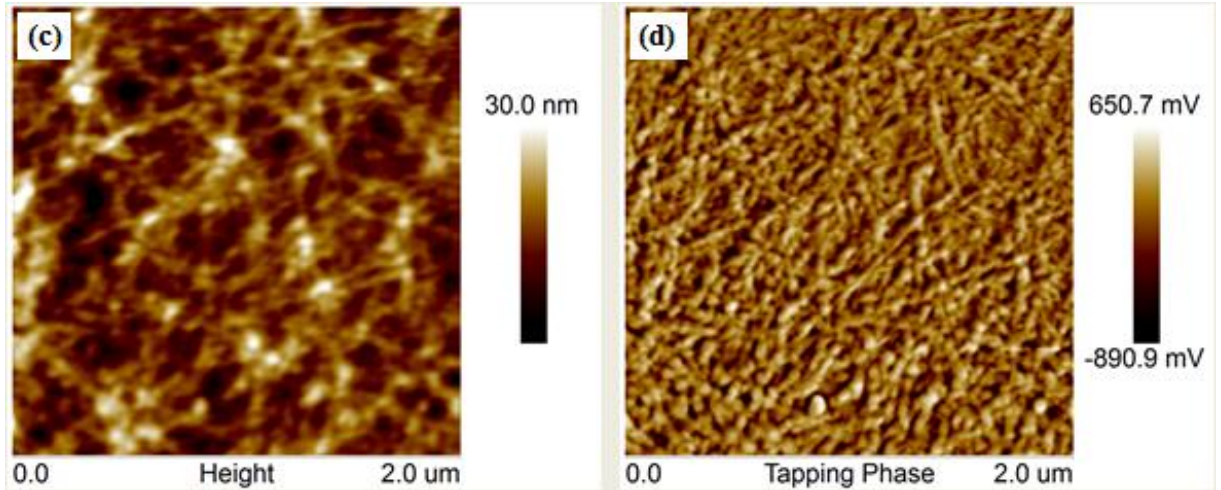
圖二-8 是以濃度 2.5 wt% 的混和溶劑法製備 P3HT 奈米線的 CCD 圖，和圖二-7 比較發現以濃度 2.5wt% 配置的比 1.25wt% 的樣品沉澱還嚴重，而這是因為隨著濃度上升，不良溶劑的含量也增加，產生了更多的沉澱，此現象也符合了這些大顆粒是 P3HT 沉澱的推測。



圖 二-8 利用混合溶劑法製備之 P3HT 奈米線(1.25 wt%)的 CCD 圖

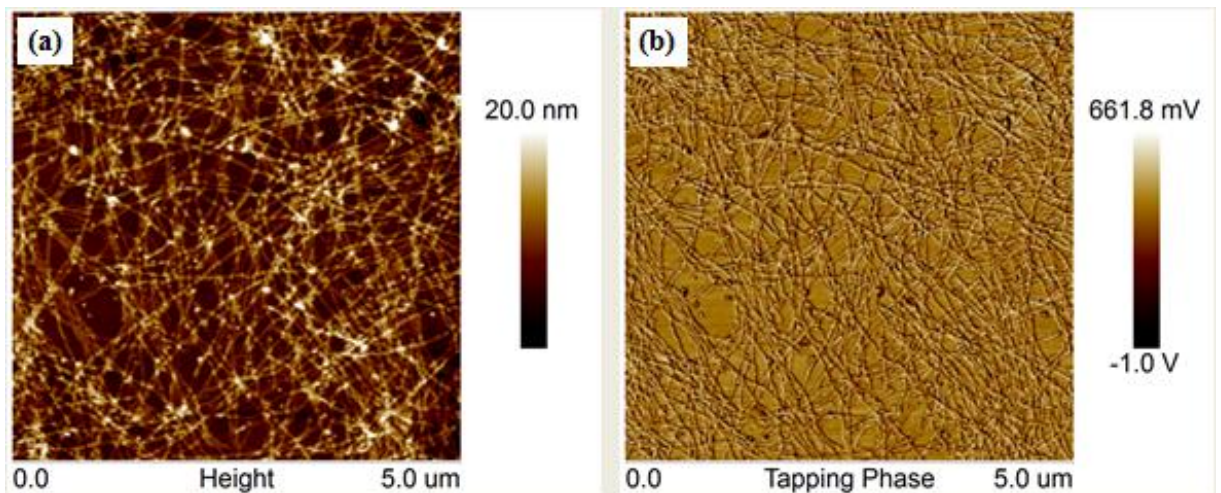
圖二-9 使用晶鬚法所製備 P3HT 奈米線的 AFM 圖，由圖(a)大範圍和圖(c)小範圍的高度圖，可看到數量 P3HT 奈米線散佈各處且層層堆疊。除了奈米線交會處的隆起，還有非奈米線部分的 P3HT 包覆 P3HT 奈米線或是埋入 P3HT 奈米線間的空隙，以至於高度圖上沒辦法清楚的看到奈米線的形貌。圖(b)和圖(d)一樣可以看到 P3HT 奈米線散佈各處且高低錯落，圖(d)放大倍率來看，可發現各奈米線交會所形成的隆起部分與單獨的 P3HT 奈米線相比較為模糊，故推測非奈米線部分之 P3HT 傾向於包覆住 P3HT 奈米線。因此我們可以得知利用晶鬚法可成功製備 P3HT 奈米線，但仍有不少的 P3HT 在自組裝的過程中，無法順利形成奈米線，因而留下非奈米線部分之 P3HT。





圖二-9 利用晶鬚法製備之 P3HT 奈米線(未離心)表面形態的 AFM 圖 (a, c) 大小 $5 \mu\text{m}^2$ 與 $2 \mu\text{m}^2$ 的高度圖 (b, d) 大小 $5 \mu\text{m}^2$ 與 $2 \mu\text{m}^2$ 的相圖

圖二-10 為晶鬚法製備 P3HT 奈米線後經高速離心的 AFM 圖，圖(a)大範圍和圖(c)小範圍的高度圖，在圖中可發現不一樣的是線與線交會點的對比有較亮的小白點，這代表了奈米線與線間的交會點高度較單一根 P3HT 奈米線高，這是因為 P3HT 奈米線交疊再一起，在交會處會有較高的高度。圖(c)中更可發現個奈米線交會所形成的隆起節點高度約為 P3HT 奈米線堆疊根數之倍數。證明了利用晶鬚法所製備出的 P3HT 奈米線根根分明且大小均一。



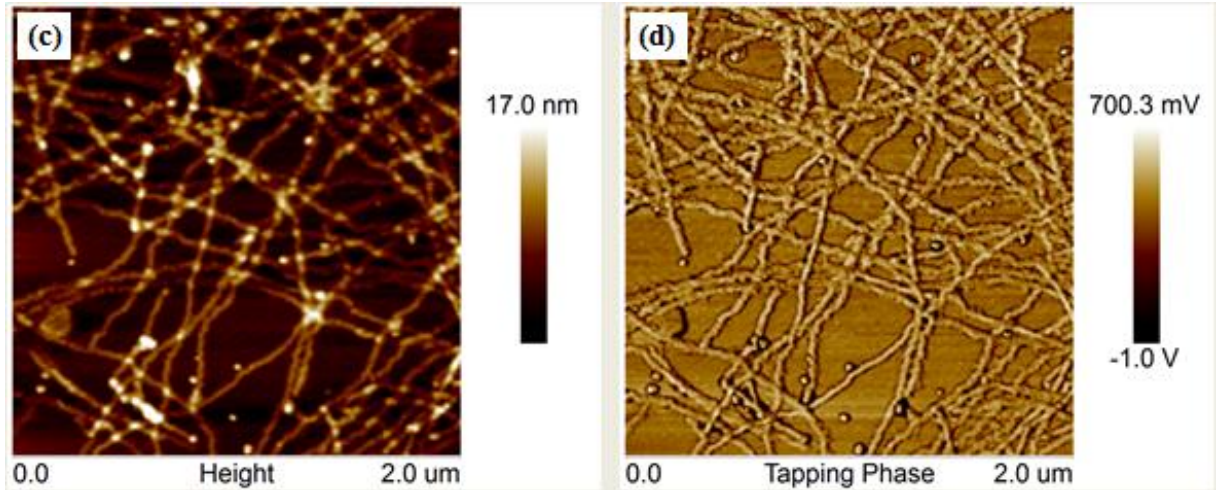


圖 二-10 利用晶鬚法製備之 P3HT 奈米線(已離心)表面形態的 AFM 圖

(a, c) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的高度圖 (b, d) 大小 $5\ \mu\text{m}^2$ 與 $2\ \mu\text{m}^2$ 的相圖

而使用混合溶劑法製備之 P3HT 奈米線也含有非奈米線之 P3HT，雖然可以使用離心等方法將他們分離，但離心用的溶劑需要特別配置，且條件不一定每次都相同，再者離心過後的固體含有大量的 P3HT 沉澱物非 P3HT 奈米線，此會影響研究型態的判斷。故本實驗的材料是以晶鬚法製備，並搭配高速離心處理為主。

2.3 實驗技術

實驗技術的部分包含電子束微影、電漿輔助化學氣相沉積、電子槍蒸鍍系統與蝕刻技術，將一一敘述之。

2.3.1 微影技術—電子束微影系統(E-beam lithography)

在積體電路製程中，微影技術扮演著重要的角色，就如蓋房子中的設計師，必須確認準確度與精密度。從 6 吋晶圓、8 吋晶圓到 12 吋晶圓，科學家們致力在有限大小的晶圓上容納更多的圖案，不僅可以提高元件密度，更能提升產值。目前半導體業將線寬越做越小，從 436nm(G-line)、365nm(I-line)、248nm(KrF)、193nmDUV(ArF)到 157nmVUV(F₂)，現在已經發展 126nm(Ar₂)^[20]，但任何光源都存在它的極限，因此對於尺寸更小的圖案，必須尋求其他的曝光光源，例如極紫外光(EUV)、電子束微影(E-beam)與奈米壓印(nanoimprint)等技術，微影技術的趨勢與成本將會牽動整個半導體產

業的走向，目前台積電量產的為 23nm 製程，圖二-11 為國際半導體藍圖(ITRS)的微影技術開發計畫表^[21]。

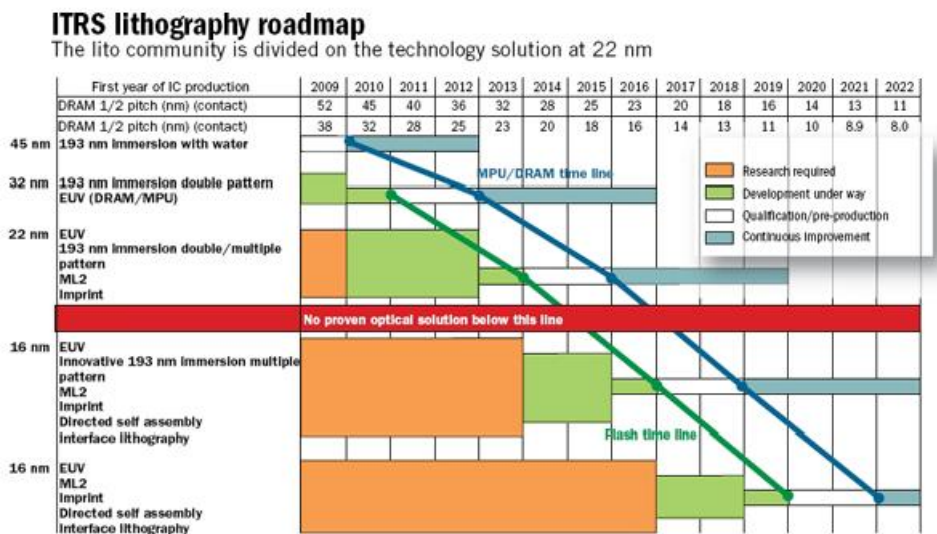


圖 二-11 國際半導體藍圖(ITRS)的微影技術開發計畫表

目前的微影系統中，仍是以光學微影設備為主流，主要由於其產能大、成本低與速度快。根據 Rayleigh criteria，光學系統能區分出的最小寬度稱為解析度(resolution)，與光源波長(λ)成正比，也與數值孔徑(NA)成反比，

$$R \propto \frac{\lambda}{NA} \quad (9)$$

由公式(3)可得知，我們可以越短的波長和較大的數值孔徑來增加解析度，而其中較常的方式是選擇較小的波長的曝光光源，而根據 Rayleigh criteria 的另一個關係式，

$$DOF \propto \frac{\lambda}{(NA)^2} \quad (10)$$

如果使用波長較短的光源，或者 NA 較大的透鏡都會使的聚焦深度(depth of focus, DOF)變小，但 DOF 越大，卻越適合量產，因此在選擇光源以及透鏡中，維持小線寬以及好的產量，也是半導體製程中的一個挑戰^[22]。

接下來要介紹電子束微影，一種以電子束當曝光光線的技術，電子束微影擁有更好的解析度，但無法量產與成本較高，通常只偏重在學界的研發與製程上，無法達成在業界要求的產能。根據 de Broglie 的物質波公式， $\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2qmV)^{1/2}} = \frac{1.22}{V^{1/2}} \text{ (nm)}$ ，因

此若使用電子束當作光源的話，當電子加速電壓 10kv 時，其物質波波長只有 0.012nm，其高解析度將不是傳統光學系統可比擬的。

2.3.2 電漿輔助化學氣相沉積

化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)，是藉由氣體混合物之化學反應於反應器(Chamber)裡，在晶圓表面上沉積一層薄膜的製程。CVD 的核心為以下三點，第一包含化學作用，經由化學作用或熱分解，第二為 CVD 製程的反應物必須是氣相，第三為薄膜材料源由外加氣體所供給，必須提供能量，因此大部分反應時伴隨著熱、RF、電漿，或者紫外光等。

電漿增強 CVD(plasma-enhanced CVD, PECVD)利用電漿能量以產生並維持 CVD 反應。PECVD 是由 LPCVD 發展起的，這兩種 CVD 系統的壓力相當，而最主要的差異是 PECVD 有較低的沉積溫度。關於 SiO₂ 的 PECVD，藉由矽甲烷(SiH₄)和氮化氧(N₂O)反應而成，溫度可控制在 100°C、200°C 或 300°C，溫度越高薄膜的品質會越好，SiH₄ 和 O₂ 之電漿混合氣體並不常使用，是因為氧氣在氣相中反應快速，使的薄膜品質變差。矽甲烷和氮氧化合物反應形成 SiO₂ 如下^[23]:



本次實驗使用的是交通大學奈米科技中心的 Plasma 80+ (圖二-12)，此系統與電漿蝕刻系統相似，在一個具有平行板的 chamber 內部，以 RF 感應並釋放電子，作為沉積用的氣體中的電漿場，自由電子的絕對溫度比平均氣體溫度高一到兩個級次，這些高能電子撞擊反應物氣體分子，使之激發並解離，產生反應性高的自由基團，加快了化學反應，而降低反應所需的溫度，以達到調降製程溫度的目的。

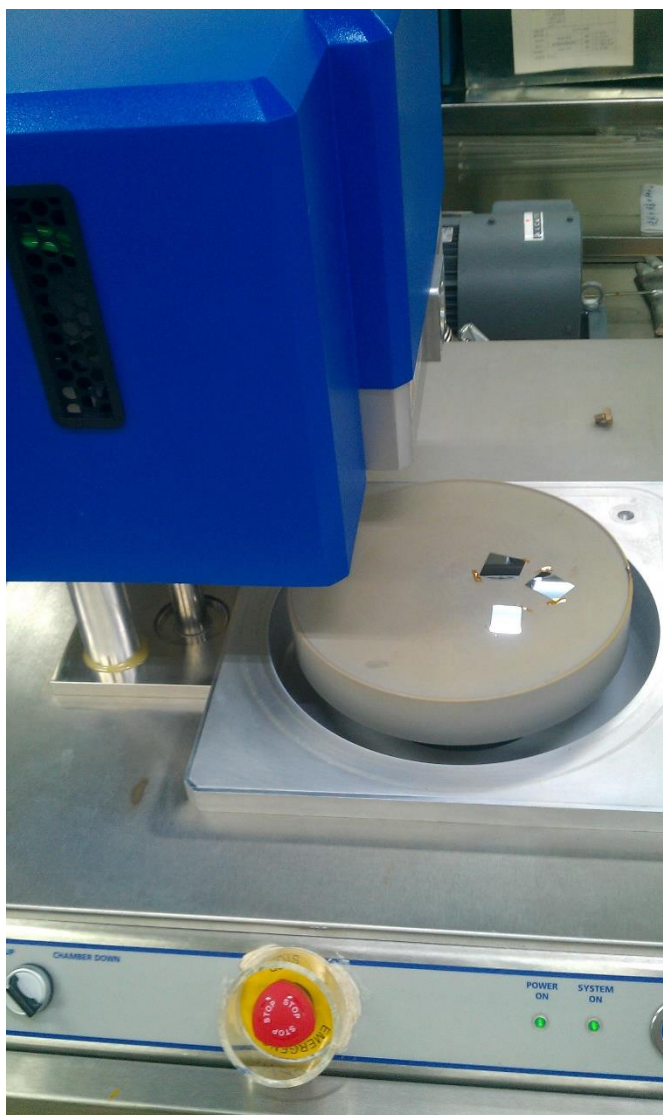


圖 二-12 Plasma 80+腔體內部加熱板圖

2.3.3 金屬沉積—電子槍蒸鍍系統

金屬沉積的方法隨著時代不同而改變，至 1970 年代開始主要的方法為真空蒸鍍，直到後來為了能夠沉積更多種金屬和金屬，及有較佳的階梯覆蓋率(step coverage)，濺鍍(sputter)成為標準的沉積方法;也有一些為了熔難熔金屬，化學氣相沉積也成為半導體廠使用之方法。真空蒸鍍簡單來說，將金屬加熱至液態使原子或分子蒸發至環境中，便可進行沉積。而真空系統中將金屬蒸發主要有下列幾種方法，熱阻絲蒸鍍方法與電子槍蒸鍍系統等等。熱阻絲蒸鍍方法簡而言之為加熱蒸鍍載具，使直流電流經過坩鍋後，藉著坩鍋因電阻效應所產生的熱，將坩鍋內的蒸鍍源加熱至液態，此時原料便可

以蒸發製腔體中，而蒸鍍至晶圓上，但是此方法會因為其溫度會沿著熱阻絲變化，而不易控制，使得熱阻絲內的雜質污染物也會隨之蒸鍍到晶圓上。因此為了有效的良好控制與降低污染的可能性，我選擇另外一個蒸鍍方法電子槍蒸鍍系統(E-Gun)，其系統為一水冷坩鍋，將蒸鍍源至於坩鍋中央，而坩鍋下方則有一高溫的電熱絲，當電流通過此電熱絲，會使之放出電子，再經由磁場控制，使電子旋轉後撞及在蒸鍍源上，高能電子槍會使金屬液化而蒸發，即蒸鍍至上方的晶圓，水冷卻系統避免坩鍋也跟著蒸發使污染物滲入，因此蒸鍍品質較好於熱阻絲方法。本實驗是使用交通大學奈米中心的 ULVAC EBX-8C 的機台，如圖二-13。



圖 二-13 ULVAC EBX-8C 儀器圖

2.3.4 蝕刻技術

在航空、機械、化學工業中，蝕刻技術廣泛地被使用於減輕重量，儀器鑲板、名牌及傳統加工法難以加工之薄形工件等之加工。在半導體製程中，蝕刻更是不可或缺

的技術。蝕刻技術，是將材料使用化學反應或物理撞擊作用而移除的技術，廣泛定義為將材質整面均勻移除及圖案選擇性部分去除的技術，可分為濕式蝕刻(Wet Etching)與乾式蝕刻(Drying Etching)兩類。在濕式蝕刻中是使用化學溶液，發生化學反應而達到蝕刻的目的，而蝕刻通常為電漿蝕刻(plasma etching)，可能是電漿中離子撞擊晶片表面的物理作用，或是電漿中活性自由基(radical)與晶片表面原子間的化學反應，甚至也可能是兩者的複合作用^[23]。

濕式蝕刻是最簡單的蝕刻，產量高、高選擇性與儀器成本低，只要有一個容器與液體，就可以與要蝕刻掉的物質反應。但是其複雜的部分為，一是必須控制各種基本的濕蝕刻參數如下表二-2^[23]，藉由調配與選取適當的化學溶液，得到所需的蝕刻速率、待蝕刻材料與光阻及下層材質良好的蝕刻選擇比，利用特定的化學溶液將待蝕刻薄膜未被光阻覆蓋的部分分解，並轉成可溶於此溶液的化合物加以排除，而達到蝕刻的目的；二為不能處理小於 $3\mu\text{m}$ 的圖案；三為等向性蝕刻輪廓，等向性蝕刻代表一個材料在不同方向有不同蝕刻速率，氫氧化鉀(KOH)在(100)(110)(111)方向的蝕刻速率比為100:16:1，因此蝕刻後呈現的圖形為金字塔型，而不是一般的洞狀。

表 二-2 濕蝕刻的參數

參數	解釋
濃度	溶液的濃度(如用於蝕刻氧化物之 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ 的比例)，浸泡時濃度易改變，因此難以控制
時間	晶圓浸沒在濕式化學溶液的時間
溫度	濕式化學溶液的溫度
老化	溶液的老化
作業次數	經過一定作業次數之後，必須更換溶液並確保溶液品質

乾式蝕刻為一般半導體廠圖像蝕刻所使用的方法，其目的在於能將光罩的影像高完整性地再生於晶圓表面，下表二-3 為乾式蝕刻和濕式蝕刻比較之優缺點^[22]。

表 二-3 乾式蝕刻具備的優點和缺點

優點	缺點
1. 易控制 CD(深寬比) 2. 較無光阻剝離和附著性問題 3. 較低的化學使用與善後處理 4. 蝕刻輪廓係為一具可對側壁輪廓優良控制的異向性	1. 對底層的低選擇性 2. 元件遭受電漿損壞的風險 3. 設備花費大

2.4 熱導率量測之懸空微元件平台製作

熱導率的量測技巧，在塊材上多牽涉到使其材料兩端產生溫度梯度，藉由熱電偶能精準的顯示，調控兩邊之狀態(Drabble and Goldsmid, 1961)。待測之樣品可同時放入一已知熱導率之標準試片之間，其熱導率即可推估出數值。Mirmira 和 Fletcher(1998)曾開發出各種量測技術量取薄膜的熱導率，在薄膜埋入薄金屬線產生的焦耳熱(Joule heating)或雷射(laser)而產生一溫度梯度，電阻上的變化來得知其點位置的溫度，而製作薄膜式的溫度計(resistance thermometer)。

因為傳統的量測塊材和膜的方法已不適用於小尺度材料的研究，近日有許多量測奈米管(nanotube)、奈米線(nanowire)的熱導物理分析率續被開發，接下來將介紹目前的懸空微機電平台 (MEMS, Micro Electro-Mechanical Systems) 製程與 T-type sensor 製程。

2.4.1 微機電(MEMS)平台

微機電系統(Microelectromechanical systems, 簡稱 MEMS)，是目前世界各國公認最具有前瞻性的研究領域。MEMS 是將微電子技術與機械工程融合的一種工業技術，操作範圍在微米尺度下，如在奈米尺度下的技術則稱為奈電機系統。主要是利用成熟的半導體製作為基礎，透過各種材料及各領域技術應用，將具有電子和機械功能的各式元件或系統進行整合，並使其大幅微小化之科技。目前已成功商品化的產品有壓力感測器、微麥克風、噴墨晶片及其他重要光通訊與射頻元件等，MEMS 也有在針對新興能

源、生物晶片、微顯示器、記憶體的研究^[24]。

微元件設計結構上，則是參考有經驗製程的研究團隊^{[25][26]}與同實驗室的柯廷育學長的博士論文實驗^[27]，元件主要是將兩個量測平台由五個懸臂支撐懸浮著，量測平台之設計為 $24\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 、大小厚度 400nm 的低應力(low stress silicon nitride)氮化矽薄膜 (SiN_x)，而懸浮的五個支撐臂長度約為 $300\mu\text{m}$ 。之後在氮化矽薄膜上蒸鍍鉻(Cr)厚度 5nm 與金(Au)厚度 45nm 之電阻式熱溫度計(resistance thermometer)，作為溫度量測的目的。

製程簡述主要有六個步驟如下圖二-14，低壓化學氣像沉積系統(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)、電子束微影技術(E-beam Lithography System, ELS-7500EX)、DUV、高密度活性離子蝕刻系統(HDP-RIE)、等向性濕式蝕刻(Wet etch)與鋁線打線(Wire bonding)，以下將詳細敘述之。

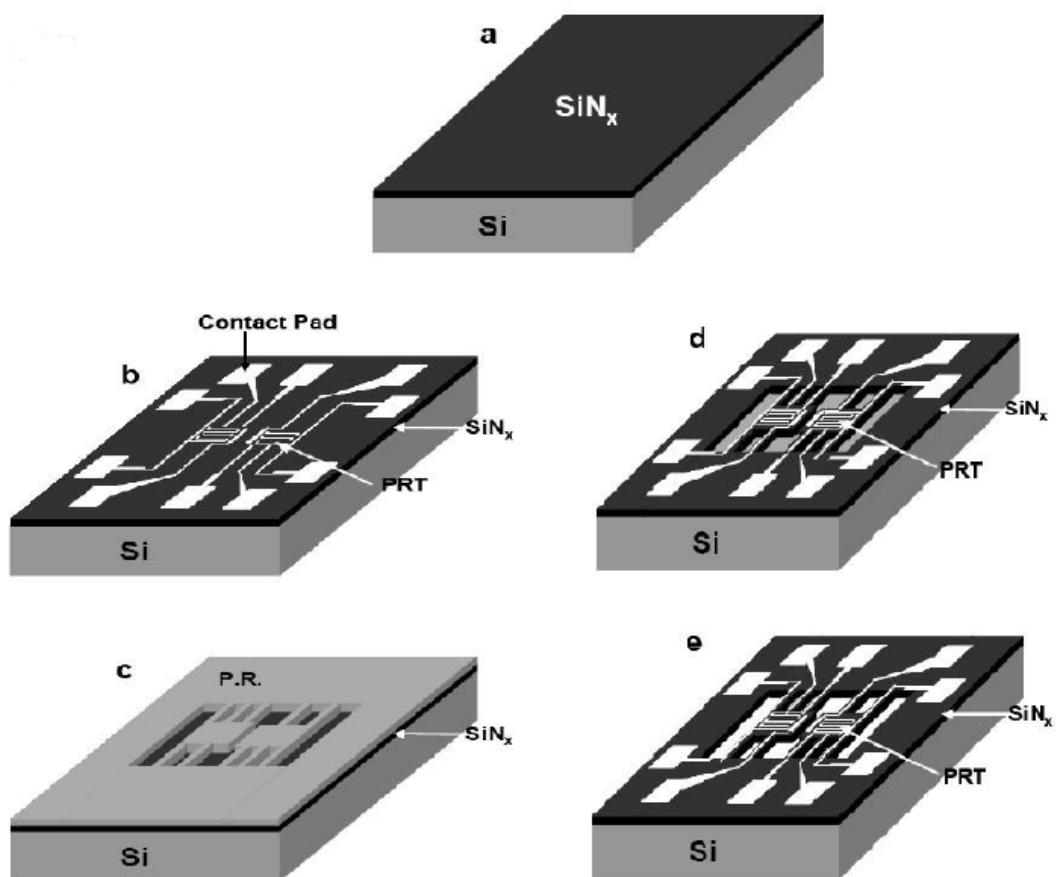


圖 二-14 熱導率量測之懸空元件製作流程

使四吋晶圓於 LPCVD 長 400nm 厚的墨綠色氮化矽薄膜，以 E-beam 電子束微影系統設計小線寬需求 500nm 的加熱線圈圖形(如圖二-15)，

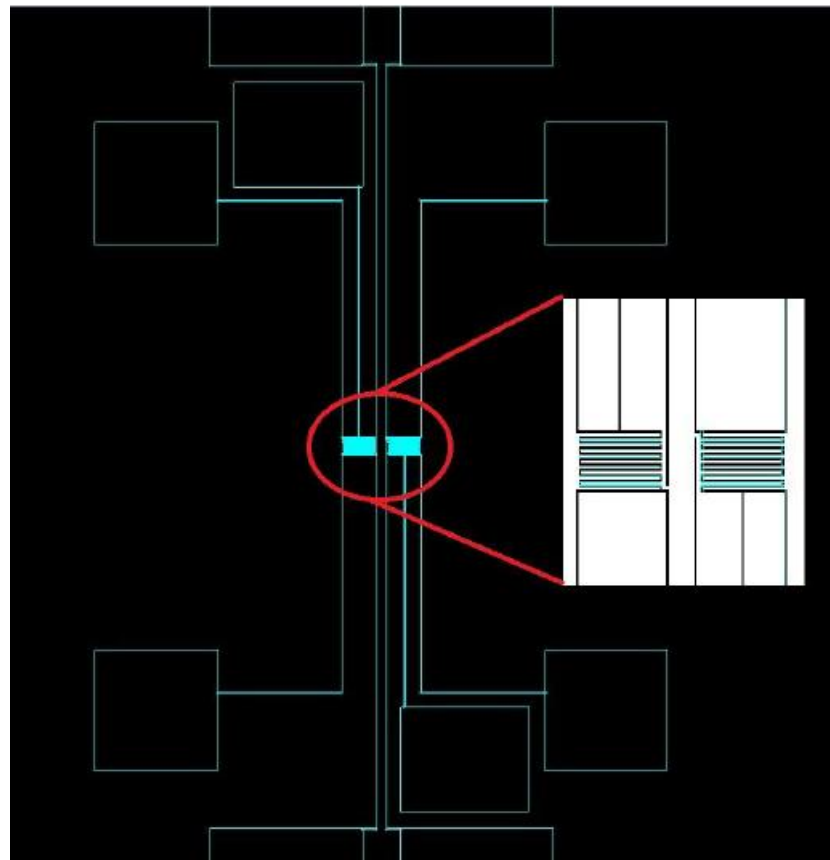


圖 二-15 元件加熱線圈設計圖形

接著藉由 AutoCAD 所設計之光罩圖形，以 DUV 曝光顯影出，光阻圖形即能遮蓋與保護前電子束微影鍍好之金屬電極，使之之後能繼續作乾時刻的處理。接著使用 HDP-RIE 進行非等向性乾蝕刻，參數搭配通入流量 30sccm 六氟化硫(SF_6)與 10sccm 氧氣(O_2)混合氧電漿，以得到較好的氮化矽對光阻劑之蝕反應選擇性，其對氮化矽蝕速率約為 22nm/min，進行乾蝕刻後，吃去被轉印光罩圖形 400nm 氮化矽層，接在泡丙酮以除去殘餘光阻，氮化矽圖形成為最後等向性濕蝕刻的遮罩(Mask)。等向性濕蝕刻則是選用調配針對單晶矽蝕刻之酸液 HNA (Hydrofluoric acid : Nitric acid : Acetic acid=6:20:7)，蝕速率約為 3-5 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，經過針對氮化矽的乾蝕刻與對矽單晶的濕式蝕刻後深度約為 100-200 μm ，最終平台入下圖二-16。

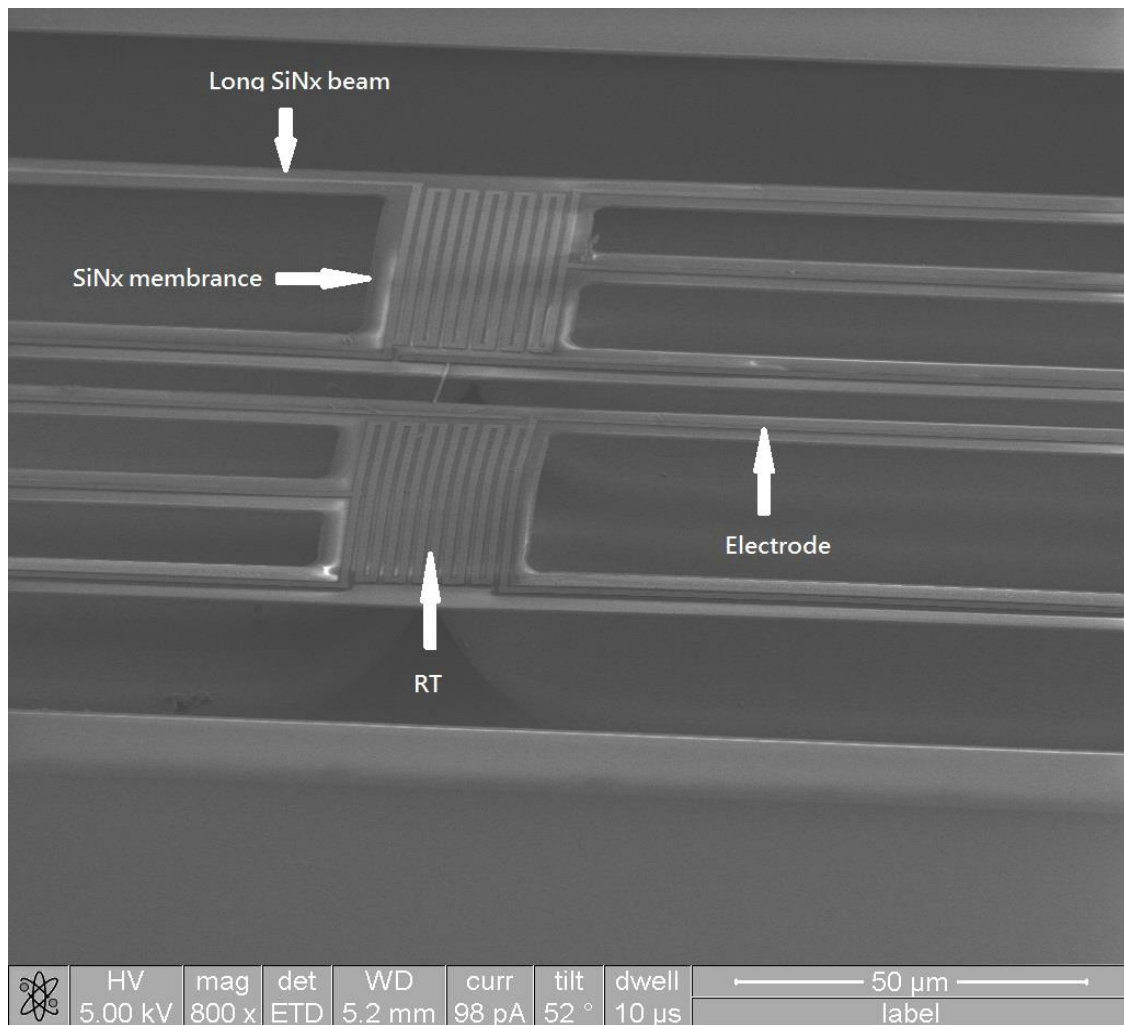


圖 二-16 製作懸空元件之 SEM 傾角圖

量測平台架設與測量，主要搭配以下幾台參數量測儀，Keithley6430、Keithley 6517B、Agilent B1500A 與 SR570 & Agilent 33220A waveform generator(如圖二-17)。

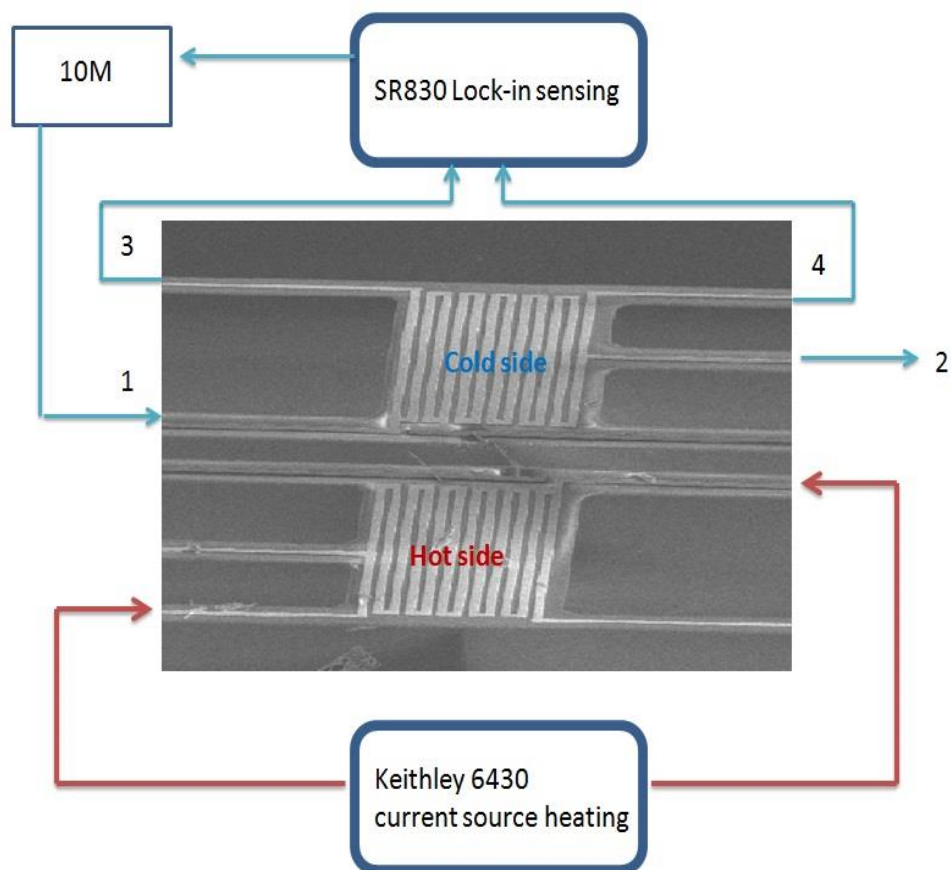


圖 二-17 熱導率量測連接儀器圖

2.4.2 T-type sensor

參考有經驗的日本 Xing Zhang 團隊^[28]，T-type 是以其形狀來命名。此量測平台可分為兩種，直接使待測物與平台同時製程或是做好平台後將待測物跨上去，製程流程包含 PECVD、E-beam lithography、鍍金屬與濕式蝕刻等，而我的實驗使待測物放置在已做好的平台上，架在掏空的懸壁上，氧化矽薄膜上蒸鍍上鈦(Ti)5nm 與金(Au)55nm，下一章將會詳細敘述之。

此元件共兩端熱端與冷端，其中熱端有接出四個 pad，以作為電阻式熱溫度計 (resistance thermometer) 作為溫度量測的目的，異於 2.4.1 的 MEMS 元件兩端皆有接出電路以作為電阻式熱端溫度計，可控制兩端的溫度，因此 MEMS 可測量熱導率與 Seebeck coefficient，但 T-type 只能控制一端溫度，由公式推導，只能測量熱導率。

因為 MEMS 製程較困難，良率非常低，且此次要測量熱導率而已，因此選擇 T-type 製程，下表二-4 為 T-type 元件的優缺點。

表 二-4 MEMS 與 T-type 元件的優缺點

	MEMS 元件	T-type 元件
優點	<ul style="list-style-type: none"> ■ 可鎖頻(Lock in)量小訊號，適用於量測大電阻的材料 ■ 可量測熱導率與 Seebeck coefficient 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 直流電 DC 量測 ■ 製程簡單，良率較高
缺點	<ul style="list-style-type: none"> ■ 交流電 AC 量測較困難 ■ 製程困難，良率低 	只能量測熱導率

2.5 P3HT 薄膜與奈米線應用之文獻探討

目前 P3HT 此材料在熱電材料上主要還是琢磨於薄膜，透過其為導電高分子，與常見的熱電材料所組成。因常見的熱電材料具有好的導電率和 Seebeck 係數，而導電高分子則具有低的熱導率，去其短而取其長，透過複合材料可調整熱電性質。

Ming He 團隊^[30]研究 P3HT 與 Bi_2Te_3 奈米線的複合材料，其中以 FeCl_3 摻雜 P3HT，成功的改善 power factor，原 P3HT 的 power factor 為 $3.9\mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ ，而奈米複合材料為 $13.63.9\mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ 。使用 FeCl_3 摻雜的原因有二，改善電導率，以及做 P3HT band gap alignment。

根據理論預測，當材料結合後具有高的導電性，兩者 band gap 大小相似，且 barrier height 介在 0.04-0.1eV，會造成 energy filter 現象，會選擇散射低能量載子，而較不去選擇高能量的載子，而使得 power factor 上升。而當 FeCl_3 摻雜濃度達 32% 時，band gap diagram 如二-18 的(a)， Bi_2Te_3 的 band gap 為 0.16eV，而 heavily doped 的 P3HT 小於 0.2eV，而其介面障礙小於 0.1eV，因此會發生 energy filtering 的現象；然後 light doped 的 P3HT band gap 大於 0.2eV，barrier 也隨之上升，因此大部分的載子被散射掉，導致降低載子的傳遞與電導率，也降低了 Seebeck coefficient 與 power factor。

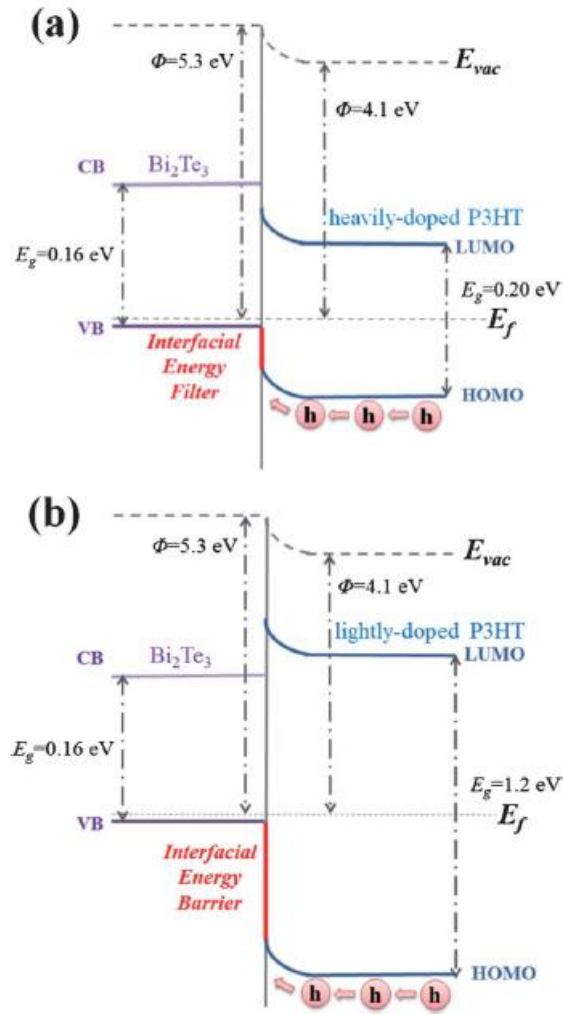


圖 二-18 P3HT- Bi_2Te_3 interface 的 band diagram (a) heavily doped P3HT 的奈米複合材料(b) lightly doped-P3HT 的奈米複合材料^[29]

第三章 實驗與製程

3.1 P3HT 奈米線製備

P3HT 奈米線為陳俊太實驗室鄭凱聲同學的提供，感謝陳俊太老師在實驗方向的指導與解惑，也感謝鄭凱聲同學熱心的提供樣品，致上萬分謝意。P3HT 奈米線製作方法為晶鬚法，相較於混合溶劑法其可成功製備出奈米線，實驗過程如下圖三-1^[18]，先秤取約 100 mg 的 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)置於 25 毫升雙頸瓶內，裝置單向閥以及血清塞，抽真空烤瓶後灌入氮氣並重複三次，注入 10mL 對二甲苯，加熱至 80 °C，待 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)完全溶解後，溶液會變為亮橘色，配成 1wt% 之 P3HT 溶液。攪拌後使靜置溫度降至室溫(20~30°C)後，溶液會轉為暗橘色。靜置溶液 48 小時，使之進行自組裝，奈米線生成後，液會轉為深紫色，此部分實驗必須隔絕空氣並於黑暗的環境下進行反應。

奈米線溶液生成後，因為有奈米線型態與非奈米線型態，奈米線部分:非奈米線部分=95:5^[30]，因此必須使用 5000rpm 高速離心去除非奈米線的部分，每次離心完使用 pipet 吸去離心液上層的懸浮液，再加入等量相同品質的對二甲苯溶劑作相同條件之離心，重複此步驟五次後，可使離心液上層的懸浮部分變為透明澄清高純度的奈米線溶液，並裝入樣品瓶。

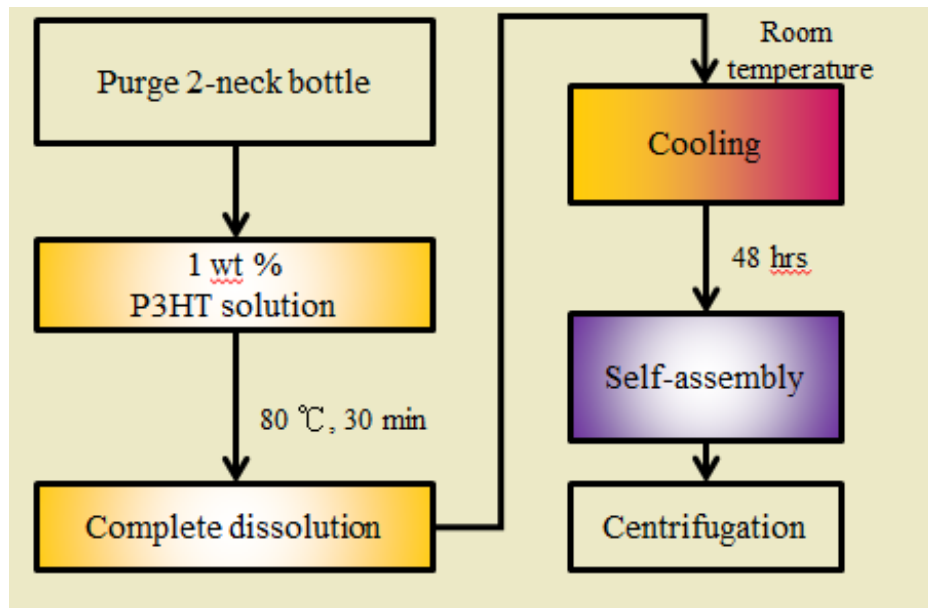


圖 三-1 晶鬚法製備 P3HT 流程圖

3.2 P3HT 奈米線熱導率之量測實驗

因要做的是單根奈米線研究，必須針對 P3HT 奈米線大小製作客製化的基板，P3HT 奈米線高度約 5nm、寬度約 15nm 與長度約 $0.5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ ，我選擇了交通大學奈米中心 ELS-7500EX 微影電子束系統來進行寫 pattern，主要流程為圖案設計、基板準備、二氧化矽(SiO_2)的沉積、曝光、顯影、鍍金屬、舉離(Lift-off)、放置奈米線在基板上與測量^[28]，主要流程參閱圖三-2。

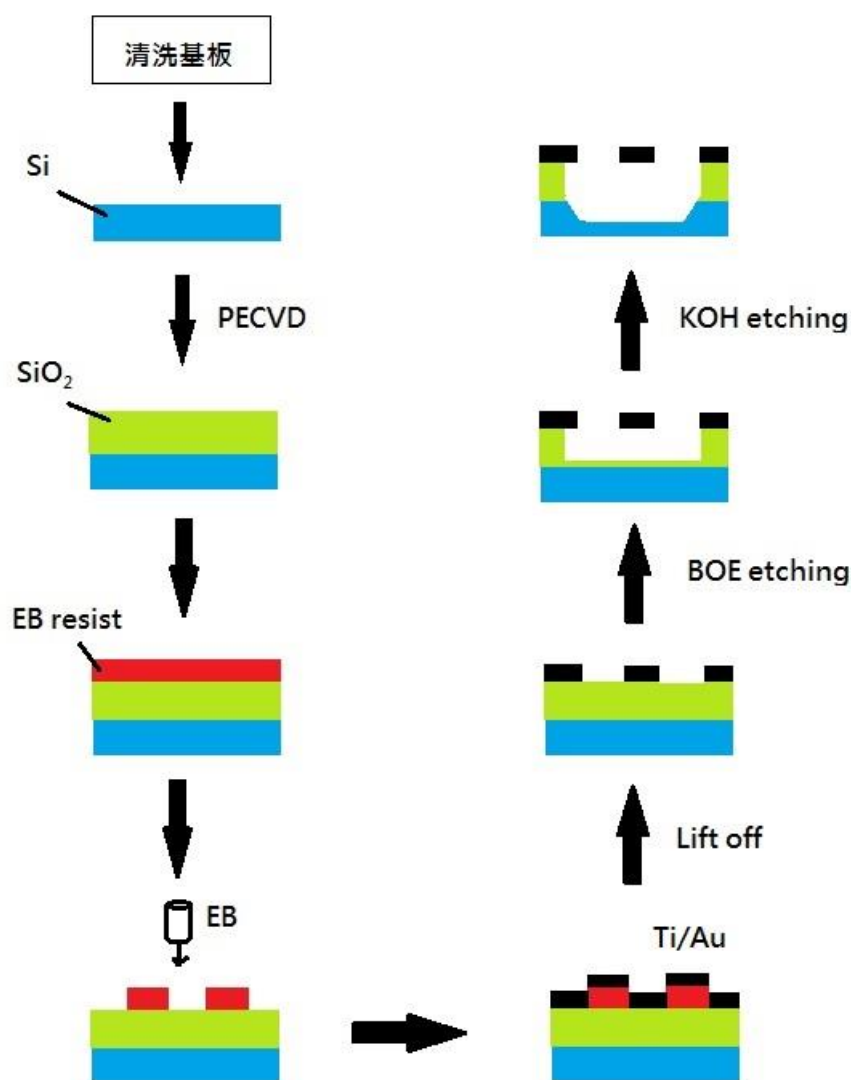


圖 三-2 測量 P3HT 奈米線熱導率基板製作流程

3.2.1 電極圖形設計

有別於以往的塊材世界，測量單根奈米線、熱速率與控制溫度的困難等，日本學者 Xing Zhang 團隊針對以上困難點，發展出一種類似 T 形狀微米裝置，包含著兩個獨立不相連，且「懸空」的 pad(最上層材料為金 Au)，藉以確定熱是由跨上去的奈米線由一端的基板流向另一端的基板。我們稱為「T-type sensor」，此裝置的優勢為可提供高準確性的測量，且製程簡單，日本學者已成功利用此裝置測量出單根 $10\mu\text{m}$ 以下的 carbon nanotube 的熱導率，而我以此概念，設計出符合我實驗使用的 P3HT 奈米線之裝

置，使用 WECAS 軟體設計電子束微影的圖形，如下圖三-3，圖三-4 為中間為 T-type sensor 和懸空 Au wire 一起製程，此為測量 Au nanofilm 的熱導率，而圖三-5 為 T-type sensor 中間為製程後跨上 P3HT 奈米線的 device，此為主要的 device，為了測量 P3HT 奈米線之熱導率。四點探針量測時，左右外面兩個 Pad 為電流端，中間兩個 Pad 為電壓端，左右的 pad 中間以一條細金屬連接著，此細線與下面的 pad 為跨線的部分，P3HT 奈米線長度約 $0.5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ ，設定跨 $7\ \mu\text{m}$ 以上長度的奈米線，因此細線與下端 pad 設計為 $7\ \mu\text{m}$ 。

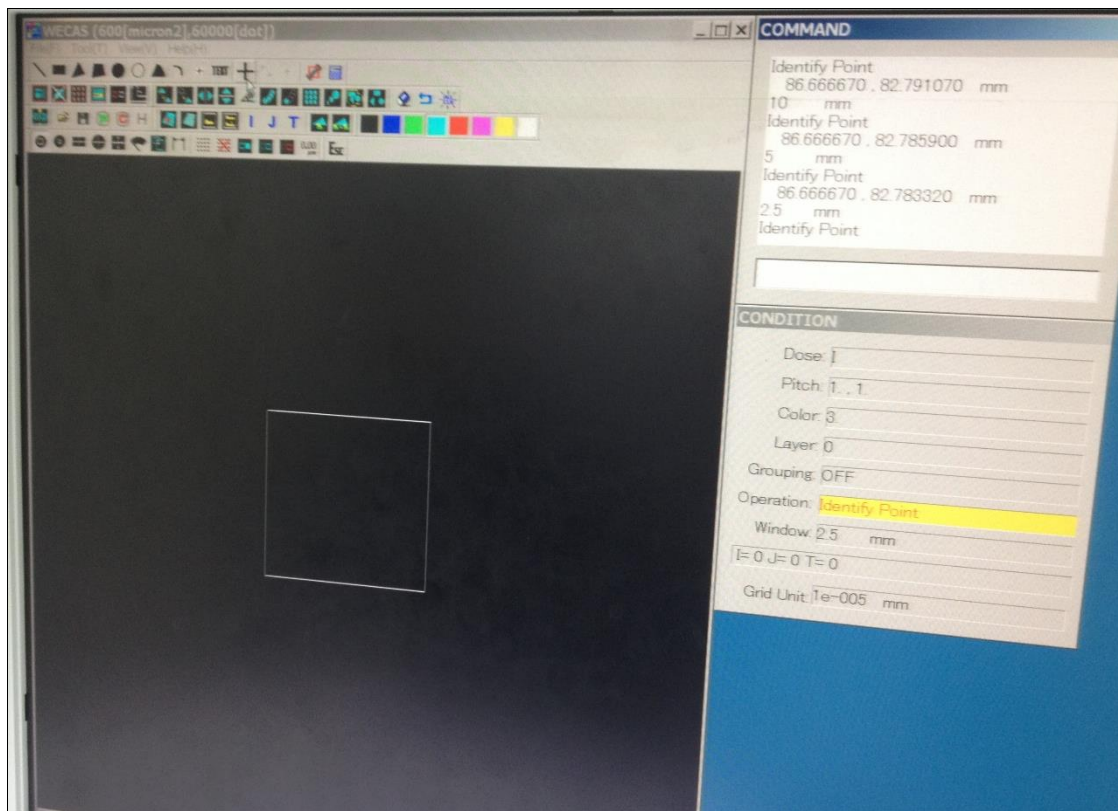


圖 三-3 WECAS 軟體

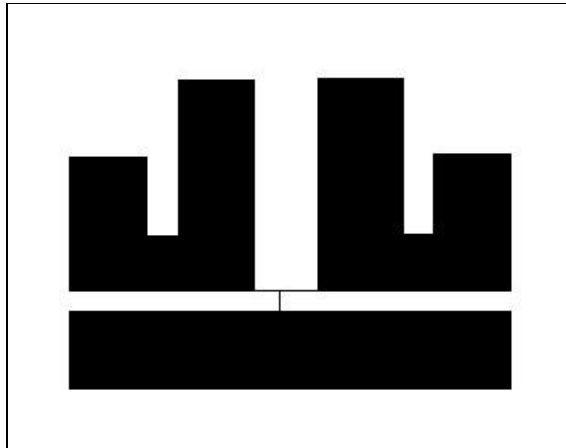


圖 三-4 測量 Au nanofilm 熱導率圖形之示意圖

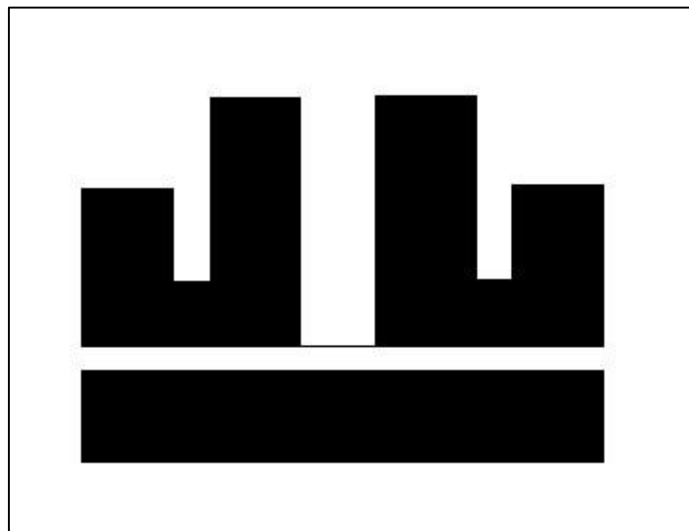


圖 三-5 測量 P3HT 奈米線熱導率圖形之示意圖

3.2.2 製程前的基板準備

利用鑽石刀將 Si(100)基板切割為 10mm x 10mm，以便之後機台的量測。因為下一層為 SiO₂，因此就不做去除自然氧化層(native oxide) RCA Clean 動作，但因仍會有微小粒子在 Si 基板上，會影響後續的製程品質，因此會做去除粒子的動作，首先將破片裝入丙酮(acetone)，置入超音波震盪 1 分鐘，目的在清除表面的有機粒子與其他微小粒子;接著將破片置入異丙醇(isopropanol)，置入超音波震盪 1 分鐘，目的為清洗表面殘留的丙酮;最後將破片置入去離子水，再置入超音波震盪 1 分鐘，是為了要清除表面殘留的異丙醇，最後使用氮氣槍將基板上的去離子水吹乾，即完成清洗基板去除表面粒子的動作。

3.2.3 電漿輔助化學氣相沉積

電漿輔助化學氣相沉積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)，簡稱 PECVD，我使用的機台為交通大學奈米科技中心 plasma 80+，這台機台可以用為 SiO_2 、 Si_3N_4 材料之沉積。

清洗完 Si 基板後，要做 SiO_2 的沉積，此氧化層可防止漏電，做為 Si 基本與後續電極的絕緣層，原本我設計 SiO_2 為 $1\ \mu\text{m}$ ，但是到後續濕式蝕刻的部分發生問題，我要蝕刻掉全部的 SiO_2 使 Pad 懸空之， SiO_2 厚度越大，需要蝕刻時間越長，又因氫氟酸 (HF) 蝕刻為等向性蝕刻，蝕刻過久很容易使細金屬線飄掉剝落，因此我修正 SiO_2 厚度至 $180\ \mu\text{m}$ ，確保不漏電且中間細金屬線不會剝落。

沉積的溫度我選擇 300°C ，因為溫度越高，沉積品質會越好，首先將腔體溫度控制到 300°C ，RF 電漿 25W，整個腔體氣壓控制為 1000m Torr，接著控制流入氣體的流量，Silane(SiH_4) 的流量 9sccm， N_2O 控制 710sccm，此時的鍍率為每分鐘可沉積 80nm 厚的 SiO_2 ，因此 180nm 需要 135 秒。

3.2.4 電子阻塗佈

塗佈方法使用 Spin-coating，使用電子阻液為 PMMA 950A5，以免微小粒子影響後續製程品質，先做清洗的動作，分別裝入丙酮、異丙醇與去離子水，超音波震盪各 1 分鐘，滴上電子阻液在破片上，使破片維持 2900rpm 的條件，旋轉 45 秒。接著放置在 180°C 加熱板上 3 分鐘，軟烤的目的為去除電子阻內的 Solvent，即完成 spin-coating 的動作，接著使用交通大學奈米科技中心的 ELS-7500EX 電子束微影，進行曝光。

3.2.5 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)

電子束微影後將完成曝光的破片放入 ZEP-N50 的顯影液中，控制顯影的時間約為 4 分鐘，取出後氮氣槍吹乾，並使用光學顯微鏡確定完全顯影後，便開始進行後續的蒸鍍、舉離的製程動作，來完成完整的金屬電極的製作。蒸鍍金屬的動作是使用交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統 (E-Gun Evaporator)。此系統可以蒸鍍數種金屬，包

含金(Au)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉑(Pt)等金屬，我的電極金屬為金(Au)，我先鍍上 5nm 的鈦(Ti)，再鍍上我要的 Au，Ti 的作用為增加電極金屬與電子阻的接觸，為一個介面黏合層，因單獨蒸鍍上 Au 容易剝落，因此不適合單獨鍍上 Au。蒸鍍後即做舉離 (lift-off) 的動作，將破片放入丙酮 2 小時，如未完全舉離，因中間電極細的部分還不算太長，可用超音波震盪 5 秒內來輔助舉離，再進行清洗破片的動作，使用異丙醇與去離子水，最後可用光學顯微鏡確認是否舉離完全，如未完全可再繼續重複上述的動作，直到完全舉離，即完成電極的製作。圖三-6 為 T-type sensor 完成 SEM 圖，圖 3-7 為放大 SEM 圖。

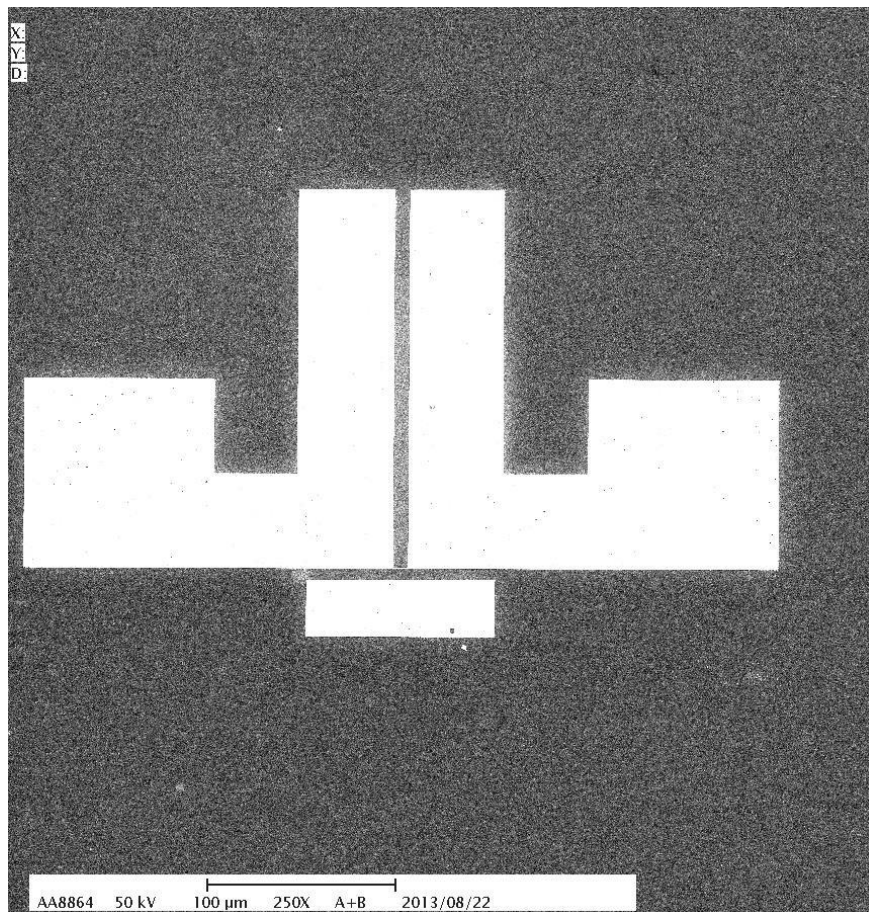


圖 三-6 T-type sensor SEM 圖

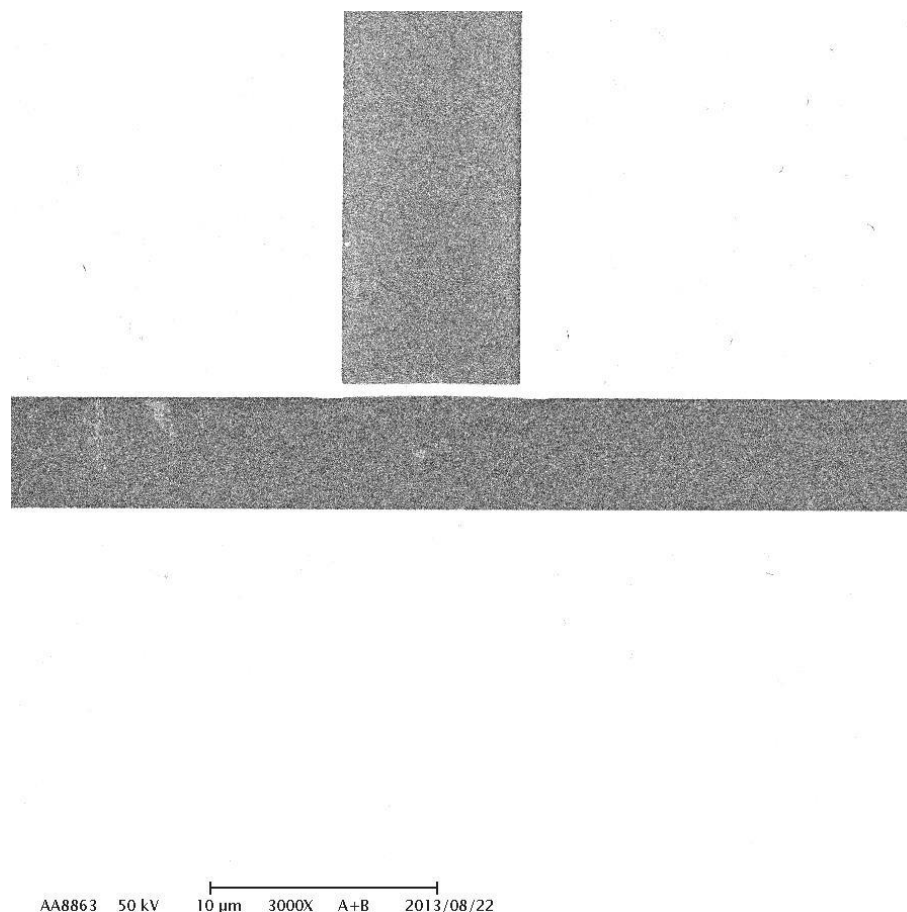
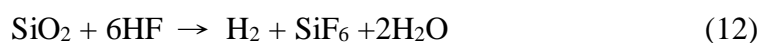


圖 三-7 T-type sensor 中間細金屬線放大圖

3.2.6 濕式蝕刻(Wet-etching)

濕式蝕刻為 T-type sensor 關鍵且最困難的一步驟，為了要確保兩端 Pad 的熱是藉由奈米線傳導過去的，必須使要跨上線的細金屬線懸空，蝕刻掉下層的 SiO_2 ，可使用氫氟酸(HF)與 BOE(Buffer Oxide Etcher)。 SiO_2 與室溫的 HF 溶液進行反應，反應式如(12)：



由於 HF 對 SiO_2 的蝕刻速率相當高，在製程上很難去控制，HF 溶液通常稀釋在緩衝液或去離子水稀釋之以減緩蝕刻速率。BOE 緩衝液為體積比 6:1 之氟化銨(NH_4F)與 HF，來進行 SiO_2 的蝕刻， NH_4F 的加入可避免氟化物離子的消耗，以確保穩定的蝕刻速率。

我測試出的 BOE 蝕刻速率約為 150nm/min，一開始設定的 SiO_2 厚度為 $1\mu\text{m}$ ，換

算下來需蝕刻約 6 分鐘多，厚度越厚，所需的蝕刻時間越久，因濕式蝕刻為等向蝕刻(Isotropic etching)，容易造成中間跨奈米線的細金屬線飄掉，後來我將 SiO₂ 厚度改為 180nm，蝕刻 1 分鐘，接著先以 α Stepper 簡單的確認厚度，金屬與下方高度差約為 200nm，大約蝕刻掉了 140nm 的 SiO₂，如圖三-7。為了確保所有的 SiO₂ 被蝕刻完，再利用 KOH 溶液(45%-47%)去蝕刻一次，以確保能完全以奈米線來傳導熱，而非基板的傳輸，KOH 溶液蝕刻為非等向蝕刻(Anisotropic etching)，可與 SiO₂ 與 Si 反應，蝕刻速率約 30nm/1min，最適的蝕刻時間約為 5 分鐘，蝕刻掉剩下的約 40nm 厚 SiO₂ 與 100 nm 的 Si。

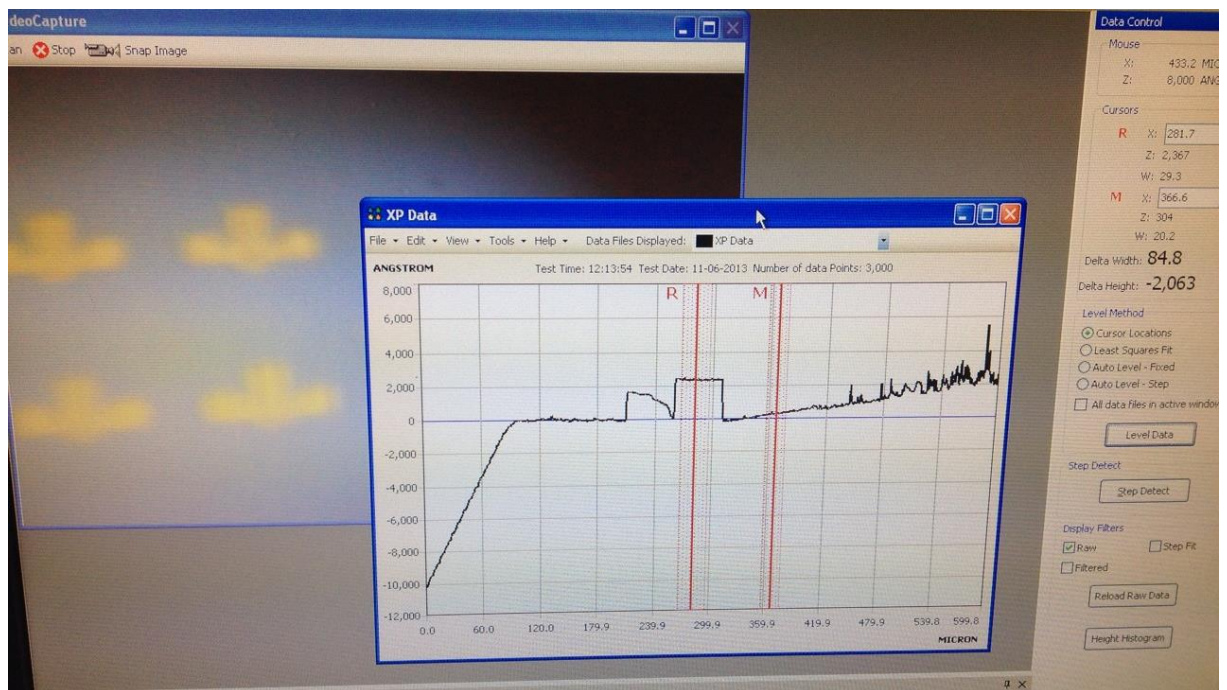


圖 三-8 BOE 蝕刻後的 α -Stepper 圖

α -Stepper 簡易的測量厚度後，再以交通大學奈米科技中心的原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)型號 D3100，進行較準確的厚度測量。使用奈米科技中心的，由圖三-9、圖三-10 與圖三-11 中可得知厚度的資訊，圖三-8 為細金屬線的 AFM 圖平面圖，圖三-10 可得知細金屬線與旁邊蝕刻掉部分的垂直高度差 336.25nm 和細金屬線的寬度 546.88nm，圖三-11 中，可知黑色為 60nm 的金屬，紅色為 180nm 的 SiO₂，藍色為 Si 基板，已蝕刻至 Si 部分，因此可確定使細金屬線懸空成功。

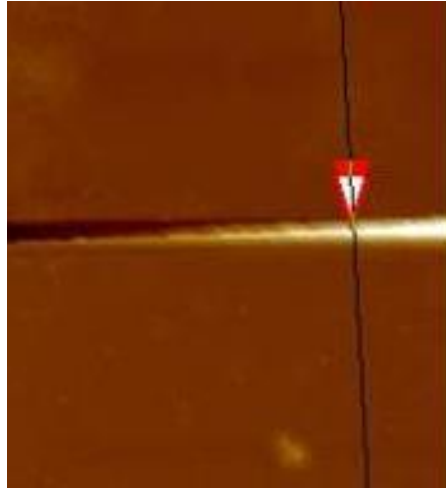


圖 三-9 細金屬線的 AFM 圖(Flatten)

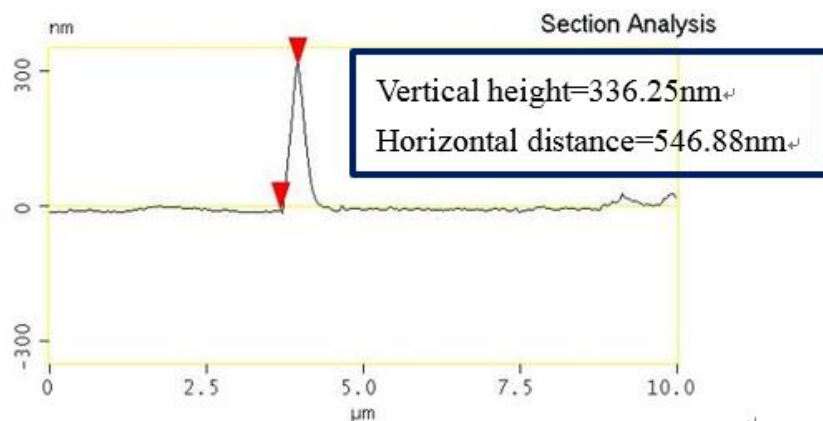


圖 三-10 細金屬線的 AFM 圖 (Section Analysis)



圖 三-11 Device 的 Cross section 示意圖

3.2.7 跨上奈米線

操控與移動一維奈米線有兩方向的作法，一個是先製程完再把奈米線跨放上去，第二為奈米線和製程一起完成，我將會著重在第一種跨線方法的介紹。在控制一維奈米線的位置與排列上，有許多團隊已成功使用電性、磁性或機械上一些技巧來操控奈米尺度的物質，最常使用的方法為介電電泳^[31]、光鐳夾^[32]與 AFM^[33]來移動單個奈米球

或單根奈米線。

我利用類似的概念，利用毛細管玻璃與奈米線之間的凡德瓦力來移動奈米線，此種方法的優勢為可操控單根奈米線，並可將單根奈米線放置所希望的目的地。首先，將市售的玻璃毛細管放置於垂直加熱器，經重力與加熱，玻璃毛細管中間即斷出兩條玻璃針如圖三-12，針頭大小約為 $1\sim 2\mu\text{m}$ 之間，再將玻璃針綁在探針磁座，由光學顯微鏡清楚看出奈米線位置，藉由探針磁座移動位置。原本期望利用凡德瓦力吸引 P3HT 奈米線，但 P3HT 奈米線本身材質相較於常見的熱電材料奈米線如 Sb_2Se_3 奈米線較脆和柔軟，且與 p-xylene 溶劑一起灑上去，因此將玻璃針靠近奈米線，其只會微微移動朝著玻璃針移動，接著吸起來就斷掉了，因此利用毛細管玻璃與奈米線之間的凡德瓦力來移動單根奈米線此方法只適用於堅固的材料，如 Sb_2Se_3 奈米線等。

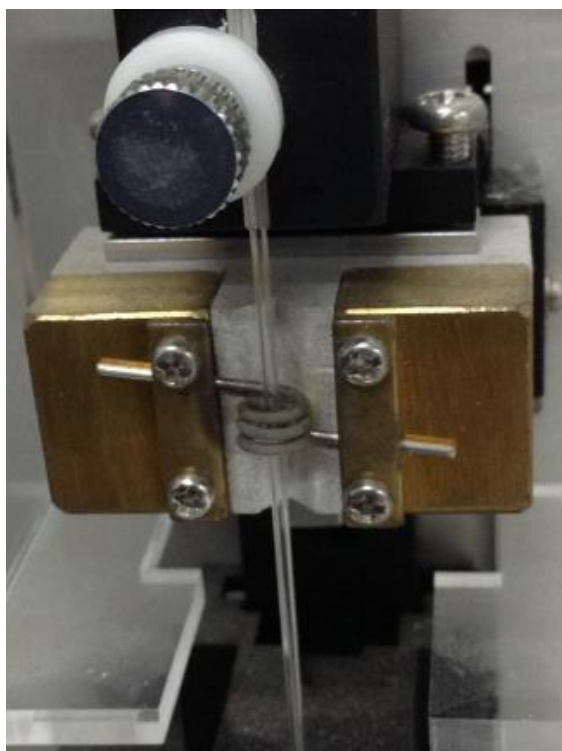


圖 三-12 加熱熔斷玻璃針部分

介電電泳(dielectrophoresis)和玻璃毛細管迥然不同，介電電泳為量產的技術上，較不費時，可跨多根奈米線。首先先介紹「電泳」現象，帶電荷的微粒在有電場的作用下，於靜止的液體中的運動，圖三-13 為電泳現象之示意圖。

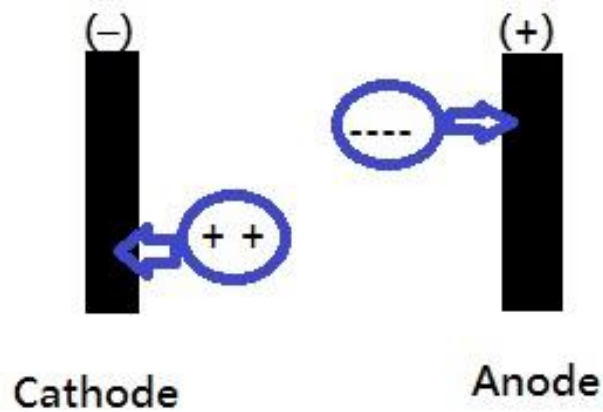


圖 三-13 電泳現象示意圖

所有的材料都會有介電特性，也就是在外加電場下，材料會受到不同程度的極化，並且順著外加電場方向來排列^[34]，因此我將微米金屬針固定在探針磁座上，使用 Agilent 33220A waveform generator 通入固定大小的波，使奈米線電泳移動至 device 中懸空細金屬線部分。

因為 P3HT 奈米線會黏在一起聚集，一開始我使用超音波震盪，觀看分散情形，但奈米線全都斷裂，因此在滴上奈米線前我僅手輕輕搖動。經過一段通電時間後，會有兩個問題產生，一是細金屬線部分跨上多根奈米線，我要做的是單根奈米線的研究，二是 p-xylene 溶劑也在 device 上，影響測量結果。解決方法為放置多天後，泡丙酮洗掉 p-xylene，放置多天是為了要使奈米線與 device 連結更好，減少被丙酮一起洗掉的機會。成功跨上去奈米線的 SEM 圖如圖三-14，接下來為電性量測與公式推導。

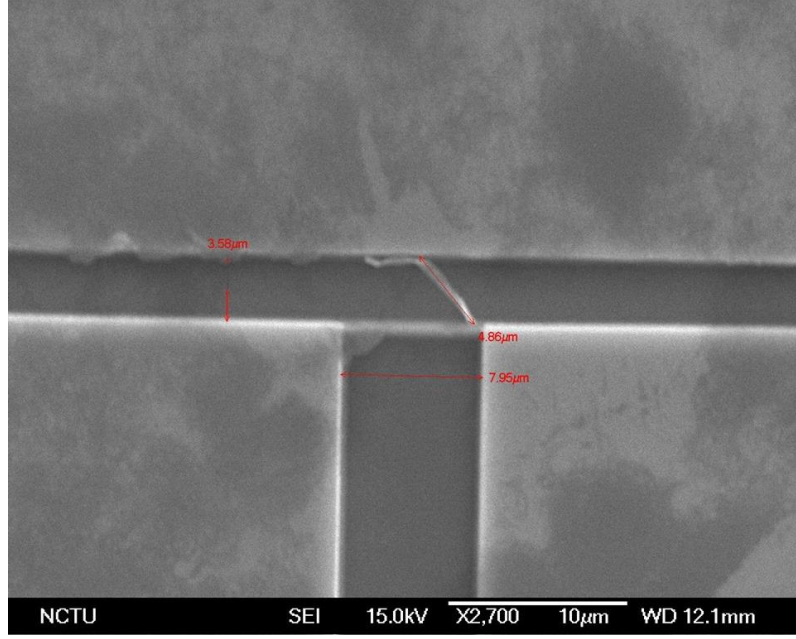


圖 三-14 成功跨上奈米線的 SEM 圖

3.2.8 熱導率量測

熱導率(W/K)的定義為材料兩端有一溫度差，而看其導熱的能力，量測方面主要概念為輸入不同電流，造成一熱量，heating wire 端在不同 i 下（等同於不同熱量），會在這一端不同的溫度上升值，而 sink 為一很大熱容體，基本上熱導過去，溫度不造成 sink 昇溫，為一室溫值，因此造成一溫度差，我們可到一 linear 的溫度差與熱量差的圖，而取其斜率可得到熱導率，但因為還有單位體積等問題，因此輔以公式推導。

在熱導率公式推導方面，主要是參考 Motoo Fujii 團隊測量鉑(pt)奈米線的熱導率，此製程為 T-type sensor 和 pt wire 一起製程，先從測量 nanofilm 的熱導率開始解釋起，從 non-dimensional heat transfer equation(公式 13)開始推導，代入起始條件與邊界條件 (公式 14,15,16)， $\theta = \frac{T-T_0}{\frac{qv r_h^2}{\lambda}}$ Dimensionless temperature rise、 $F_0 = \frac{at}{r_h^2}$ Fourier number、 $r_h = \sqrt{\frac{wd}{\pi}}$ Specified radius、 $B_i = \frac{hr_h}{\lambda}$ Biot number、 $\eta = \frac{w+d}{\pi r_h}$ the shape factor、 $X = \frac{x}{r_h}$ the dimensionless length^[35]。

$$\frac{\partial \theta}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} - 2\eta B_i \theta + 1 \quad (13)$$

$$F_0 = 0, \theta = 0 \quad (14)$$

$$X = 0, \theta = 0 \quad (15)$$

$$X = \frac{L}{2}, \frac{\partial \theta}{\partial X} = 0 \quad (16)$$

在起始條件與邊界條件下，使用有限差分法(finite difference method)解之，根據 Motoo Fujii 的測量結果，在加熱 $4 \mu s$ 的 nanofilm 的溫度的分佈以達到穩定態(steady state)，因此可確認採用 steady-state heat transfer 是合理的。Solution 如公式(17)與(18)， ΔT_v 為 volume-average temperature rise 與 q_v 為 volumetric heat generation。

$$\Delta T_v = \frac{q}{\lambda} \cdot \frac{l}{12wd} \quad (17)$$

$$\lambda_h = \frac{q}{\Delta T_v} \cdot \frac{l}{12wd} \quad (18)$$

討論完 nanofilm 的熱導率以後，接著參考 Xing Zhang 團隊測量 carbon nanotube 的推導方法，根據 one-dimensional steady-state heat conduction model (包含 nanofilm 和 wire 之間的熱接觸電阻)，忽略熱輻射與低真空度下的稀薄空氣的熱傳遞，公式如下 (19)(20)

$$\Delta T_v = \frac{(l_{h1}^3 + l_{h2}^3)q_v}{12l_h\lambda_h} + \frac{l_{h1}l_{h2}l_hA_hq_v(l_f + \lambda_f R_c)}{4[l_{h1}l_{h2}\lambda_f A_f + l_h\lambda_h A_h(l_f + \lambda_f R_c)]} \quad (19)$$

$$\lambda_f = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_v)}{l_{h1} l_{h2} A_f [12 l_h \lambda_h \Delta T_v - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)] - l_h \lambda_h A_h R_c (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_v)} \quad (20)$$

參數如下敘述與圖三-15 所示， A_f 為 wire 的 cross sectional area， A_h 為 nanofilm 的 cross sectional area， l_f 為 wire 與 nanofilm 兩個接觸點之間的長度， l_h 為 nanofilm 的長度， l_{h1} 和 l_{h2} 為 wire 與左邊接觸點和右邊接觸點的長度， R_c 為熱接觸電阻(thermal contact resistance)， λ_h 為 nanofilm 的熱導率 $\lambda_h = \frac{l_h^2 q_v}{12 \Delta T_v}$ ， ΔT_v 為 volume-average temperature rise 與 $q_v = \frac{IV}{wtl_h}$ 為 volumetric heat generation， I 和 V 為加熱的電流和電壓， R_0 為起始電阻， ΔR 為加熱後電阻改變量， β 為電阻和溫度之間的係數，從公式(20)可得知在已知的熱端冷端方向與熱接觸電阻，測量 q_v 與 ΔT_v 可以得到 wire 的熱導率，原則上熱接觸

電阻相對於熱電阻是非常小的^[36]，定義 C_f 為熱電阻和熱接觸電阻的比率 $C_f = \frac{R_c}{\frac{l_f}{\lambda_f}}$ ， R_c

為熱接觸電阻，則熱導率可以 C_f 表示為公式(21)

$$\lambda_f = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_v) + C_f l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_v)}{l_{h1} l_{h2} A_f [12 l_h \lambda_h \Delta T_v - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)]} \quad (21)$$

因為 thermal contact resistance 趨近於 0，假設 $R_c=0$ ，則 $C_f=0$ ，公式(21)將可簡化為公式(22)如下

$$\lambda_{f0} = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_v)}{l_{h1} l_{h2} A_f [12 l_h \lambda_h \Delta T_v - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)]} \quad (22)$$

在熱接觸電阻遠小於熱電阻時，公式(22)所得到的本質熱導(intrinsic thermal conductivity)為最低邊界的值。

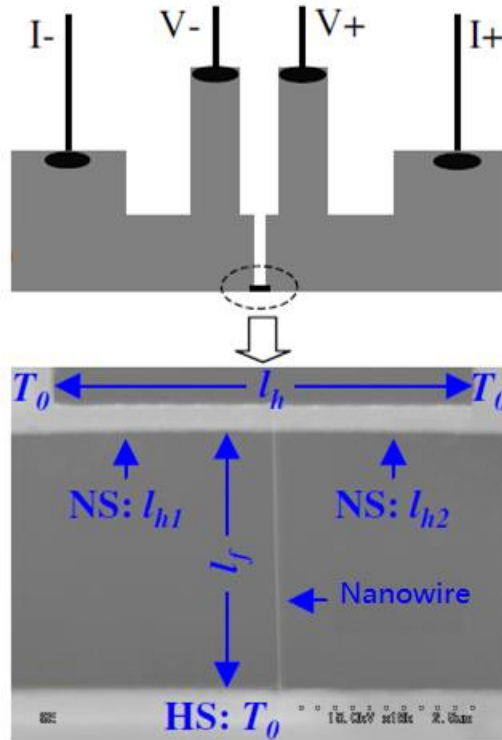


圖 三-15 各參數代表意義

因為 heating 端為電阻計的特色，因此必須電阻與溫度之間的關係，也就是 β (電阻率)如公式(23)，藉由測得電阻而得知溫度，以精準控制 heating 端的溫度，使腔體控制在某個固定溫度，腔體和金屬達溫度平衡時，進行測量電阻。 ΔT_v 與 q_v 分別為公式(24)與公式(25)， T 為溫度、 T_0 為起始溫度、 R 為任一溫度下的電阻、 R_0 為起始溫度下的電阻、 W 為細金屬線的寬度(width)、 T 為細金屬線的厚度(thickness)和 l_h 為細金屬線的長

度。

$$\beta = \frac{R-R_0}{R_0(T-T_0)} \quad (23)$$

$$\Delta T_V = \frac{\Delta R}{\beta R_0} \quad (24)$$

$$q_v = \frac{IV}{wtl_h} \quad (25)$$

熱導率(W/K)的定義為材料兩端有一溫度差，而看其導熱的能力，而要知道 wire 的熱導率前，必須也要測到 nanofilm 的熱導率。首先 Au nanofilm 的熱導率，此時以 T-type sensor 和中間橫跨的 Au wire 一起製程的 device，進行測量，輸入不同電流，造成一熱量，heating wire 端在不同 I 下（等同於不同熱量），會在這一端不同的溫度上升值，而 sink 為一很大熱容體，基本上熱導過去，溫度不造成 sink 升溫，為一室溫值，因此造成一溫度差，我們可到一 linear 的溫度差與熱量差的圖，而取其斜率代入 nanofilm 熱導率公式 $\lambda_h = \frac{l_h^2 q_v}{12\Delta T_v}$ 。

接著，要進行 P3HT 奈米線之熱導率測量，輸入不同電流，造成一熱量，heating wire 端在不同 I 下（等同於不同熱量），會在這一端不同的溫度上升值，而 sink 為一很大熱容體，基本上熱導過去，溫度不造成 sink 升溫，為一室溫值，因此造成一溫度差，我們可到一 linear 的溫度差與熱量差的圖，因此取其斜率偕同 nanofilm 熱導率代入公式(22)，即可以得到 P3HT 奈米線熱導率。

3.2.9 量測平台架設

圖三-16 為實驗室量測平台架設之外觀，其整個四點點探低溫電性量測平台，其包括搭配接設之參數量測儀(Agilent B1500A 等量測機台)，在真空無氧環境下，藉由量測軟體，提供電性上的量測。我們製程元件將放置在點探平台(如圖三-17)中央之銅製直徑 30mm 冷卻平台上，為了減少空氣中熱的傳導影響，機械真空泵略小於 1×10^{-3} torr 的真空度。溫度控制上，使用機台上的加熱器，使可調控溫度約在 270K-370K 之間。

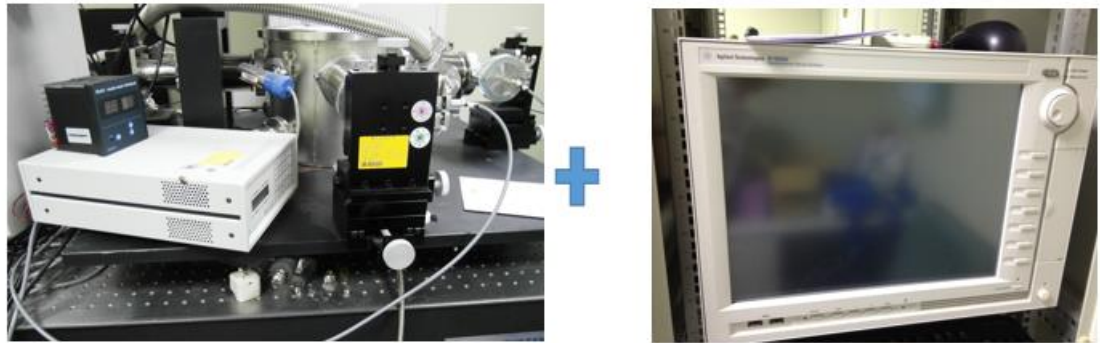
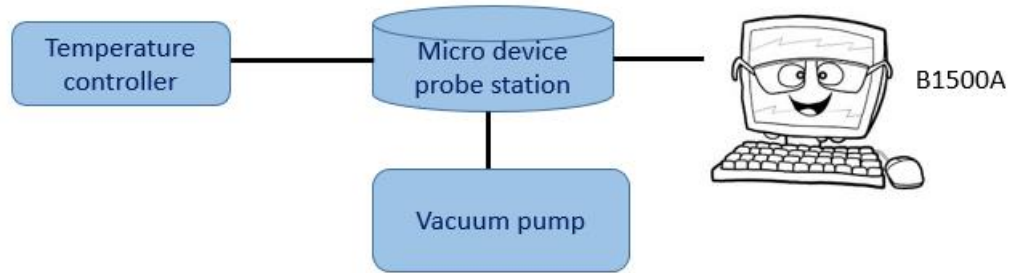


圖 三-16 量測平台之構設概念與外觀圖

圖三-18 為元件上量測的放大示意圖，在圖中兩邊懸空之平台主要將負責接一邊為提供焦耳熱(joule heating)加熱的電流源(Keithley 6430)，先使用 B1500A 供給一段固定電流，使用四點量測技術，量測經由奈米線導熱造成 heating 端溫度改變之溫度。外面兩個 pad 分別接電流的正負端，而裡面兩個 pad 分別接電壓的正負端，量測電阻的變化，進而推知 heating 端平台上的溫度。

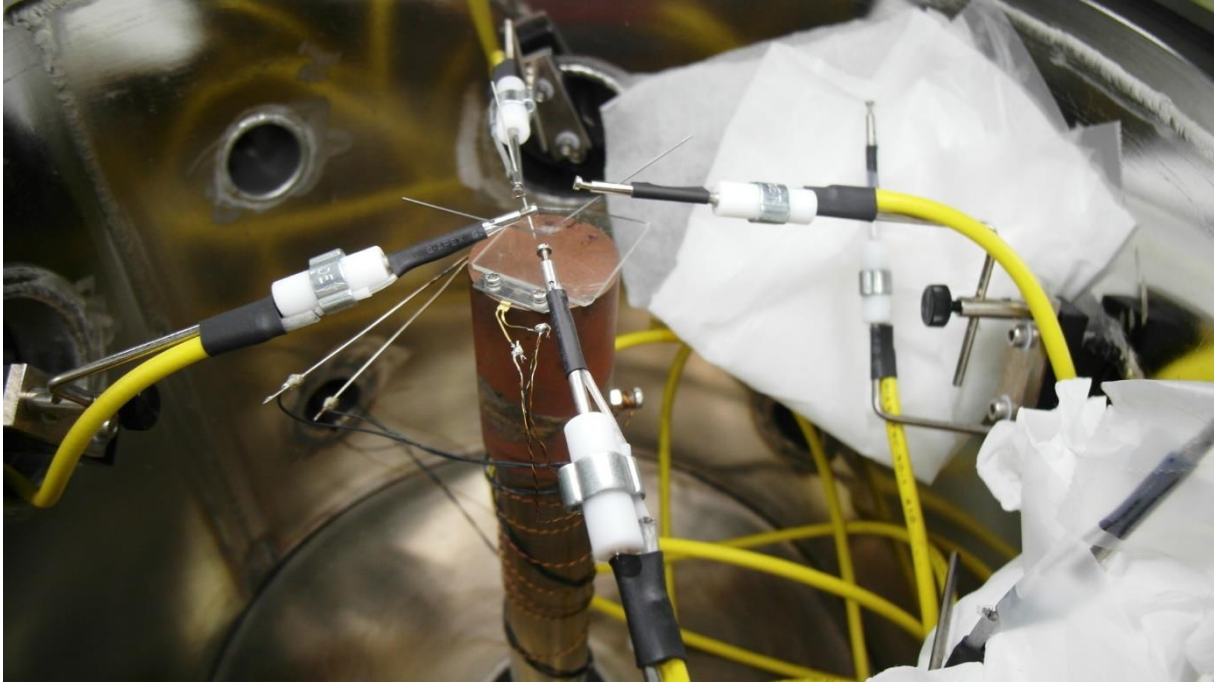


圖 三-17 微米控制台之點探平台

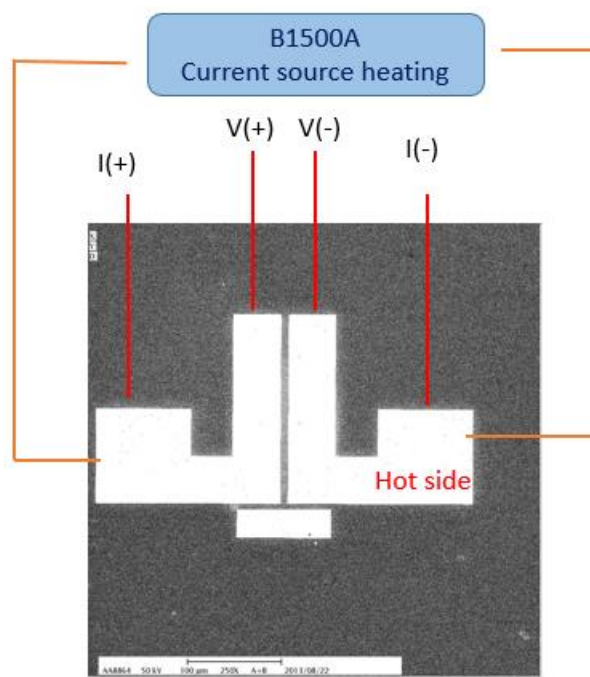


圖 三-18 熱導率量測儀器連接圖

3.3P3HT 奈米線電導度之量測實驗

因要做單根奈米線的研究，必須針對 P3HT 奈米線大小製作客製化的基板，P3HT 奈米線高度約 5nm、寬度約 15nm 與長度約 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ，我選擇了交通大學奈米中

心 ELS-7500EX 微影電子束系統，主要流程為圖案設計、基板準備、二氧化矽(SiO_2)的沉積、曝光、顯影、鍍金屬、舉離(Lift-off)、放置奈米線在基板上與測量，主要流程參閱圖三-19。

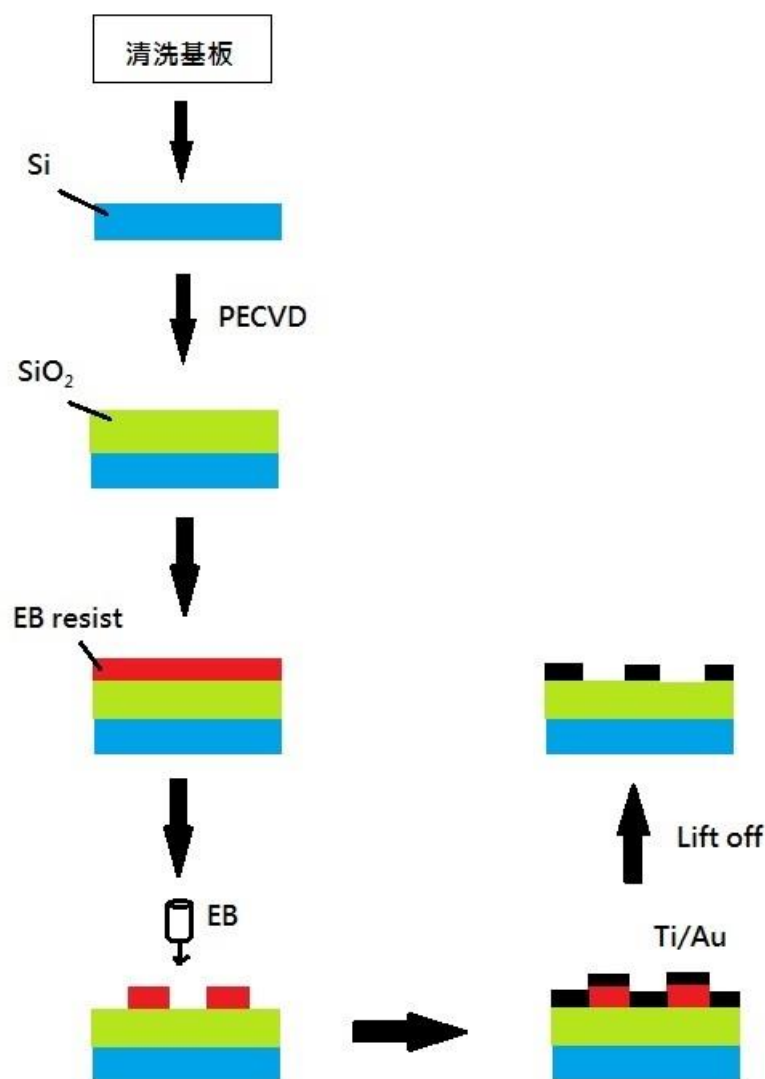


圖 三-19 測量 P3HT 奈米線電導率基板製作流程

3.3.1 電極圖形設計

使用 WECAS 軟體設計電子束微影的圖形，如下圖三-17。P3HT 奈米線長度約 $0.5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ ，設定跨 $7\ \mu\text{m}$ 以上長度的奈米線，因此設計中間細線的部分為細線本身為 $1\ \mu\text{m}$ ，兩條線距離 $1\ \mu\text{m}$ ，因此第一條細線至第四條細線垂直距離共距離 $7\ \mu\text{m}$ ，細線

重疊的平行距離原本 $13\ \mu\text{m}$ ，但因為是使用電泳(electrophoresis)的方法跨線，取決於機率問題，且必須單根跨線上去，因此把細線重疊的平行距離調整為 $6\ \mu\text{m}$ 。黑色大塊面積為測量時放上探針之處，可做 4 點探針量測。

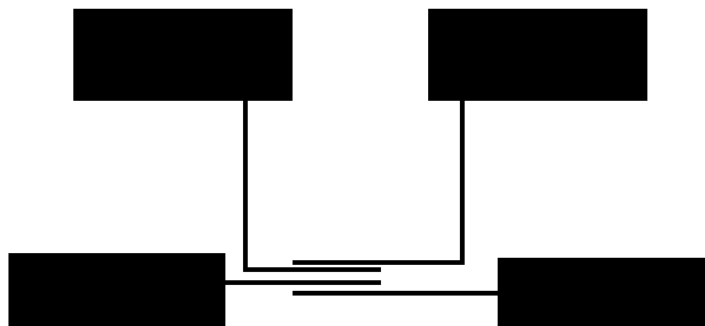


圖 三-20 設計測量電導率圖形之示意圖(原本)

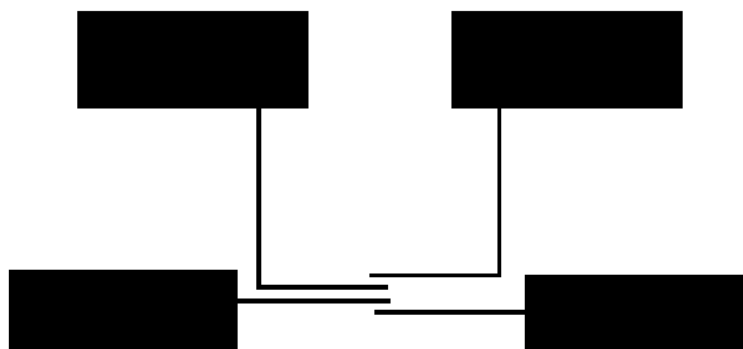


圖 三-21 設計測量電導率圖形之示意圖(修正)

3.3.2 金屬電極蒸鍍的前置動作

利用鑽石刀將 Si(100)基板切割為 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，以便之後機台的量測。因為下一層為 SiO_2 ，因此就不做去除自然氧化層(native oxide) RCA Clean 動作，但因仍會有微小粒子在 Si 基板上，會影響後續的製程品質，因此會做去除粒子的動作，首先將破片裝入丙酮(acetone)，置入超音波震盪 1 分鐘，接著將破片置入異丙醇(isopropanol)，置入超音波震盪 1 分鐘，最後將破片置入去離子水，再置入超音波震盪 1 分鐘，最後使用氮氣槍將基板上的去離子水吹乾，即完成清洗基板去除表面粒子的動作。

接著我要沉積 SiO_2 ，我使用的機台為交通大學奈米科技中心 plasma 80+，清洗完

Si 基板後，要做 SiO₂180nm 的沉積，首先將腔體溫度控制到 300°C，RF 電漿 25W，整個腔體氣壓控制為 1000m Torr，接著控制流入氣體的流量，Silane(SiH₄)的流量 9sccm，N₂O 控制 710sccm，此時的鍍率為每分鐘可沉積 80nm 厚的 SiO₂，因此 180nm 需要 135 秒。此氧化層可防止漏電，做為 Si 基本與後續電極的絕緣層。

沉積完後進行電子阻的塗佈，使用電子阻液為 PMMA 950A5，以免微小粒子影響後續製程品質，先做清洗的動作，分別裝入丙酮、異丙醇與去離子水，超音波震盪各 1 分鐘，滴上電子阻液在破片上，使破片維持 2900rpm 的條件，旋轉 45 秒。接著放置在 180°C 加熱板上 3 分鐘，軟烤的目的為去除電子阻內的 Solvent，即完成 spin-coating 的動作，接著使用交通大學奈米科技中心的 ELS-7500EX 電子束微影，進行曝光。

電子束微影後將完成曝光的破片放入 ZEP-N50 的顯影液中，控制顯影的時間為 5 分鐘，取出後氮氣槍吹乾，並使用光學顯微鏡確定完全顯影後，便開始進行後續的蒸鍍、舉離的製程動作，來完成完整的金屬電極的製作。蒸鍍金屬的動作是使用交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)。此系統可以蒸鍍數種金屬，包含金(Au)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉑(Pt)等金屬，我的電極金屬為金(Au)，我先鍍上 5nm 的鈦(Ti)，再鍍上我要的 Au，Ti 的作用為增加電極金屬與電子阻的接觸，為一個介面黏合層，因單獨蒸鍍上 Au 容易剝落，因此不適合單獨鍍上 Au。蒸鍍後即做舉離(lift-off)的動作，將破片放入丙酮 2 小時，如未完全舉離，因電極圖形算大，可用超音波震盪 5 秒內來輔助舉離，再進行清洗破片的動作，使用異丙醇與去離子水，最後可用光學顯微鏡確認是否舉離完全，如未完全可再繼續重複上述的動作，直到完全舉離，即完成電極的製作，第一版的設計如圖三-22，第二版修正將中間細金屬線交錯部分縮短如圖三-23。

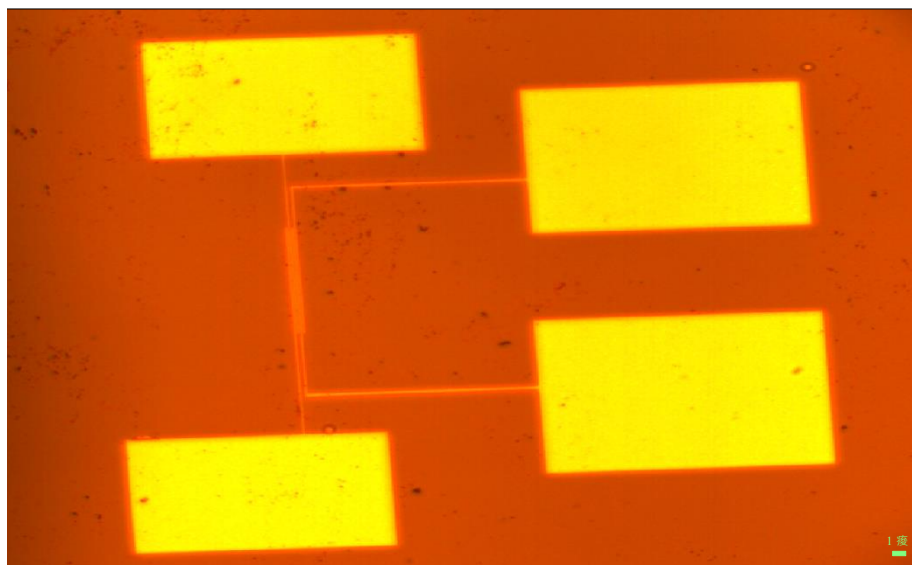


圖 三-22 電極完成(第一版的電極)

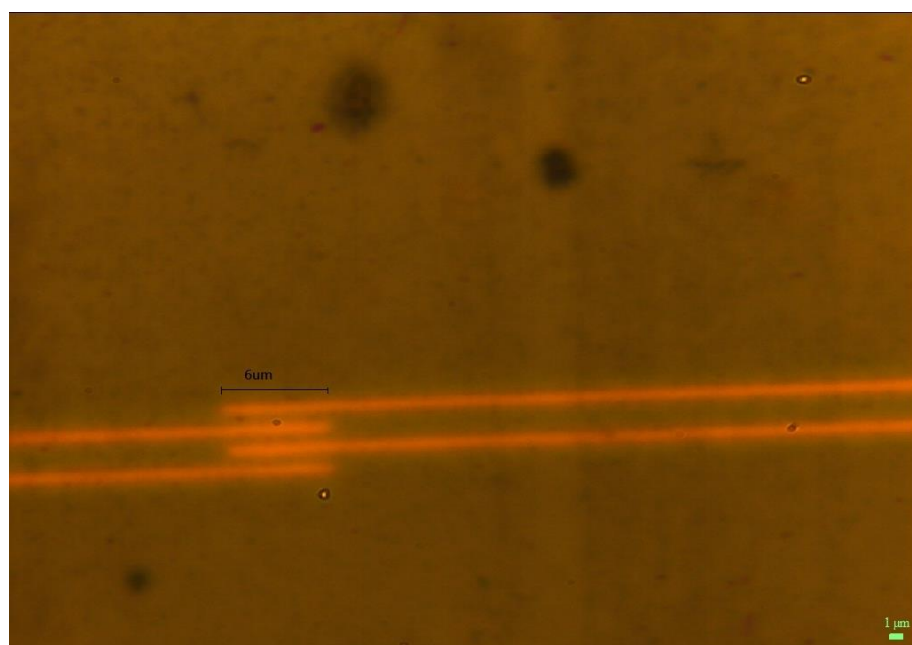


圖 三-23 電極完成(第二版的電極)

3.3.3 奈米線放置

同熱導率上述方法，我一樣是使用電泳的方法來跨置奈米線，以免奈米線團聚，在滴上奈米線前，先手搖一搖，不使用超音波震盪以免將奈米線震斷，經過一段時間通電(如圖三-21)後，奈米線會橫跨排列在中間部分，放置幾天後，在泡丙酮洗掉 p-xylene。

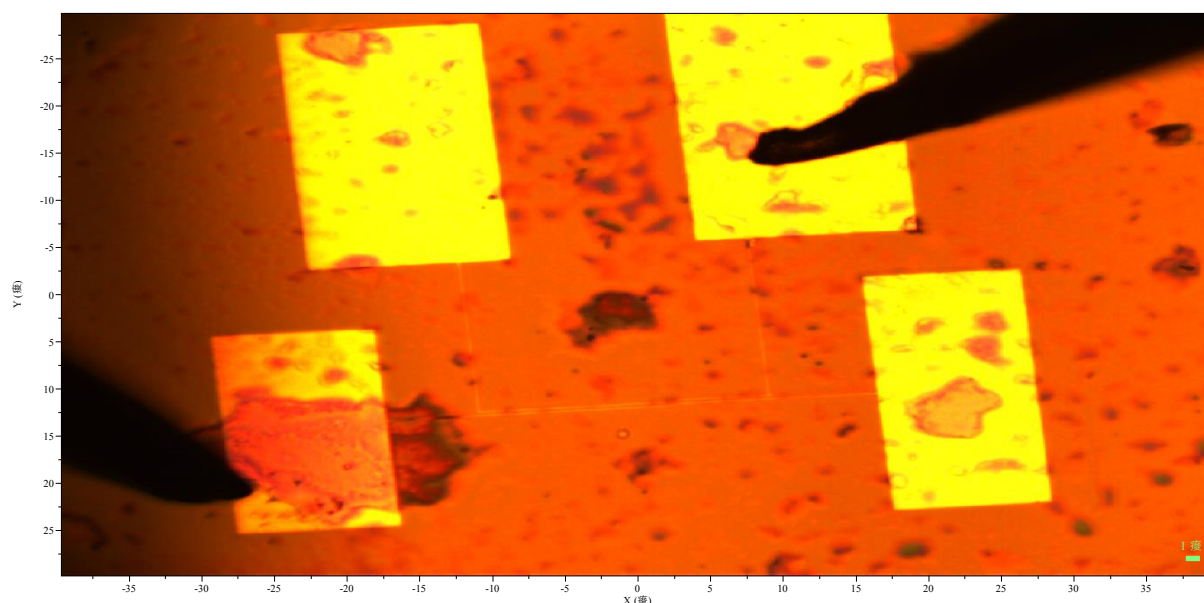


圖 三-24 滴上奈米線溶液電泳實況

3.3.4 電導度量測

電導和電阻為倒數關係，利用四點量測方法，測得電阻後，就可以得知電導度，因此 device 放置在本實驗室微米操控台上(如圖三-17)，再下四個探針，接法如圖三-25，四點探針量測，連接至半導體元件分析儀，電壓從 0V 測到 0.5V，測量與其對應的電流，得 IV 圖後，斜率的導數即可為電阻，公式(26)中 R 為電阻(Ω)， ρ 為電阻率($\Omega \times m$)，l 為長度(m)，A 為截面積(m^2)，因此電阻再除以 l，乘以 A，即可得電阻率，倒數過後即可得電導率。

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (26)$$

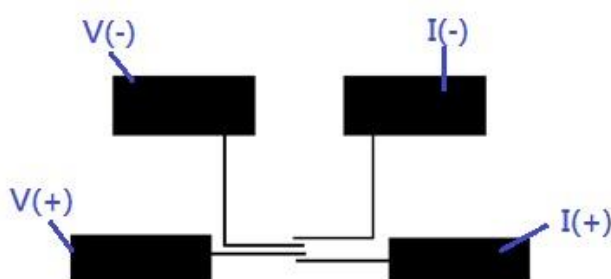


圖 三-25 電導率量測的接法

3.4 P3HT 奈米線基本特性之量測實驗

將針對 P3HT 的基本特性做量測實驗，包含拉曼光譜(Raman spectroscopy)、可見光紫外光分光光譜儀(UV-VIS)、光激發螢光放光光譜與激發光譜量測(Photoluminescence, PL)、X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)與奈米線的穩定度測量。

3.4.1 拉曼光譜

拉曼光譜在化學領域廣泛被運用，其和紅外線光譜學(IR)常被拿來用在指紋鑑識學上，原因是化學鍵以及對稱分子都其特殊震動的光譜資訊，因此提供作為分子鑑別時的重要特徵。例如， SiO , Si_2O_2 , 和 Si_3O_3 的振動頻率是可被鑑別出來的，並列為紅外線光譜學以及拉曼光譜學配位分析的基礎。拉曼光譜學是用來研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式和在一系統裡的其他低頻模式的一種分光技術。雷射與系統聲子做交互作用，導致最後光子能量增加或減少，而由這些能量的變化可得知聲子模式。這和紅外光吸收光譜的基本原理相似，但兩者所得到的數據結果是互補的。

我們是使用交通大學奈米科技中心的高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (High Resolution Confocal Raman Microscope)，使用 532nm 的雷射。

3.4.2 可見光紫外光分光光譜(UV-VIS)與光激發螢光量測(PL)

感謝許千樹實驗室彭紹陽同學的幫忙與指導，測量化合物在波長 300nm-800nm 之間吸收光譜以求得此化合物之 band gap。吸收光譜進行 normalized 後，從長波長往短波長觀察，當開始吸收後且吸收值達 0.0005 的那個波長換算成能量。

通常有接金屬的話才会有磷光的放光，因此 P3HT 理論上只會有螢光的放光，我們同樣使用交通大學奈米科技中心的高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (High Resolution Confocal Raman Microscope)，532nm 的雷射進行量測螢光放光(emission)，給固定激發波長，看不同放光波長的強度，接著為了去確定此放光波長的背後意義，因此測量了螢光激發(excitation)光譜，給定一個放光波長，看其激發光譜，假設設定放光波長是 532nm，用 250nm-600nm 的光去激發他，測在每個波長激發時產生的放光強度，看頻

譜假設在波長 400nm，意思就是用 400nm 激發時的放光強度^[37]。

3.4.3 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)

為求得化合物的結晶性，感謝陳俊太教授實驗室鄭凱聲學弟的幫忙，本研究之儀器使用粉末 X 光繞射儀 (Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany) 以銅靶的 $K\alpha$ (波長為 1.5406 埃) 作為繞射光源進行結晶相鑑定。其操作電壓為 40kV，電流為 40mA，2 θ 繞射角掃描範圍為 3°至 30°，掃描速率約為 3°/min。樣品製備如下：將聚三己基噻吩奈米線之高分子溶液直接作液滴沉積。用微量注射器吸取 20 μ l 分別滴三次共 60 μ l 沉積於清洗過之 5 mm² 的方形蓋玻片上，之後將此樣品利用機械幫浦抽真空，確保樣品乾燥後，於大氣環境下進行 XRD 觀測。得到的繞射圖譜以 Brucker · EVA 軟體做歸零校正處理，做繞射角與強度的關係圖[18]。

3.4.4 奈米線的穩定度測量

P3HT 奈米線因為是頭對尾的結構，烷基具有相同的方向性，分子間的立體障礙小、整齊度高與結晶性好，因此奈米線的穩定性較高，唯有在高溫下(大於 150°C)才有可能 alkyl chain 有可能斷裂，但一般情況下 P3HT 奈米線穩定度很好，不易與外界反應。

為了進一步的確認 P3HT 奈米線的穩定度，分別測量奈米線跨上去後的第一到六天的電阻，測量完後放置大氣中，測量時在抽真空，如果六天的電阻都相似的，且在一個 error range 裡的話，代表其奈米線具有相當的穩定度。

第四章 實驗結果

4.1 P3HT 奈米線基本特性量測實驗之結果與討論

4.1 章將包含拉曼光譜(Raman spectroscopy)、可見光紫外光分光光譜儀(UV-VIS)、光激發螢光放光光譜(emission spectrum)與激發光譜量測(excitation spectrum)、X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)與奈米線的穩定度測量之實驗結果與討論。

4.1.1 拉曼光譜 (Raman spectrum)

將 P3HT 奈米線溶液滴在 Silicon wafer 破片上，待溶劑 p-xylene(對二甲苯)揮發後，使用 532nm 雷射光去掃拉曼光譜，以作為 P3HT 奈米線分子鑑別時的重要特徵，如圖四-1，因為是將 P3HT 奈米線溶液滴在 silicon wafer 上，為了去除 silicon wafer 與溶劑殘留的影響，也分別掃了 silicon wafer 和溶劑 p-xylene，分別如圖四-2 與圖四-3。在 500nm 那一包特別高的 peak 與 900-1000nm 寬 peak 為 silicon 的 Raman spectrum，而 p-xylene 滴在 wafer 上的 Raman spectrum 與 silicon 掃出來的 Raman spectrum 一樣，代表 p-xylene 已揮發，不會影響 P3HT 奈米線的 Raman spectrum。

從圖四-1 可知 700-800nm 的一個 peak 為 C-S-C 鍵，而 1350-1500 之間有兩個 peak，為 C=C 雙鍵。

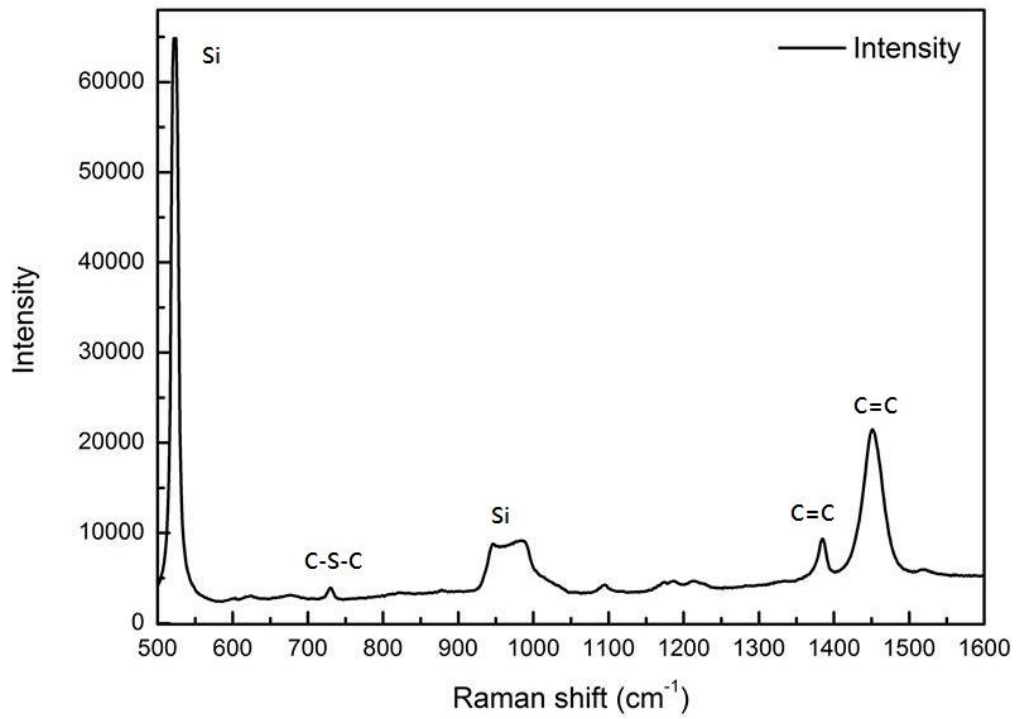


圖 四-1 P3HT 奈米線滴置於 Si wafer 上之 Raman spectrum

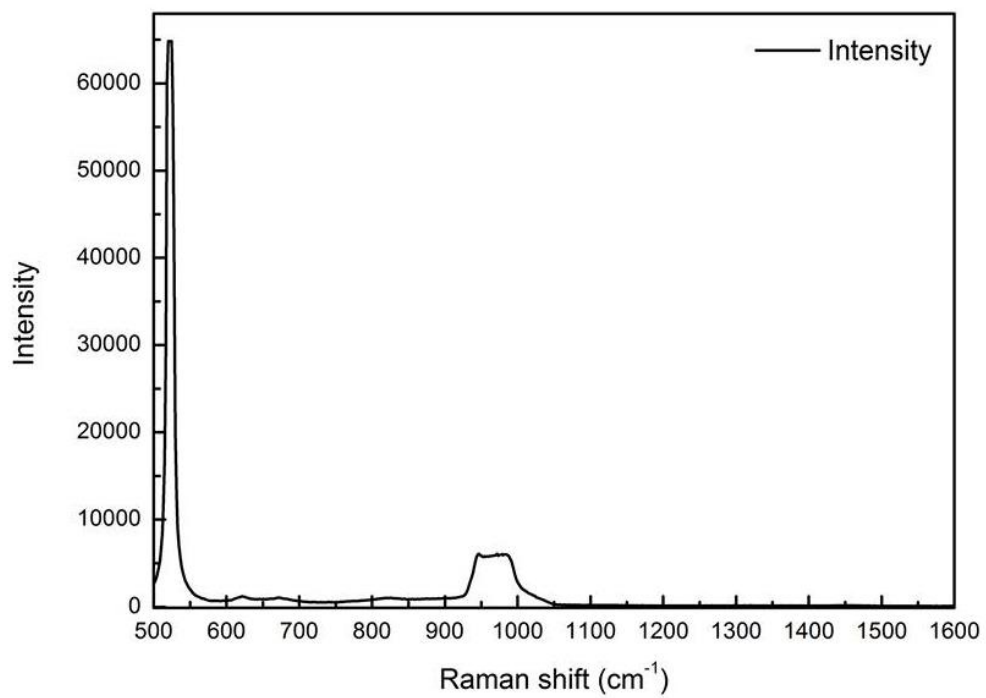


圖 四-2 Silicon wafer 的 Raman spectrum

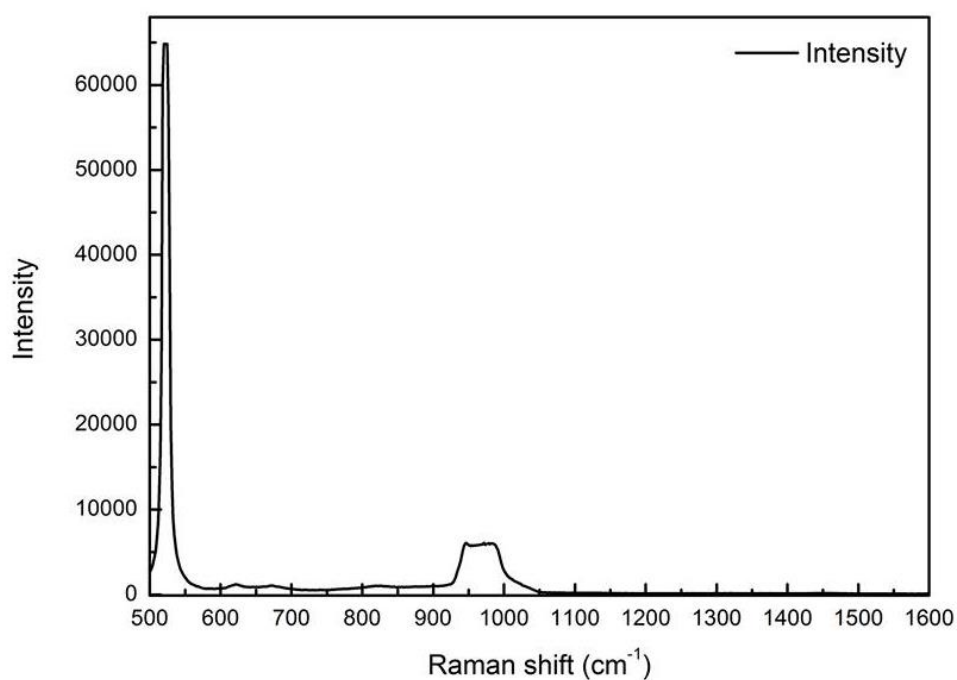


圖 四-3 溶劑 P-xylene 滴在 silicon wafer 上的 Raman spectrum

4.1.2 UV-VIS 光譜與光激發螢光放光光譜與激發光譜量測

首先將會先討論 P3HT 奈米線的 UV-VIS 吸收光譜與螢光放光光譜，接著做 P3HT bulk、P3HT Film 和 P3HT 奈米線的吸收光譜和放光光譜的比較。

首先先討論 P3HT 奈米線的吸收光譜和螢光放光光譜(Photoluminescence, PL)，UV-VIS 吸收光譜如圖四-4，三個 peak 為 521nm、558nm 與 606nm，前兩個 band 為 π - π^* transition，606nm 是因為 inter-chain interaction 所造成的^[40]。

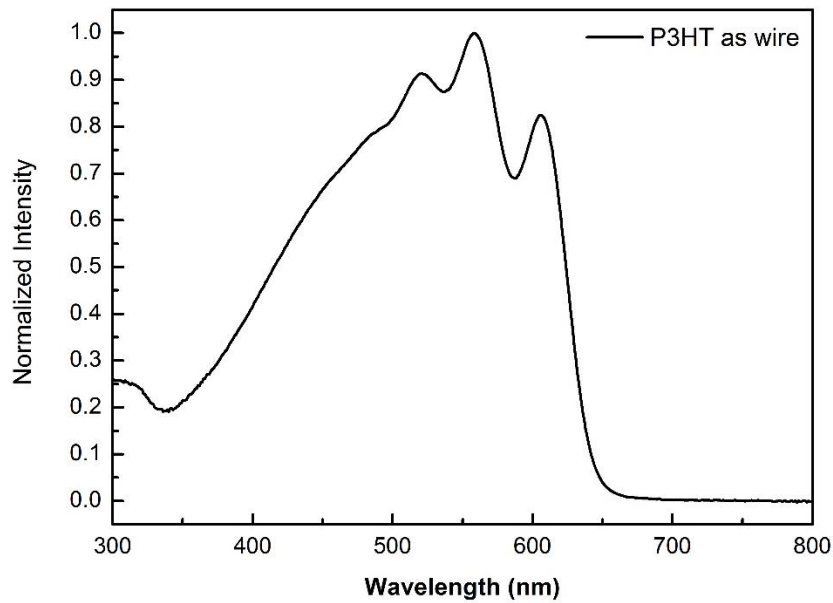


圖 四-4 P3HT 奈米線的 UV-VIS 吸收光譜

為了得到 P3HT 奈米線的 electronic states，使用 532nm 雷射光去激發分子，PL 激發光譜如圖四-5，在 600-700 之間有兩個 peak，640nm、695nm，為了確認這兩個 peak 是否是放光時掉在不同振動能階，或是激發到不同的能階，而進行掃激發光譜如圖四-6，將放光設定在 579nm 和 622nm，測量其激發光譜，而兩個激發光譜是相同的，代表其激發至不同的能階態，但因為 Kasha rule，先 non-radiative 形式將能量放出，先降至 $S_1(V=0)$ ，再降至 S_0 不同的振動能階。

位在 640nm 的 peak 為 pure electronic transition，直接降基態，而在 695nm 的 peak 則放光降至第一振動態(first vibronic band)。PL 放光在較高的波長區域代表 P3HT 在球晶的內部有片晶的結構。而關於能隙(band gap)部分約在 646nm，換算 eV 能量約為 1.92eV。表四-1 統整 P3HT 奈米線的 UV-VIS 吸收光譜與 PL 放光光譜的 data。

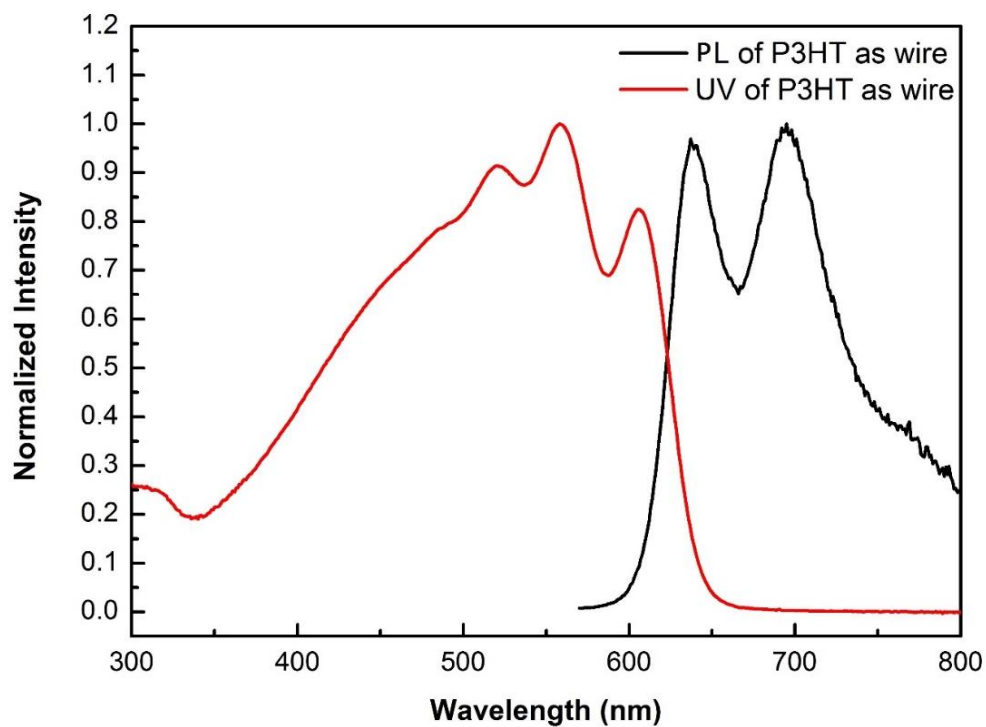


圖 四-5 奈米線 UV-VIS 吸收光譜與 PL 放光光譜

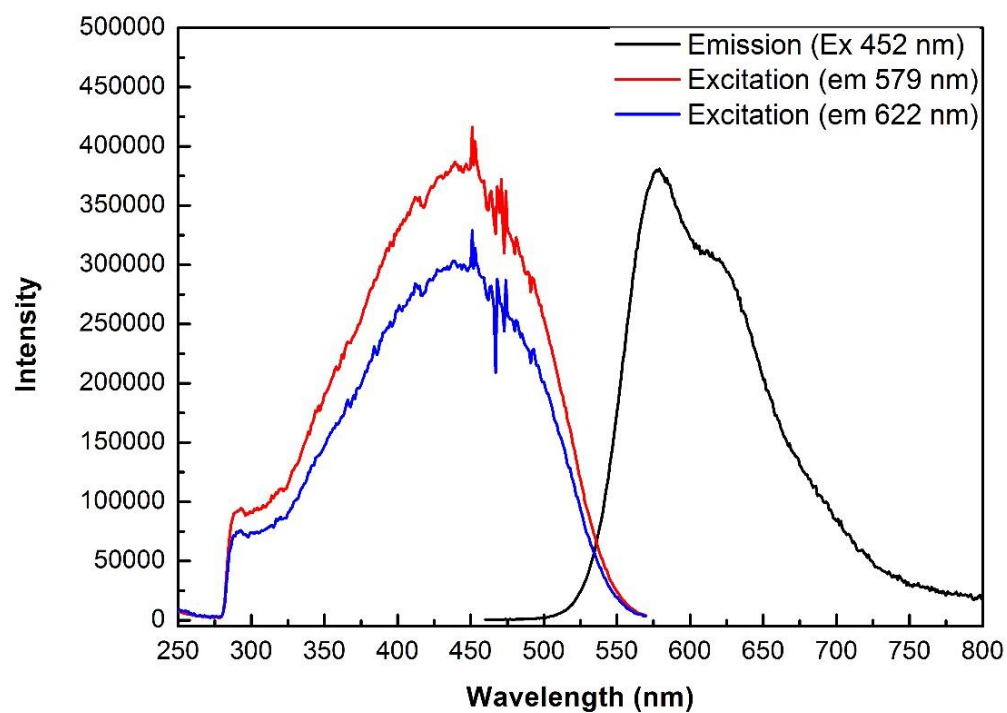


圖 四-6 P3HT 奈米線的激發光譜

表 四-1 P3HT 奈米線的吸收與放光光譜

	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{pl}}(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$
P3HT nanowire	521,558,606	646	640,695	1.92

接下來將 P3HT bulk (in CHCl_3)、film 和 nanowire 的 UV 吸收光譜做比較，P3HT (in CHCl_3)濃度為 0.1wt%，而 Film 是將原本的 0.1wt% P3HT 濃縮至 10-20mg/ml 之間，分成三片來選擇最適濃度與轉速，如下表四-2 與圖四-7，因為左邊這片太黑，右邊這片上面有 crack 痕跡，因此選擇中間這片來做測量。

表 四-2 Film 濃度與轉速

	濃度	轉速
左	20 mg/ml in CHCl_3	500 rpm 5 s, then 1000 rpm 10 s
中	10 mg/ml in CHCl_3	500 rpm 5 s, then 1000 rpm 10 s
右	10 mg/ml in CHCl_3	1500 rpm 5 s, then 2500 rpm 10 s

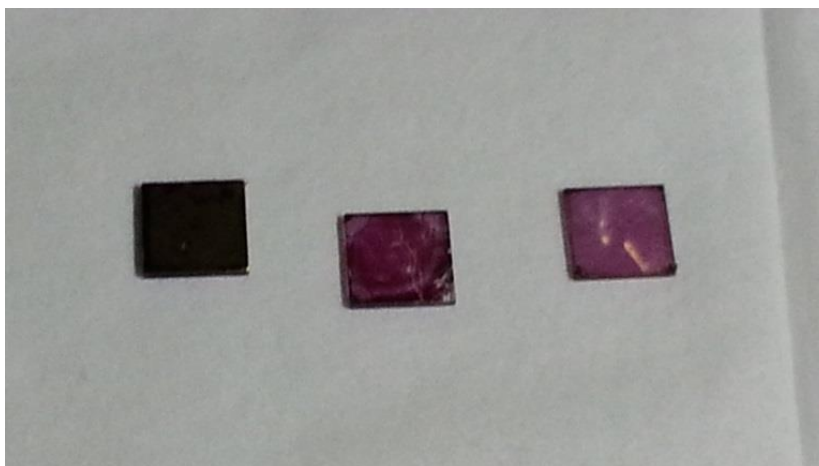


圖 四-7 Film 的塗佈情形

從圖四-8 可以看出，從 P3HT in CHCl_3 、film 到 wire 有紅位移的趨勢，因為 wire 可以 conjugation length 較長，homo 和 lomo 之間間隔較小，band gap 會下降，且分子排

列整齊度也會多少影響，P3HT(in CHCl_3)因為是 solution，所以是 free 狀態，而 film 相較於 solution 是有堆疊與排列的，而 wire 和 film 比較，薄膜的 annealing 時間只有短短的 10 分鐘，而 wire 卻是有 48 小時來做自組裝，且薄膜以旋轉塗布之後必為非晶型 (Amorphous)，只能形成部分規則(semicrystalline)及部分非晶型。

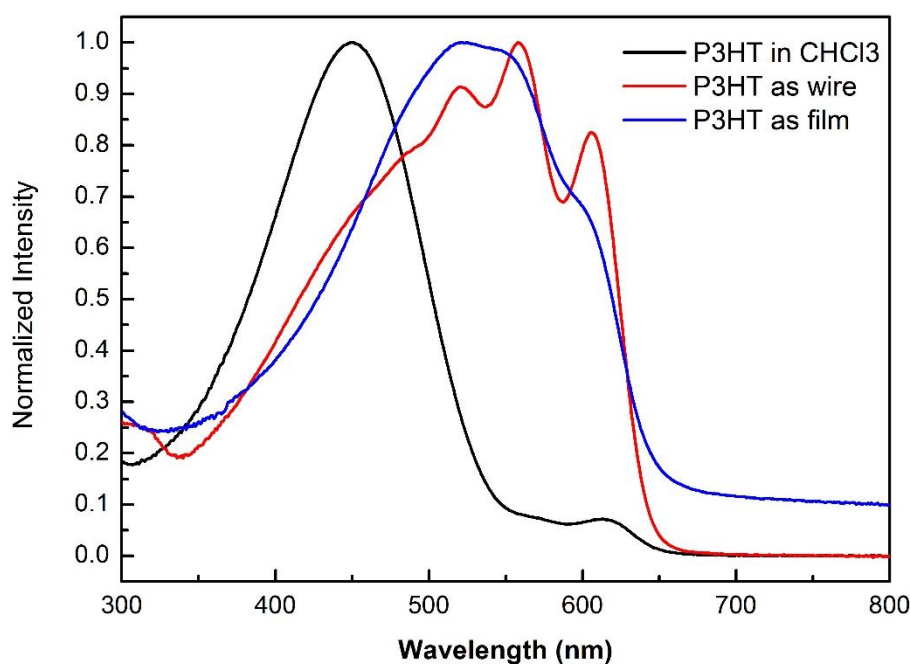


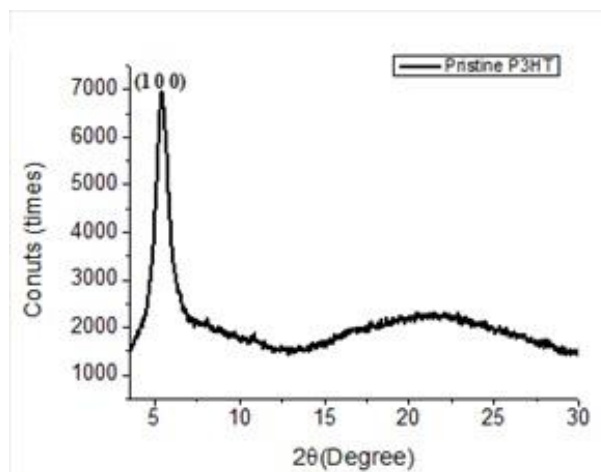
圖 四-8 P3HT 不同型態的 UV-VIS 吸收光譜

4.1.3 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction meter, XRD)

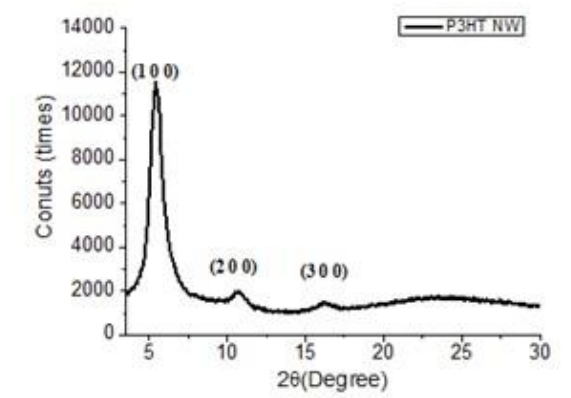
下圖四-9 和圖四-10 為原始 P3HT 和 P3HT 奈米線的 XRD 圖，可以發現兩者在 $2\theta = 5^\circ$ 時都有明顯的特徵峰，但 P3HT 奈米線在 $2\theta = 10.76^\circ$ 與 16.11° 也有明顯的特徵峰，此三個特徵峰分別代表高分子側鏈也就是(1 0 0)、(2 0 0) 與(3 0 0)面^{[41][42]}，經過換算證明 P3HT 奈米線內側鏈烷基為層狀排列。而高分子主鏈(0 1 0)面則位於 23° ，此位置與側鏈烷基的非結晶部分重疊(約 $20\text{-}30^\circ$)，訊號弱不明顯，原始的 P3HT 和奈米線都無(0 1 0)面的訊號。

從圖中可以看出 P3HT 奈米線的(1 0 0)訊號較原始的 P3HT 強，且多了(2 0 0)與(3 0 0)的訊號，因此我們可以 P3HT 奈米線在側鏈烷基的排列要比原始 P3HT 在側鏈烷基的

排列更規則。



圖表 四-9 原始 P3HT 的 XRD 量測圖



圖表 四-10 P3HT 奈米線的 XRD 量測圖

4.1.4 奈米線的穩定度測量之實驗

為了進一步的確認 P3HT 奈米線的穩定度，分別測量奈米線跨上去後的第一到六天的電阻，測量完後放置大氣中，測量時在抽真空，如果六天的電阻都相似的，且在一個 error range 裡的話，代表其奈米線具有相當的穩定度。

而表四-3 為六天內 P3HT 奈米線的電阻，六天內的電阻值平均值為 3.33×10^7 ，其值都在誤差 $\pm 5\%$ 以內，代表其奈米線具有相當的穩定度，因為此高分子是頭對尾的結構(如圖四-11)，烷基具有相同的方向性，分子間的立體障礙小、整齊度高與結晶性好，因此奈米線的穩定性較高，唯有在高溫下(大於 150°C)才有可能 alkyl chain 有可能斷裂，但一般情況下 P3HT 奈米線穩定度很好，不易與外界反應。

表 四-3 六天內電阻值一覽表

Day	電阻(ohm)
1 st day	3.33×10^7
2 nd day	3.33×10^7
3 th day	3.32×10^7
4 th day	3.28×10^7
5 th day	3.42×10^7
6 th day	3.32×10^7

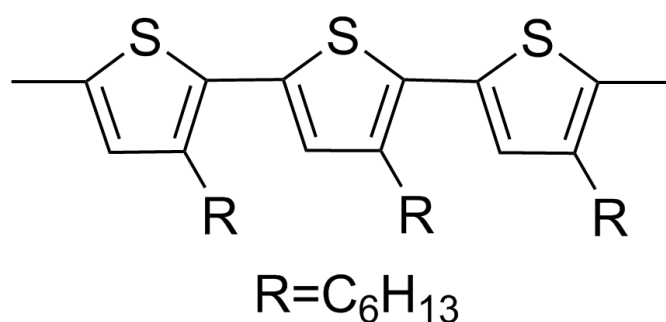


圖 四-11 P3HT 的 head to tail 結構

4.2 單根奈米線熱導率量測部分(Thermal conductivity)

4.2.1 技術與量測結果

此節將接續 3.2.8 小節，敘述量測後的物理推導，待測物熱導率的元件有兩端 heating 端與 sink 端，中間跨線部分為懸空的，heating 端提供四點點探電性量測電阻之用，其是 heating membrane 且同時為 sensing membrane。一個穩定的 DC 直流電通過 heating 端，其會有一個焦耳熱產生 $Q_h = I^2 R_h = IV$ ， R_h 為加熱薄膜上電阻式溫度計 (resistance thermometer-RT) 之電阻值，下圖四-1 為 nanofilm 的電阻值和溫度的關係圖，

使 chamber 從 300K(室溫)升至約 375K(約 100°C)，測量在不同溫度下的電阻，電阻值約為 0.002437 (K⁻¹)。

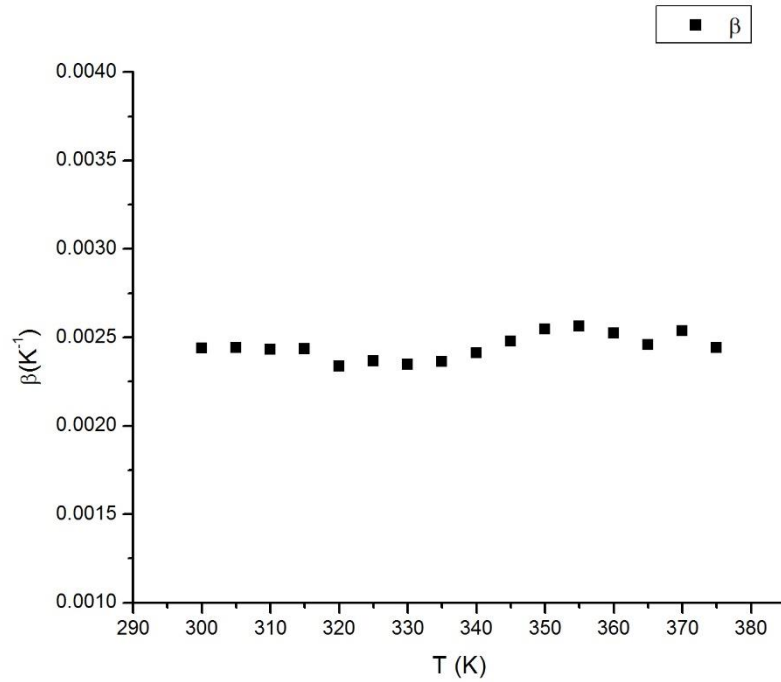


圖 四-12 電阻值與溫度關係圖

取得 nanofilm 的熱導率 $\lambda_h = \frac{l_h^2 q_v}{12\Delta T_v}$ ，以一個穩定的 DC 直流電通過 Au nanofilm 的 heating 端，其會有一個焦耳熱產生 $Q_h = I^2 R_h = IV$ ，heating 端在輸入不同電流下（等同於不同熱量），會在這一端有不同的溫度上升值，然而另一端 sink 為一很大熱容體，基本上熱導過去，溫度不造成 sink 升溫，為一室溫值， ΔT 為在輸入不同 I 下，所量測出的溫度與未輸入不同 I 時的溫度(也就是室溫)。熱導率的定義即為在此溫度差下，可以傳遞這麼多的熱量，而得到溫度差和熱量的線性斜率，而將其斜率代入 nanofilm 熱導率公式 $\lambda_h = \frac{l_h^2 q_v}{12\Delta T_v}$ 。

得知 nanofilm 的熱導率後，進行 P3HT 奈米線之熱導率測量，Heating 端輸入不同的電流（等同於輸入不同熱量），而在此端會有不同的溫度上升值，然而 sink 為一很大熱容體，基本上熱導過去，溫度不造成 sink 升溫，所以可假設其為室溫值(可看成未輸入 I 時 heat 端的溫度)，因此取其斜率偕同 nanofilm 熱導率代入公式(22)，如下圖四-2，即

可以得到 P3HT 奈米線熱導率 0.0552 W/mK。

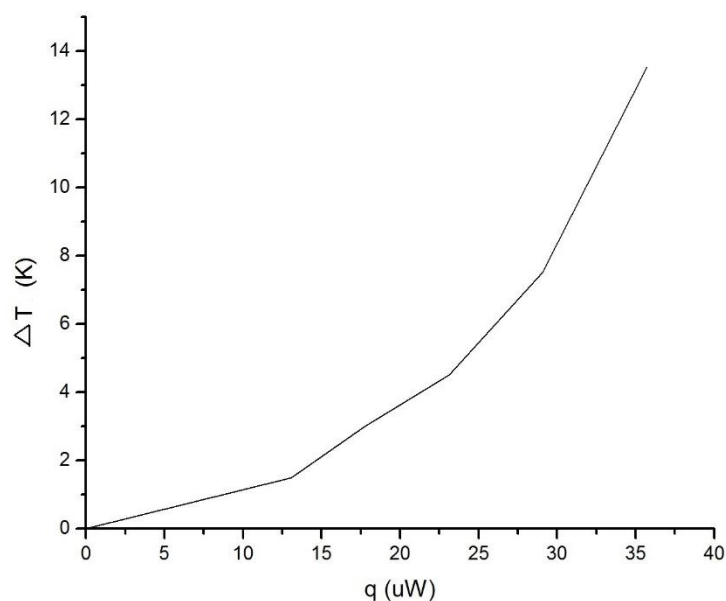


圖 四-13 Nanowire 的 ΔT 和 q 的關係圖

4.2.2 P3HT Film 和 Nanowire 熱導率之比較

根據文獻^[44]，作者 John C. Duada et al.證明在低熱導率的 condition 下，熱導率不受膜厚所影響，從圖四-14 可得到 P3HT Film 熱導率約在 0.2(W/mK)上下，相較於我們使用 T-type sensor 所測量出的 P3HT 奈米線熱導率 0.0552 W/mK，熱導率 Film 約是了 wire 的 4 倍，接下來將探究奈米材料的熱導率較低之原因。

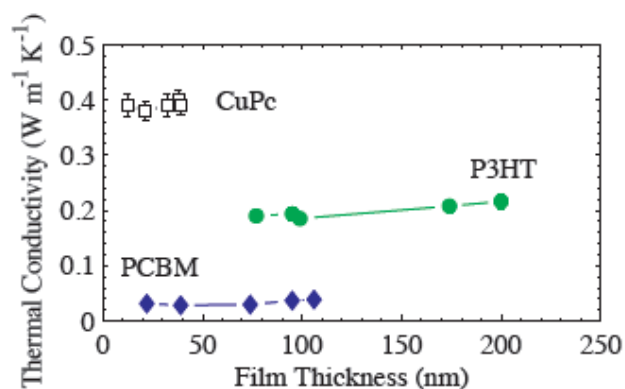


圖 四-14 P3HT Film 熱導率與膜厚圖^[44]

奈米材料的熱特性會常有異於塊材的表現，此部分將探討 1D 奈米結構的聲子 (phonon)傳遞，一為因為低頻率聲子其波長遠大於奈米線長度，無法通過奈米材料，這部分消失的 phonon 傳遞，使的熱導明顯下降，二是增加的 phonon boundary scattering(邊界散射)，三則是 phonon 波散關係式(dispersion relation)，文獻探討^[25]中，當 Si nanowire 直徑小於 20nm 時，會因為 phonon 的侷限效應(confinement) 使 phonon 的 dispersion relation 被修正，而造成 wire 的 phonon group 速度明顯的比 bulk 的 phonon 速度值還小，造成 wire 熱導值較低，以上三點為奈米材料熱導率較低的主要因素，我們的實驗也應證了 P3HT 奈米線的熱導率確實是比 P3HT Film 還低。

4.3 電導的量測部分 — Film 和 nanowire(NW)比較

4.1.4 章的表四-3 得到六天電阻值去做平均，單根 P3HT 奈米線測量出之電阻為 $3.33 \times 10^7 \text{ ohm}$ ，電導度為電阻之倒數 $= 3.03 \times 10^{-8} (1/\text{ohm})$ 。

P3HT Film 的電阻值為 $1.14 \times 10^9 \text{ (ohm)}$ ，P3HT 奈米線的電阻值為 $3.33 \times 10^7 \text{ (ohm)}$ ，P3HT 奈米線的電阻值比 Film 的電阻值約小兩個 order，探討原因為 P3HT 為導電高分子，導電高分子中得 π 電子可藉由共振而較能自由移動，因而具有導電能力^[43]，P3HT 奈米線製程擁有 48 小時的自組裝時間，排列得較好，結晶性較好，使得 $\pi - \pi$ bonding 堆疊叫好，使導電能力上升，相對的電阻值小。

表 四-4 P3HT Film 和 NW 電阻比較

	電阻(ohm)
P3HT Film	1.14×10^9
P3HT NW	3.33×10^7

第五章 結論

5.1 實驗部分

透過半導體技術，我們成功製作好懸空之量測熱導率之「T-type」元件，由加熱薄膜上溫度的變化對導入焦耳熱瓦數之關係，我們可推出單根 P3HT 奈米線熱導率為 0.0552 (W/mK)，相較於單根 Sb_2Se_3 奈米線的熱導率 0.0172(W/mK)，P3HT 奈米線的熱導率大於其約五倍，這是因為 P3HT 奈米線的電導度大於 Sb_2Se_3 奈米線的電導率約一個二個次方數，電導率好也會致熱導率上升，因此我們測量到的單根 P3HT 奈米線熱導率其為合理值。

一維的熱導率小於 bulk 的原因有三，低頻聲子波長大於奈米材料而無法有效通過、phonon boundary scattering 使的 phonon 較難傳遞以及一維 phonon 的速度值較小，文獻探討得 P3HT 薄膜的熱導率約在 0.2-0.3(W/mK)之間，我們量測出的熱導率值約 0.0552 (W/mK)，兩者比較 wire 熱導率約小一個次方數的範圍。

5.2 未來展望

本篇論文研究的材料為 P3HT 奈米線，現階段探討其熱導性質，在下個階段可探討 P3HT 奈米線的 Seebeck coefficient，以得到完整的熱電性質而取得 ZT 熱電優值。

太陽供給地球熱能與光，熱能可為一大能源，但較為少使用而散失。目前 P3HT 此材料主要是作為太陽能電池的主動層，也許未來可利用 P3HT 的熱電性質來結合現今的太陽能電池，可同時轉換光能與熱能而產生電。

參考文獻

- [1] “Thermoelectric Materials: Principles, structure, properties, and applications”, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp.1-11, 2002
- [2] D. W. Rowe, “CRC Handbook of Thermoelectric”, CRC Press: New York, 1995
- [3] Jihui Yang; Thierry Caillat, “Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation”, MRS BULLETIN, Volume 31, 2006
- [4] Terry M. Tritt; M.A. Subramanian, “ Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View, MRS BULLETIN, Volume 31, 2006
- [5] 陳尚謙, 「準單晶碲化鉍奈米線和薄膜的熱電性質研究」, 碩士論文, 國立政治大學, 2011
- [6] Lihong Shi; Donglai Yao; Gang Zhang and Baowen Li, “Size dependent thermoelectric properties of silicon nanowires”, Appl. Phys. Lett., 95, 2009
- [7] Dong Wang; Wen Shi; Jianming Chen; Jinyang Xi and Zhigang Shuai, “Modeling thermoelectric transport in organic materials”, Phys. Chem. Phys., 14, pp16505-16520, 2012
- [8] D. Li YW, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar. Appl phys Lett, 83 (2934), 2004
- [9] M. S. Dresselhaus¹; G. Chen¹; M. Y. Tang¹; R. G. Yang¹; H. Lee¹; D. Z. Wang²; Z. F. Ren²; J.-P. Fleurial³ and P. Gogna³, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials”, Advanced Materials, 19, (8), pp 1043–1053, 2007
- [10] Tian An Chen ; Xiaoming Wu; Reuben Rieke; ”Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkythiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties ”, J. Am Chem. Soc., 117(1), pp233-244, 1995
- [11] Roncali, J., “Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications”, Chemical Reviews, 92, (4), pp.711-738, 1992
- [12] Salleo, A., “Charge transport in polymeric transistors”, Materials Today, 10, (3), pp.38-

- [13] Chen, J. T.; Hsu, C. S. Polymer Chemistry, 2, (12), pp.2707-2722, 2011
- [14] Adachi, T.; Brazard, J.; Ono, R. J.; Hanson, B.; Traub, M. C.; Wu, Z.-Q.; Li, Z.; Bolinger, J. C.; Ganesan, V.; Bielawski, C. W.; Vanden Bout, D. A.; Barbara, P. F, J. Phys. Chem. Lett., 2, (12), pp.1400-1404, 2011
- [15] Kiriya, N.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Schneider, M.; Kiriya, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; Stamm, M. Nano letters, 3, (6), pp.707-712, 2003 Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 31, (6), pp.735-742, 1993
- [16] Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaenssens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. Journal of aterials Chemistry, 19, (30), 2009
- [17] Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Advanced Functional Materials, 17, (8), pp.1377-1384, 2007
- [18] 傅傳閔, 「以晶鬚法製備聚三己基噻吩奈米線並探討退火處理對其特性之影響」, 國立交通大學, 民國 102 年 7 月
- [19] L.R. Harrott, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, pp.595-599, 1999.
- [20] 馬力得, 「徘徊十字路口 微影技術面臨發展鴻溝」, 電子工程專輯, 2010 年 5 月 10 日
- [21] 王敬堯, 「單一奈米鑽石之光學特性研究」, 國立東華大學, 碩士論文, 2007
- [22] Michael Quirk; Julian Serda, 半導體製程技術 Semiconductor Manufacturing Technology, 台灣培生教育出版股份有限公司, 2004
- [23] The Semiconductor International Manufacturing Process, Glossary of Semiconductor

Terms, Fullman Company, 1998

- [24] 陳弘仁,「微機電系統的市場發展現況及未來趨勢」, 奈米通訊, 19 卷 No.3
- [25] Deyu Li; Yiying Wu; Philip Kin; Li Shi; Peidong Yang; Arun Majumdar, “Thermal Transport in Individual Nanowires and Nanotubes”, Applied Physics Letter, Vol 83, 14, pp.2934-2936, 2003
- [26] Shi L. “Mesoscopic Thermophysical Measurements of Microstructures and Carbon Nanotubes”, University of California, PhD thesis, 2001
- [27] 柯廷育,「介觀下熱物理之單根高電阻三碲化二銻奈米線之量測方法與探討」, 國立交通大學, 博士論文, 民國 103 年 11 月
- [28] Xing Zhang; Huaqing Xie; Motoo Fujii; Koji Takahashi; Tatsuya Ikuta; Hiroki Ago; Hidekazu Abe; Tetsuo Shimizu, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, pp.3879-3883, 2006
- [29] Ming He; Jing Ge; Zhiquan Lin; Xuhui Feng; Xinwei Wang; Hongbin Lu; Yuliang Yang and Feng Qiu, “Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface”, Energy & Environmental Science, 5, 8351, 2012
- [30] Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Advanced Functional Materials, 17, (8), pp.1377-1384, 2007
- [31] Yamamoto, K.; Akita, S.; Nakayama, Y, J Appl Phys. (Jpn), 35, 917, 1996
- [32] Bechlofer, J. ; Wilson, S., American Journal of Physics, 70(4), 393, 2002
- [33] Baur CB; A. Koel; B. E, Madhukar; A., Montoya; N. Ramachandran; T. R., Requicha, A. A. G, Resch,R.; Will P, Nanotechnology, 9(360), 1998
- [34] 粘正勳, 邱聞鋒, 「介電泳動—承先啟後的奈米操縱術」, 物理雙月刊, 二十三卷六期, 2004 年 6 月
- [35] Motoo Fujii; Xing Zhang; Huaqing Xie; Hiroki Ago; Koji Takahashi; Tatsuya Ikuta;

- Hidekazu Abe; Tetsuo Shimizu, “Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube”, Physical Review Letters, 065502, 2005
- [36] P. Kim; L. Shi; A. Majumdar; P.L. McEuen, Phys. Rev. Lett. 87, 215502, 2001
- [37] Schäfer, F.P, “Dye Lasers”, Principles of dye laser operation, in Topics in Applied Physics, vol.1, pp.1-83, 1973
- [38] 洪國川, 「共焦拉曼與螢光顯微鏡之發展及其在材料診斷上之應用」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 99 年 6 月
- [39] Junku Li; Qunqing Li; Yuan Zou, Qingkai Qian; Yuanhao Jin; Guanhong Li; Kaili Jiang and Shoushan Fan, “The Dependence of Graphene Raman D-band on Carrier Density”, Nano Lett., 13 (12), pp. 6170–6175, 2013
- [40] David E. Motaug; Gerald F. Malgas; Christopher J. Arendse; Sipho. E Mavundla and D. Knoesen, “Structural and photo-physical properties of spin-coated poly (3-hexylthiophene) thin films”, Materials Chemistry and Physics, Volume 116, Issue 1, pp. 279–283, 15 July 2009
- [41] Aryal, M.; Trivedi, K.; Hu, W. ACS Nano, 3, (10), 3085-3090, 2009
- [42] Yonemura, H.; Yuno, K.; Yamamoto, Y.; Yamada, S.; Fujiwara, Y.; Tanimoto, Y. Synthetic Metals, 159, (9-10), pp.955-960, 2009
- [43] 蘇明德, 「能導電的高分子」, 科學發展, 452 期, 2010 年 8 月
- [44] John C. Duada; Patrick E. Hopkins; Yang Shen, Mool C. Gupta, “Exceptionally Low Thermal Conductivities of Semiconducting Polymers and Fullerene Derivatives”, Phys. Rev. Lett., 110, (1), 2013